

tristearina, la tripalmitina y la trioleina, comienza un movimiento molecular que queda terminado por el agua á la temperatura de 172 grados. *Pelouze* habia observado que jabon calcáreo (que se obtenia precipitando una solución acuosa de cloruro de calcio con una solución acuosa de jabon del comercio), introducido en un digestor con su peso de agua y aceite de olivas, saponificaba este aceite á la temperatura de 155 á 165 grados, poniendo en libertad glicerina. De tales experimentos y otros análogos cree poder deducir que en el procedimiento de *Milly* la reacción se efectúa en varios períodos: ante todo se forma un jabon básico ó neutro, que enseguida se convierte en jabon ácido. Pero si consideramos que *Milly* al operar la saponificación con 2 por ciento de cal, emplea una temperatura de 182 grados (correspondiente á una presión de 10 atmósferas), y que además *Wright* y *Fouché* descompusieron casi por completo la grasa con el agua sola á la misma temperatura, y que, en fin, *Clöez* vió producirse á 200 grados la saponificación completa de la grasa con el agua sola, parece que lo más sencillo es admitir en el caso presente que el agua es el único elemento descomponente, y que la presencia de 2 ó 3 por ciento de cal fomenta y simplifica la saponificación, destruyendo la afinidad que obra en sentido opuesto, afinidad que, según los experimentos de *Berthelot*, se manifiesta cuando ácidos grasos y glicerina están en contacto, y cuando se tiende á reunirlos para reconstruir el cuerpo graso neutro que existía primitivamente. Aun se obtiene mejor ese resultado con una corta cantidad de álcali cáustico.

No hablaremos aquí de inútiles tentativas y ensayos que se han puesto en práctica, á más de las que hemos espresado.

El vaso ó autoclave en el que efectúa *Milly* la saponificación, consiste en una caldera vertical cerrada y cilíndrica de cobre, terminada por arriba y por abajo con cas-

quetes esféricos y ofreciendo 15 milímetros de espesor, 1 metro de diámetro interno y una altura de 5 metros. Esa caldera está provista de una válvula de seguridad sujeta á lo alto de un agujero de hombre colocado cerca de la cúspide, y de un manómetro; estando además armada, en su parte superior, de 3 tubos: el primero para cargar las materias grasas y la cal; el segundo para vaciar el aparato, y el tercero para introducir el vapor; los dos últimos tubos bajan hasta el fondo del autoclave; el tubo de vapor se divide en su parte esterna en dos brazos provistos cada uno de una espita, y el uno de los cuales comunica con un generador de baja presión y el otro con un generador de presión elevada. Para poner ese aparato en actividad se introducen por el tubo de carga 2.000 kilogramos de materias grasas fundidas y 1.000 litros de agua que contengan 60 kilogramos de cal pura; se agrega vapor á baja presión, hasta que el manómetro indique una presión interna de 4 atmósferas; después de lo cual se introduce vapor á presión elevada, de manera que se obtenga en el autoclave una presión de 8 atmósferas (=una temperatura de 172°), que se mantiene así por espacio de 6 horas. Mientras dura la operación, que es de 8 á 10 horas, se deja escapar constantemente por la válvula una ligera corriente de vapor, para mantener la actividad del chapuceo indispensable para la agitación de la masa. Terminada la saponificación cesa la introducción del vapor, y cuando la temperatura ha bajado á unos 130 grados, se evacua el contenido de la caldera. A este efecto se abre el grifo de 3 vías de que está armado el tubo de evacuación; y bajo la influencia de la presión que existe todavía en el aparato, el agua glicerosa y el jabon calcáreo se espelen sucesivamente y van á parar á recipientes separados, el último á un cubo forrado de plomo, donde debe efectuarse la descomposición por medio del ácido sulfúrico. El procedi-

miento de *Milly* se usa en las grandes fábricas de bujías esteáricas de Viena. (1)

Con el aparato que acabamos de describir, la saponificación de las grasas es á menudo incompleta, máxime en los autoclaves de grandes dimensiones, donde la agitación producida por el vapor es insuficiente para obtener una mezcla íntima entre las materias grasas, el agua y la cal. Por eso el aparato vertical de *Milly* no se emplea ya en Francia más que en algunos talleres, y en la actualidad está reemplazado en gran número de fábricas que los dispositivos de agitación mecánica recién inventados por *L. Droux*, y en los que la operación va conducida poco más ó menos como en el autoclave de *Milly*.

L. Droux dió primero á sus aparatos la forma de cilindros horizontales, pero habiendo observado que estos últimos acababan por encorvarse bajo la influencia de altas presiones, adoptó la forma esférica que en la actualidad construye exclusivamente.

El aparato cilíndrico (fig. 3, ALUMBRADOS), treinta y dos de los cuales funcionan en diferentes fábricas, consiste en un cilindro horizontal A de cobre roseta, midiendo generalmente 8 metros de largo por 1'05 á 1'10 de diámetro, y terminando á uno y otro extremo por un casquete esférico. Este cilindro está provisto, por dentro, de un árbol de cobre, al que están adaptados ocho agitadores del propio metal: uno de los extremos del árbol se halla en el interior del cilindro y está provisto de una hoja doble en forma de hélice que contribuye también á la agitación del líquido; el otro extremo está fuera y lleva una polea P, por medio de la cual el agitador recibe una velocidad de rotación de 30 vueltas por minuto. El cilindro está pro-

(1) En su gran fábrica de Liesing *Sarg* saponifica con un 3 por ciento de cal y bajo la presión de 10 atmósferas, obteniendo así 95 por ciento de ácidos grasos y 30 por ciento de agua glicerosa á 5 ó 6 grados Baumé. Los ácidos grasos prensados en frío y en caliente dan 25 por ciento de ácido esteárico y 35 por ciento de ácidos grasos, que se vuelven á prensar con los ácidos brutos, de suerte que en definitiva el producto se eleva á 45 por ciento de ácido esteárico y á 50 por ciento de ácido oleico. El agua glicerosa se evapora y destila varias veces, lo cual suministra 5 á 6 por ciento de glicerina.

visto además: 1.º, en su parte interior, de un agujero de hombre B, al nivel del cual se halla un tubo con grifo para establecer la comunicación con un manómetro registrador; de un grifo C para la introducción de la materia grasa y de la lechada de cal; de otro grifo D para el escape del aire en el momento de la carga, y por último, de una válvula de seguridad S; 2.º, en su parte inferior, de dos inyectores V y V' para la entrada del vapor suministrado por el generador H, y de un tubo T para la evacuación de la materia saponificada; y finalmente, 3.º, á uno de sus extremos, de dos grifos para sacar muestras (los cuales no se ven en la figura) que permiten extraer la materia que se está obrando, sin tener proyección.

El aparato esférico (fig. 4, ALUMBRADOS) consiste en una esfera de cobre roseta provista interiormente de un agitador compuesto de dos hojas de cobre en hélice y adaptadas al árbol horizontal N, que recibe el movimiento por conducto de la polea I. Como el aparato cilíndrico, la esfera está provista de un tubo de carga A, de un agujero de hombre B, de una espita C para la evacuación del aire y de los vapores, de un manómetro E que comunica por el tubo D con el interior del aparato, de un grifo de tomar muestras R, y por último, en su parte inferior, de dos tubos, uno de los cuales sirve para la entrada del vapor y el otro para la evacuación de la materia saponificada. Una esfera para saponificar de una sola vez 2.500 kilogramos de materias grasas, tiene un diámetro de 2'30 metros y una capacidad de 9'400 metros cúbicos.

Los aparatos de *L. Droux* producen, conforme se ha dicho, la saponificación completa de las materias grasas, por efecto de la agitación continua á que están sometidas; amen de que exigen una cantidad de combustible mucho menor; y como las materias tienen al principio una temperatura menos elevada, son menos atacados, lo cual importa

mucho cuando el ácido oleico está destinado á la fabricacion de los jabones.

El procedimiento de saponificacion con 3 por ciento de cal da en promedio como producto 50 por ciento de ácido esteárico, 44 por ciento de ácido oleico y 8 por ciento de glicerina á 28 grados.

4. CRISTALIZACION DE LOS ÁCIDOS GRASOS.

Los ácidos grasos que se obtienen por uno cualquiera de los tres métodos que acabamos de describir, se mantienen por espacio de 15 á 20 horas derretidos, con el fin de dar al agua la facilidad de separarse completamente; se dejan enseguida *solidificar* ó *crystalizar*, luego se esprimen con una fuerte presion hidráulica, primero en frío, y despues en caliente la parte que no se ha consolidado y que esencialmente se compone de ácido oleico. La solidificacion de los panes se efectúa en cápsulas ó moldes de hoja de lata, que como los moldes de chocolate, son más anchos de arriba que de abajo; y pueden contener unos cinco kilogramos de ácidos grasos. En ciertas fábricas se emplean actualmente moldes de palastro esmaltado ó de cobre estañado. Con el fin de operar el moldeo de los ácidos grasos lo más rápidamente posible, se disponen los moldes en estantes y de manera que el líquido, al llegar por un reguero colocado en la parte superior de la estantería, vaya á llenar los moldes del estante superior y caiga enseguida naturalmente en los que están debajo. La figura 5 (ALUMBRADOS) representa el dispositivo que acaba de describirse y tal como lo construyó P. Morane, de Paris. Los ácidos grasos se dejan reposar en los moldes, á fin de que hagan una cristalización lenta, para la cual se necesita en invierno 12 horas y en verano 24. Cuanto más lenta es la cristalización y más perfecta la forma de los cristales, tanto más fáciles de separar por completo y por presion son las partes líquidas.

Como la solidificación de la masa con-

tenida en los moldes es completa, se procede á la *separacion de los ácidos grasos líquidos*. Y esto es lo que se hace por medio de dos *presiones* sucesivas, la primera en frío y la segunda en caliente. Para efectuar la *presion en frío*, se invierten los moldes sobre telas de lana cruzadas muy fuertes y resistentes, á las cuales se da el nombre *malhilos*; se envuelven en esos tejidos los panes ácidos grasos de color pardo-amarillo, se disponen en el plato de una prensa hidráulica ordinaria los sacos de ese modo formados, separándolos con planchas de hierro (figura 6, ALUMBRADOS) y se someten á una presion de 200,000 kilogramos. El ácido oleico que se escurre, cae en unos embudos que hay bajo el plato de la prensa, y va á parar á unos recipientes. Este ácido se emplea en la fabricacion de los jabones y en el engrase de la lana, y mezclado con arcilla constituye bajo el nombre de *éter oleico* un magnífico *aceite para el cuero*, al cual da una gran suavidad. Como el ácido oleico contiene en disolucion, máxime en verano, grandes cantidades de ácido esteárico, se reduce este ácido con un enfrio artificial hasta la temperatura de $+8$ á $+10^{\circ}$, y la masa solidificada envuelta en un tejido de lana, se somete á la accion de una prensa que espulsa el ácido oleico y retiene el ácido esteárico. Cuando la prensa hidráulica vertical no da más ácido oleico, se procede á la *presion en caliente*, á cuyo fin suelen usarse prensas hidráulicas horizontales, cuya construccion se ha modificado varias veces desde la fundacion de la industria de las bujías esteáricas. Primitivamente se componian de una artesa grande en la que se efectuaba la presion, de un cilindro compresor y de planchas de hierro colado llenas, que á cada operacion se sumergian en el agua hirviendo y que enseguida se colocaban entre los panes de ácidos grasos. Ese procedimiento exigía mucho trabajo. Más adelante se aplicó una doble pared al rededor de la artesa que contenia los

panes de ácidos grasos, y se calentaban haciendo llegar el vapor entre las dos paredes. En las prensas que actualmente se usan (fig. 7, ALUMBRADOS), las planchas de hierro nunca se sacan de la prensa; son huecas y se calientan por dentro, merced al vapor que les conducen tubos articulados hechos al efecto.

Los panes que salen de la prensa en frío se colocan, con el saco de lana que los contiene, en tejidos de clin designados con el nombre de *apretadores*, y luego se disponen en número de 25 á 30 entre las planchas de la prensa. Cuando se halla cargada ésta, se hace llegar al interior de las planchas el vapor para calentarlas hasta unos 70 grados; pónese entonces el émbolo en movimiento, y el líquido así espulsado, que es ácido oleico mezclado con ácido esteárico, se junta en una cubeta, de donde pasa á un recipiente, siendo enseguida entregado á la fabricacion general y mezclado al efecto con huevos ácidos grasos. La prensa horizontal ha de poder alcanzar hasta la presion de 500,000 kilogramos. Con la prensadura en frío se espulsa próximamente el 45 por ciento de ácido oleico del peso de los ácidos grasos; y el resto, ó sea el 10 por ciento poco más ó menos, se saca por medio del prensaje en caliente.

Las tortas de ácidos grasos sólidos, que se obtienen por la presion en caliente, se someten entonces á la *depuracion*. Al efecto se derriten al vapor con ácido sulfúrico muy diluido (á 3 grados Baumé) en un cubo forrado de plomo, y se repite esa operacion con agua pura hasta que todo el ácido sulfúrico esté eliminado. Enseguida se mantienen durante mucho tiempo en fusion, hasta que se haya separado toda el agua, y por último se vacian en moldes. El agua empleada para el lavado debe estar exenta de cal, y si no se tiene á disposicion más que agua calcárea, se elimina la cal precipitándola con el ácido oxálico ó el ácido esteárico.

Clarificanse á veces los ácidos grasos añadiéndoles, durante la última fusion en el agua, yemas de huevos batidas en espuma (2 huevos por 100 kilogramos de ácidos grasos), ó bien se vuelve á derretir el ácido esteárico en agua acidulada con ácido oxálico. El ácido graso así obtenido se vacia en moldes de hojalata para ser espedido en forma de panes aplanados á las fábricas de bujías, ó bien se convierte inmediatamente en bujías en la fábrica misma.

5. SAPONIFICACION CON EL ÁCIDO SULFÚRICO SEGUIDA DE DESTILACION. Ya en el año 1771 sabía Acharde, de Berlín, que las grasas sufren bajo la influencia del ácido sulfúrico una descomposicion análoga á la que les causan los álcalis; y esa circunstancia fué nuevamente mencionada en 1821 por Caventou, y en 1824 por Chevreul; mas no fué científicamente esplicada hasta el año 1836 por Fremy, que sometió á un estudio exacto la influencia del ácido sulfúrico concentrado sobre las grasas. La saponificacion sulfúrica no fué importante para la industria hasta que Dubraulfaut introdujo en 1836 la destilacion de los ácidos grasos. Ese método permite tratar materias grasas que, á causa de su naturaleza y de las impurezas que encierran, no pueden someterse á la saponificacion calcárea: tales son, el aceite de palma, el aceite de coco, la grasa de huesos, los desechos de mataderos y cocinas, los productos de la descomposicion por el ácido sulfúrico de las aguas jabonosas de las hilerías de lana y fábricas de paño (por más que los de esas últimas se empleen con más ventaja en la preparacion del *gas de lardo* ó en la fabricacion de los jabones, véase tomo 1, pag. 478), los residuos de la fabricacion del jabon, del refinado del aceite, del derretimiento del sebo, etc. Pero en todo caso conviene tratar separadamente cada especie de materia grasa, por variar con la índole de la sustancia el grado de acidificacion. Si como acabamos de ver, presenta

algunas ventajas la saponificación sulfúrica, también tiene ciertos inconvenientes, pues sus productos son de calidad más inferior, el ácido oleico se malogra fácilmente, y no es apto para la fabricación de los jabones duros de clase buena.

La saponificación sulfúrica se efectúa desde algún tiempo (1878) de la manera siguiente y se divide en tres fases:

- 1.º Tratamiento de las materias grasas con el ácido sulfúrico ó acidificación;
- 2.º Descomposición de los productos de la acidificación;
- 3.º Destilación de los ácidos grasos.

1.º *Tratamiento de las materias grasas con el ácido sulfúrico ó acidificación.* Se empieza por despojar la materia grasa de todas las impurezas que contiene, á cuyo objeto se derrite, luego se lava por espacio de una hora con vapor, en una pila de madera forrada de plomo, y con agua acidulada á 4 ó 5 grados de densidad; despues de un reposo de 2 ó 3 horas se saca la materia grasa, luego se lleva á un baque de derretimiento, hecho de madera forrada de plomo ó de cobre, y armado de un serpentín de vapor que ofrezca una superficie bastante grande. En este baque la materia se seca á fin de eliminarle toda el agua que contiene, agua que tendría el inconveniente de diluir el ácido empleado para la descomposición y hacer su acción mucho menos enérgica: la operación consiste más que en hacer llegar al serpentín una corriente de vapor á la temperatura de 120 á 140 grados, y dura 2 ó 3 horas. Se produce una ligera ebullición que va disminuyendo poco á poco hasta que la materia grasa alcanza la temperatura de 120 á 125 grados, y se facilita la desecación batiendo la masa con una pala ó con un agitador mecánico. Cuando se ha mantenido la temperatura á 125 grados por espacio de una hora, está completa la desecación. Los obreros tienen un medio práctico para conocer cuándo se ha llegado á ese punto; escu-

pen en la masa, y si ésta produce una crepitación debida á la saliva, significa que la materia grasa está secada. Seca y purificada ya la masa, se acidula, esto es, se somete á la acción del ácido sulfúrico.

Segun las fábricas, se usan para esa operación tres aparatos diferentes. Uno de ellos consiste en un cubo de hierro colado ó de madera forrado de plomo, en cuyo fondo hay un tubo de cobre ó de plomo, por el cual se hace pasar una corriente de vapor; ese cubo está provisto de un agitador formado de un disco horizontal de palastro taladrado de agujeros, que tiene próximamente la superficie del cubo, y está armado en su centro de un vástago vertical, en virtud del que se pone en movimiento de arriba abajo, á fin de mezclar la grasa con el ácido sulfúrico. En otros talleres el aparato de acidificar es igualmente un cubo de hierro colado ó de madera forrada de plomo, si bien que provisto en el fondo de dos serpentines, uno de los cuales es un serpentín ordinario que encierra vapor, y el otro está taladrado de aberturitas por las cuales se proyecta, por medio de una bomba impelente, aire comprimido que, desprendiéndose dentro de la masa líquida, la mantiene en agitación continua. Con esos dos aparatos difícilmente se obtiene una mezcla completa del ácido sulfúrico con la materia grasa, por cuya razón en gran número de fábricas han sido reemplazados con el acidificante de agitador helicoidal inventado por *L. Droux*. Este aparato se compone de un vaso semicilíndrico de hierro colado, coronado por una alza móvil, en la que está fijo un tubo que lleva al exterior los vapores producidos durante la reacción; un poco más arriba del eje del semicilindro hay un árbol horizontal, armado de hojas helicoidales que bajan casi hasta el fondo del vaso, y que recibe un movimiento de rotación suficiente para asegurar la mezcla completa de las materias; el vapor de calefacción se introduce por medio de cuatro tubos de juntas este-

riores dispuestos en el fondo del aparato, que en este punto está además provisto de un conducto de evacuación para la salida de las materias acidificadas. Finalmente, el ácido sulfúrico va conducido por un tubo de plomo colocado en la longitud del vaso, en el cual cae por 5 ó 6 aberturitas, y se distribuye con igualdad por toda la masa. Con ese dispositivo la operación es más rápida, y sobre todo, más regular.

Sea cual fuere el aparato que se emplee, la manera de operar la acidificación es casi siempre la misma. La materia grasa, secada á 120 ó 125 grados, no debe tener al llegar al aparato una temperatura superior de 110 á 113 grados. El ácido sulfúrico á 66 grados B. se emplea en la proporción de 5 á 8 por ciento, segun la índole de las grasas (8 para el sebo, 5 á 6 para el aceite de palma); se mide en una cubeta de plomo provista de un serpentín de vapor, para elevarlo á la temperatura de 80 á 100 ó 105 grados, segun los casos y la estación (se calienta menos en verano que en invierno). La masa de materia grasa puesta en movimiento para comunicarle una temperatura uniforme, que se puede regular á medida de la necesidad con la introducción de vapor en los serpentines, se eleva, segun las clases de grasa, á 105 ó 110 grados; luego se le introduce lentamente y en pequeños hilos el ácido sulfúrico, introducción que para un tratamiento de 1.500 kilogramos de materias grasas debe durar de $\frac{3}{4}$ de hora á una hora. Al contacto del ácido sulfúrico la masa exhala mucho ácido sulfuroso, formado por la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre una parte de la glicerina, así como á expensas de los cuerpos que alteran la pureza de la grasa. La grasa neutra se convierte en una mezcla de ácido sulfograso y de ácido sulfoglicérico; y á veces va acompañada de una elevación de temperatura la formación de dichos ácidos. La agitación y la temperatura deben mantenerse constantes

durante todo el tiempo en que se verifica la acidificación, que es de 2 ó 3 horas. La materia toma primero un matiz castaño, luego más y más negro; el desprendimiento de ácido sulfuroso aumenta durante la primera hora, despues permanece constante hasta el final de la operación. A las 2 horas de estar agitada la masa, se toman de ella muestras que se colocan en una plancha de vidrio (2 ó 3 gotas), á fin de observar con la lupa los progresos de la cristalización, y enseguida en una cápsula de porcelana que se enfria. Se hace cesar la operación solamente cuando la materia cristalizada presenta hojuelas blancuecinas, que no son otra cosa más que cristales de ácido esteárico enteramente formados. La muestra tomada en la cápsula debe tener un tinte negro gris (el negro castaño indica una acidificación incompleta) y presenta en su superficie, lo mismo que en su fractura, cristalizaciones muy determinadas de ácido esteárico.

2.º *Descomposición de los productos de la acidificación.* Cuando ha terminado la acidificación se procede á la descomposición de los ácidos sulfograsos. Al efecto se vierte la materia acidificada en un gran pilón de madera forrado de plomo. En este depósito, lleno de agua en $\frac{1}{3}$, hay tubos de vapor que elevan pronto la mezcla á la ebullición. La combinación del ácido sulfúrico con los ácidos grasos se descompone, y estos últimos flotan despues de adquirir una riqueza en hidrógeno y oxígeno mayor que la de los ácidos á expensas de los cuales se han formado, ó bien despues de separarse sin haber sufrido alteración. Enseguida se lavan los ácidos grasos varias veces en otro cubo con agua hirviendo, luego se trasiegan á un vaso en donde se dejan depositar á la temperatura de 60 á 80 grados, el agua y los cuerpos extraños; y despues de clarificarse así, se secan procediendo exactamente, como se ha dicho poco há (pág. 423), para la desecación de las materias grasas antes de su tratamiento