

## Tesis de Posgrado

# Encolado de hilado de rayon viscosa a base de emulsiones

Mazar Barnett, Jaime

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Mazar Barnett, Jaime. (1942). Encolado de hilado de rayon viscosa a base de emulsiones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0285\\_MazarBarnett.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0285_MazarBarnett.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Mazar Barnett, Jaime. "Encolado de hilado de rayon viscosa a base de emulsiones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0285\\_MazarBarnett.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0285_MazarBarnett.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

---

"Encolado de hilado de rayón viscosa"  
a base de emulsiones

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor en Química

*J. Mazar Barnett* >

JAIME MAZAR BARNETT  
1942

*Tesis: 285*

---

I N D I C E

I. INTRODUCCION	
El encolado en la industria textil, su aplicación, tipos, ventajas y desventajas .....	Pág. 1
II. PLAN DE TRABAJO	
Descripción de modificaciones a aplicar en los mé- todos actuales .....	Pág. 3
III. PARTE DESCRIPTIVA	
A) Descripción de la técnica de encolado .....	Pág. 3
B) Tipos de encolado .....	Pág. 4
C) Procedimientos de encolado .....	Pág. 6
D) Materiales de encolado .....	Pág. 11
E) Descripción de emulsiones .....	Pág. 24
IV. PARTE EXPERIMENTAL	
A) Material de experiencia .....	Pág. 37
B) Encolado por el método actual con disolventes .....	Pág. 37
C) Encolado por el método modificado con emulsio- nes:	
1°) Selección de ingredientes .....	Pág. 41
2°) Método de operación:	
a) Preparación de la emulsión .....	Pág. 44
b) Proceso de las tortas .....	Pág. 46
3°) Ensayos Físicos y Químicos del hilado .....	Pág. 48
4°) Pruebas textiles .....	Pág. 52
V. CONCLUSIONES .....	Pág. 53
VI. APENDICE	
Fotomicrografías	
Gráficos	
Muestras	

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

### TEXTOS DE CONSULTA:

- "Practical Rayon Sizing" - J.J.Sussmuth (1932)  
"The theory of emulsions and their technical treatment" - W.Clayton (1940)  
"Glue and Gelatine" - J.Alexander (1923)  
"Chemistry and technology of gelatine and glue" - R.H.Bogue (1922)  
"Modern glues and glue testing" - C.H.Teosdale (1922)  
"Casein and its industrial applications" - E.Sutermeister, F.L.Browne (1939)  
"Colloidal Phenomena" - E.Hauser (1939)  
"Chemistry and Practice of Sizing" - Percy Foan. (1922)  
"Tecnología Química de los Textiles" - P.Hermann (1925)  
"A review of driers and drying" - E.F.Bennet (1941)  
"Making and breaking of emulsions" - Davey (1924)  
"Physical Chemistry" - Taylor (1936)  
"Recetario Industrial" (Emulsioni) - Leonida Valerio (1940)  
"Chemical Formulary" - H.Bennet (1940)  
"Triethanolamine & Emulsions" Carbon & Carbide. (1939)  
"Sur la fixation des Matieres grasses emulsionnées, par les fibres textiles -  
"Handbook for Cotton Warp Sizing" - Houghton (1940) Corbiere(1931)  
"Photomicrography" - Eastman Kodak (1941)  
Leica "Manual of Photomicrography" - Morgan, Lester (1941) - Chamot (1940)  
"Emulsions & Foams" - Berkman, Egloff (1941)  
"Rayon & Staple Yarn Handbook" - Schwartz & Mauesberger (1940)  
"Textiles and the microscope" - E.R.Schwartz (1934)  
"Modern Textile Microscopy" - J.M.Preston (1933)

### ARTICULOS SOBRE ENCOLADOS Y SUS INGREDIENTES:

- "Les Crepes et les Moulinages" - J.Constant et M.Coyaud-RUSSA Juin 1939 - pg.285  
"Identifications of waxes used in mixtures" - S.Zweig, A.Taub - Ind.Eng.Chem.Anal.  
Edition January 1940  
"Reactions of maleic anhydride with abietic acid and rosin" - A.V.Hovey, T.S.Hodgins Ind.Eng.Chem. Vol.132-N2 - pg.272, (1940)  
"Latest developments in textile processing and finishing" - N.L.Deutsch, Rayon Textile Monthly - April 1940, May 1940.  
"Linseed Oil, permeability and adsorption" - H.Fleming Payne, Ind.Eng.Chem., pg.737, May 1940  
"Drying Oils & Resins" - T.Bradley, H.F.Pfann - Ind.Eng.Chem., pg.694 May 1940 (1936)  
"Modern Technic for beauty washes" E.Bourdet - Rev.Marques parfums savons, 14.280-2  
"Solubilities of natural resins in solvents and waxes"-Ind.Eng.Chem.pg.263 (1936)  
"Sulphonated & Sulphated Oils, analysis" - H.E.Howe Ind.Eng.Chem.Anal.Edit.pg.137 (1935)  
"Behaviour of gelatins and glues in size baths at low concentrations"  
W.Yelland - Journ.Textile Research. June 1940  
"Viscosity of starch pastes" - J.R.Katz - Journ.Text.Research. December 1938  
"Stabilization of the viscosity of potatoe starch paste" -  
J.R.Katz - Journ.Text.Research. January 1939  
"Thin boiling and oxidized starches"- J.R.Katz-Journ.Text.Research - February 1939  
"Result obtained by the use of an oil type size on viscose rayon"  
W.Yelland - Journ.Text.Research. September 1940  
"Continuous Filament Rayon Sizing"-W.Yelland-Journ.Text.Research. - June 1941  
"Staple fibre yarn sizing" - Spinner und Weber (1939)  
"Microscopy of starches and their modifications" - Otto A.Sjostrom - Journ.Ind. Eng.Chem. - January 1936  
"Influence of resins on the bodying of oils" - R.C.Shuey-Ind.Eng.Chem. July 1940  
"Rayon Warp Sizing Improvements" - Textile World . August 1941  
"Rayon Sizing and Crepeing" - G.E.Wilson - Silk and Rayon, April 1936 & 1937  
"The sizing of rayon yarns" - G.E.Wilson-Textile Mercury & Argus - September 1939  
"Rayon Sizing" - Carl H.Fischer. Kunstseide - V16,17 - (1934,1935)  
"Rayon sizing test" - W.L.Bently - Textile World 88 - N9,N11  
"Testing the stiffness of yarns" - Donald Scott-Amer.Dyest.Report. February 1940  
"Successful sizing" - W.Wilkinson- Silk & Rayon World - April 1940  
"Size Mixtures compounds" - J.H.Strong - Textile Weekly - pg.533 (1934)  
"Size notes" - Anonimous - Dyestuffs March 1935  
"Sizing compounds & sizing of viscose & acetate yarns, manufacture of"  
E.Genstein, S.Newman - Rayon & Melliand Text. Monthly - May 1935  
"Sizing of viscose" - H.Geisr .Monatsh. Seide & Kunstseide. (1935)  
"Sizing & finishing of textile fabrics" - F.G.La Piana-Journ.Text.Research. April 1936  
"Sizing of Rayon" - A.Foulon-Spinner & Weber, V52, N26-(1934)  
"Sizing of rayon and cellular wool" - Fritz Ohl. Spinner & Weber-V53, N40-(1935)  
"Sizes suitable for rayon" - H.Roché - Silk J.Rayon World - V13, N151-(1936)

- "Warp Sizing Specialist" - J.B.Johnson - 1939-1940-1941  
 "Decomposition of linseed oil sizes" - H.J.Henk - Kunstseide (1939) V21-P148  
 "A Study of the gelation of polymerised linseed oil films in presence of Cobalt"  
 R.Bowles - Oil & Colour Chemist Association . February 1941  
 "Naphtenic acids from Gulf Coast Petroleum" - R.Harkness & J.Brunn. Ind.Eng.Chem.  
 April 1940  
 "Conversion of naphtenic acids to naphtenics hidrocarbons" - Gilbert Coheen -  
 Ind.Eng.Chem. April 1940  
 "Stiffness tester" - Saxl. Am.Dyes.Reporter - Vol. 26 - 1937  
 "Stiffness and resiliency" - Saxl.Amer.Dyes.Reporter. Vol. 27 - 1938

ARTICULOS SOBRE EMULSIONES:

- "Size frequency distribution of emulsion particles" - F.A.Cooper-J.Soc.Chemistry  
 and Industry - 56-447-53 Trans.1937  
 "Making of emulsions" - J.S.Brown. Text.Manufact. V61 , P383 (1935)  
 "Emulsification & chemical reactions" - A.King,Mukerjee-Trans.Chemistry & Ind.1938  
 Cheeseman,King-Trans.Faraday Soc. (1938)  
 "Emulsions in Industry; 1)General Survey  
 2)Emulsions in industry  
 3)Leather and textile  
 4)Paper.  
 H.L.Bennister-A.King. Chemistry & Industry - 1938,1939)  
 "Adsorption of emulsions by viscose rayon".  
 K.Tanemura,K.Nishimura - J.Soc.Chem.Ind. Japan 37 - (1934)  
 "Determining emulsifying efficiencies" - Leonard H.Cohan,N.Ackerman. Ind.Eng.Chem.  
 Anal.Edit. April 1940  
 "Studies in emulsions" 1)Lipin containing substances as emulsifiers.  
 2)Phenolic liquids.  
 3)Organic liquids.  
 R.M.Woodman - J.Soc.Chem.Ind. Trans. pg.70 (1935)  
 "Seifen Sieder Ztg. - Emulsifier and technical emulsions" (1939)  
 "Surface tension of aqueous soap solutions as a function of PH" -  
 Harkins - Journ.Amer.Chem.Soc. 59-2197 (1937)  
 "Emulsions with triethanolamine" - Ind.Eng.Chem. pg.143 May 1930 (1940)  
 "Stability of emulsions by solid agents" - Bennister King-J.Soc.Chem.Ind.59-226  
 "Technical aspects of emulsions"  
 Speakman. J.Soc.Chem.Ind. 53-173T (1934,1935)  
 Speakman,Chamberlain - Trans.Faraday Soc. 29-338 (1933)  
 "Colloid chemistry of drying oils" - Laszlo Auer,Ind.Eng.Chem. pg.467 (1938)  
 "Breaking emulsions by freezing" - T.G.Rochow-c.W.Mason-Ind.Eng.Chem.pg.1296(1936)  
 "Scientific Advance in emulsions for the textile trade" - W.E.Billinghame - Text.  
 Manuf. V60 - P45 (1934)  
 "Wetting Agents" - F.E.Bartell. Ind.Eng.Chem. June 1941  
 "Sulfosuccinic Esters",structure and wetting power. - Ind.Eng.Chem. June 1941  
 "Analyse des emulsions" - M.Tatu - TIBA Juin 1933  
 M.Abramovich - TIBA Avril 1934  
 M.Blazer - TIBA Mai 1936  
 "Stability of emulsions" - Bennister & King- J.Soc.Chem.Ind. 59-226 - (1940)  
 "Surface Active Agents",manufactured in America - Compiled by F.J.Van Antwerpen  
 Ind.Eng.Chem. January 1941

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

En la industria textil, existe una especialidad en el tratamiento de los hilados conocida con el nombre genérico de "Encolado", que comprende una variación de procedimientos distintos entre sí por su naturaleza y aplicación, aunque todos ellos tienden a una finalidad común.

En la elaboración de géneros, se emplean telares que operan por pasaje del huso de una lanzadera, por entre dos capas alternadamente superpuestas de hilos paralelos, que constituyen la urdimbre o cadena. El hilo continuo que abandona la lanzadera en cada vuelta de vaivén, genera la trama del tejido, intercalándose perpendicularmente entre los hilos de la urdimbre.

Debido a la fricción que sufre el conjunto de hilos de la cadena, en su pasaje por entre las partes mecánicas del telar, como ser los lizos, peines y tensores, se produce el despeluzamiento del hilado, la rotura de filamentos, debilitamiento del género formado, mala construcción del tejido, fallas en el teñido posterior del mismo, como asimismo una pésima eficiencia en el funcionamiento del telar por las continuas paradas a consecuencia de los hilos que se rompen durante la operación.

La finalidad del encolado es precisamente salvar los inconvenientes mencionados. Ello se consigue por formación de una capa protectora de material que recubre cada hilo individual librándolo de la acción abrasiva del telar. Asimismo el encolado mantiene adheridos entre sí los filamentos constituyentes de cada hilo, evitando que se despelucen. Finalmente le comunica una acción lubricante que facilita el deslizamiento del hilo en su trabajo mecánico.

En otros casos, se aplica el encolado para modificar primordialmente las características del hilado de modo de aumentar su peso con materiales de carga, mejorar su resistencia a la tracción, o suministrarle "cuerpo" y apresto.

Resumiendo, podemos mencionar los siguientes puntos como objetivo del encolado, en particular o en general:

- 1) Adherir los filamentos de cada hilo.
- 2) Recubrir el hilado, protegiéndolo en su paso por el telar.
- 3) Lubricarlo durante su recorrido mecánico.
- 4) Aumentar el peso del hilado.
- 5) Aumentar la tenacidad del hilo.
- 6) Suministrar cuerpo y apresto al hilado.

El encolado se emplea en gran escala en el tratamiento de la lana, algodón, seda natural y seda rayon, utilizando fórmulas de composición diversa, adaptadas para los distintos tipos de fibras según el uso que reciba en particular para su aplicación textil.

En los baños de encolado se utilizan sustancias en su mayor parte de origen natural que se disuelven en disolventes orgánicos, o bien se dispersan al estado de emulsiones en medio acuoso, dando lugar así a dos tipos esenciales de encolado; con las soluciones se produce una penetración del encolado en el interior de los hilos, mientras que en el caso de emulsiones sólo se deposita el encolado sobre la superficie del hilo.

En el pasado existía una tendencia a utilizar una enorme variedad de sustancias basándose en conocimientos empíricos y de tal modo las propiedades de una sustancia podían ser encubiertas, modificadas o anuladas por las propiedades de otra sin que ello se notara. Hoy día se procura trabajar estudiando las características de cada ingrediente usado, reduciendo así a un mínimo efectivo el material empleado en el encolado, con conocimiento adecuado de sus propiedades.

Actualmente, por regla general, se utilizan ingredientes de propiedades bien determinadas, que son empleados en base a su acción específicas:

- a) Adhesivos: cuya función consiste primordialmente en mantener unidos los filamentos constitutivos del hilado; hemos de mencionar, gelatina, almidón, caseína, resinas sintéticas, etc.
- b) Agentes suavizantes: cuya función consiste en suministrar elasticidad y flexibilidad al hilado encolado, evitando su excesiva rigidez; podemos mencionar, ceras de abeja, parafina, aceite natural, aceites sulfonados, glicerina, etc.
- c) Agentes auxiliares: cuya función consiste en facilitar la absorción del líquido de encolado en la fibra, pudiéndose usar compuestos humectantes, emulsificantes y detergentes que disminuyen la tensión superficial de la solución.
- d) Agentes preservativos: cuya función consiste en evitar la descomposición y fermentación de la solución o emulsión de encolado por la acción de micro-organismos; podemos mencionar sales inorgánicas, cloruro de zinc, sulfato de cobre, y compuestos orgánicos: fenoles, ácido salicílico, etc.

Con el surgimiento del rayon en la industria textil aparecieron una serie de nuevos problemas en el proceso de dicho hilado, y uno de los más importantes consistió en el tratamiento que había de dársele para encolarlo, teniendo en cuenta las características químicas y físicas de aquella fibra sintética.

Los técnicos textiles norteamericanos procuraron solucionar el problema en base a la experiencia adquirida en el tratamiento del algodón, mientras que los europeos demostraban preferencia por las máquinas y métodos de la seda natural. De los experimentos surgió una técnica común a ambos, pero establecida con caracteres distintivos y propios por la circunstancia de que el rayon está constituido por un elevado número de filamentos continuos y paralelamente dispuestos, de constitución plástica, que le asignan características peculiares en el proceso de encolado. En principio se establecieron dos tipos de encolado; a) el uno consistente en el encolado de hilos para urdimbres que forman la cadena longitudinal de los géneros, b) el otro consistente en el encolado de hilos para trama, utilizados en el sentido transversal, en géneros llamados de efecto crepe.

Existe una disposición diferente para cada uno de aquellos; el hilado para urdimbre debe soportar la acción combinada de la abrasión por roce, con una tensión y flexión longitudinal. Por lo tanto es preferible mantener la flexibilidad natural del hilado sin sacrificar su solidez; en su tratamiento se retiene del 5 al 10% de materia residual sobre el hilado.

En cambio, el hilado para trama recibe con anterioridad a la operación del telar, un retorcido que llega hasta 3000 torsiones por metro, que le suministra una energía potencial que al liberarse en el tejido elaborado, produce el llamado efecto de crepe. Por dicha razón el hilado debe aumentar al máximo su flexibilidad, evitando la rigidez de los filamentos, lubricándolos de tal modo que la energía almacenada por la alta torsión, pueda distribuirse uniformemente en el conjunto de filamentos.

La concentración de encolado en el rayon depende de varios factores; dada las diferencias fisico-químicas existentes en el rayon viscosa, acetato y cuproamónio, conviene destacar las características de absorción de cada uno. El rayon viscosa es satisfactoriamente absorbente, mientras que el acetato resiste a la penetración del agua. La concentración de encolado en el caso de hilado acetato, debe ser por lo tanto mayor que para el hilado viscosa. El rayon al cuproamónio es ligeramente menos absorbente que el viscosa.

Los conocimientos actuales sobre encolado no responden precisamente a normas establecidas por un estudio elaborado sobre bases estrictamente científicas. No existe institución oficial alguna, o centro de investigación en nuestro país o en países industrialmente más adelantados, como los Estados Unidos, que impartan enseñanza de la técnica de encolados dentro de la especialidad correspondiente al tratamiento químico de las fibras textiles.

En lo que a bibliografía concierne, prácticamente no existen textos publicados sobre la materia, y se conocen tan sólo artículos de divulgación escritos en revistas especializadas o bien folletos impresos por compañías fabricantes de productos de encolado, que tienen más valor publicitario que instructivo.

Cada industrial utiliza sus propios métodos y fórmulas que mantiene en secreto por razones de competencia, y que son aplicadas en la mayoría de los casos basándose en la experiencia particular. Existen contadas empresas que mantienen laboratorios especializados de investigación, para realizar estudios fundamentales sobre los ingredientes y su aplicación en la práctica textil, pero igualmente los resultados obtenidos son reservados para su propio beneficio.

Recientemente la industria textil ha dado mayor impulso a la investigación pura y así en Estados Unidos se han realizado ensayos costeados por empresas competidoras, en un esfuerzo común por mejorar la calidad de sus productos y que han sido encomendados a centros de estudios universitarios mantenidos por iniciativa privada con la colaboración oficial del estado. Ello permite suponer que en un futuro próximo se ha de incluir la asignatura de encolado entre las materias especializadas que se dictan en los cursos de las escuelas textiles norteamericanas.

El problema en nuestro país presenta características más graves. En los últimos años la industria textil local ha desarrollado notablemente sus actividades, con creciente aumento del número de plantas que se dedican a la preparación y tejeduría del algodón y lana, habiéndose comenzado recientemente la elaboración de rayon acetato y viscosa.

Todas las mencionadas fábricas funcionan bajo la supervisión de técnicos extranjeros, por la razón de que en nuestras universidades o politécnicos no se dictan cursos especializados en la rama textil. Cuando ello ocurra, existirán posibilidades de que, mediante una estrecha colaboración entre la industria seria del país y los centros de investigación oficiales, puedan emprenderse estudios que permitan emplear materia prima local entre otras cosas, para la preparación de encolados, lo que redundará en favor de la economía y prestigio nacionales.

## II. PLAN DE TRABAJO

### Objetivo.

Hemos visto a grandes rasgos el estado general de los actuales métodos de encolado.

Teniendo constancia de aquella situación, hemos deseado estudiar una alternativa que nos permita mejorar el procedimiento actual empleado en el encolado de madejas con disolventes orgánicos, sustituyéndolos por el empleo de emulsiones acuosas.

La modificación consistiría en la inmersión de paquetes de rayon viscosa provenientes de la máquina hilandera en emulsiones apropiadas de aceite de lino, preparadas con una solución jabonosa de caseína, lo que supondría depositar sobre el hilado los necesarios ingredientes de encolado sin recurrir a disolventes orgánicos. Ello permitiría operar con paquetes evitando la etapa intermedia de devanarlas previamente a madejas como es la práctica actual, lo que significaría una ventaja considerable, por cuanto se reduciría el proceso del hilado en la fábrica productora de rayon encolado, con la consiguiente economía de mano de obra y maquinaria innecesaria.

Simultáneamente se suspendería el uso de concentraciones elevadas de aceite de lino, que acarrearán el debilitamiento del hilado por la degradación que sufre ante la acción oxidante del aire ambiente. Esta última circunstancia impide el depósito prolongado del hilado encolado, antes de ser entregado para su uso al consumidor.

### Parte experimental:

El plan de trabajo a efectuarse comprende las siguientes etapas:

- 1) Preparación de rayon encolado según método actual a base de disolvente, con particular estudio de su comportamiento físico en función del tiempo.
- 2) Preparación de rayon encolado según método modificado con emulsiones.
  - a) Selección de ingredientes, en especial de origen local, para la determinación de fórmulas apropiadas.
  - b) Preparación de la emulsión, con variación en la constitución de la fórmula.
  - c) Determinación del método de operación.
  - d) Utilización de un equipo homogeneizador para la obtención de una emulsión estable.
  - e) Observación microscópica del tamaño de las partículas con determinación fotomicrográfica de las mismas.
  - f) Determinación de las características analíticas de la emulsión, concentración, pH, tensión superficial, etc.
  - g) Inmersión de las tortas, secado y acondicionamiento.
  - h) Pruebas físicas del hilado, ensayo de envejecimiento en función del tiempo, pruebas textiles de devanado y operación en telares, pruebas de descrudado y tejido.

Un propósito primordial en la elaboración del presente trabajo es el de contribuir, sino científicamente, al menos en forma útil para mejor desenvolvimiento de aquellas personas en nuestra industria textil, interesadas por un desarrollo de la técnica de encolado con criterio más en concordancia con los métodos actuales de perfeccionamiento. Para ello, hemos procurado consultar el material existente en la literatura de encolado y emulsiones, describiendo, de acuerdo con el trabajo original, una interpretación metódica de los conocimientos existentes sobre la materia. En la parte denominada descriptiva puede encontrarse el detalle de la teoría y técnica en el tratamiento de emulsiones y encolados.

## III. P A R T E   D E S C R I P T I V A

### A) - DESCRIPCION DE LA TECNICA DE ENCOLADO

Ya hemos detallado cual es el propósito perseguido al encolar el hilado rayon; hemos de describir a continuación la forma adecuada para cumplirlo.

Para obtener un buen encolado se debe comenzar por una selección adecuada de: la fórmula basándonos en experiencias anteriores, equipos de maquinarias y secadores, límites de concentración y temperatura de operación.

Para elegir una fórmula correcta, deben tenerse en cuenta los siguientes factores:

- 1) Tipo del hilado; viscosa, acetato, etc.
- 2) Condición del hilado; natural o teñido.

- 3) Tipo de encolado; permanente o removible.
- 4) Denier del hilado.
- 5) Número de filamentos por hilo.
- 6) Torsiones por metro del hilado retorcido.
- 7) Tenacidad y elongación del hilado.
- 8) Tipo de telar a usarse.
- 9) Características del género a tejerse; números de hilos por pulgada, construcción, etc.

Asimismo, un encolado idealmente considerado debería responder a las siguientes condiciones:

- 1) De costo económico.
- 2) De fácil y uniforme absorción por la fibra.
- 3) De fácil aplicación y uniforme distribución.
- 4) Proveer filamentos bien adheridos formando un conjunto elástico y flexible (un encolado rígido y quebradizo es perjudicial por escamarse)
- 5) Ser inocuo, no debilitando la fibra.
- 6) No decolorar el hilado ni modificar el lustre.
- 7) No descomponerse por rancidez o por reacción de microorganismos.
- 8) No atacar el equipo mecánico.
- 9) No insolubilizarse al ser secado por calor.
- 10) Ser fácilmente removible del hilado mediante descrudado, una vez terminado el tratamiento textil previo al teñido del género. (Se excluye el tipo de encolado permanente, que no se tratará en el resto del texto)

#### B) - TIPOS DE ENCOLADOS

En la práctica de encolado se ha de tener muy en cuenta la calidad de los ingredientes usados en la preparación, sea ya de encolados en solución o emulsión.

En los encolados acuosos debe utilizarse agua ablandada con menos de 5° hidrotimétricos, para evitar la precipitación de sales de calcio y magnesio. En caso de que hubiera que usar aguas duras, ha de agregársele 0,2 gramos de jabón o bien 0,005 gramos de metafosfato-sódico, por cada litro de agua y por cada grado hidrotimétrico. De no tomar dicha precaución se formarán compuestos insolubles con el material de encolado, que depositados en la fibra, son prácticamente imposibles de remover durante el lavado del género en crudo. En casos semejantes se trata el género en cuestión con un baño de ácido clorhídrico al 1%, que descompone las incrustaciones del hilado, continuándose con un abundante enjuague de agua blanda, y terminando con un baño de agua amoniacal de 0,5 por mil, para neutralizar cualquier resto de acidez.

El uso de materiales impropios, determina el riesgo de obtener un género estriado en el color después del teñido, por no ser eliminado uniformemente el encolado antes de teñir. Usando aceites rancios, fácilmente oxidables, el hilado gradualmente se debilita, desintegrándose finalmente si es expuesto a la acción de la luz y temperaturas elevadas durante su estacionamiento.

El encolado "al almidón", es usado en gran escala porque no tiene acción nociva sobre el hilado, y provee una superficie lisa y flexible. El almidón se prepara procurando abrir los granos de almidón antes de que se rompan por sí mismos, de lo contrario el efecto obtenido sería áspero y tosco. Se preparan soluciones de 3 a 5% impregnando el almidón en agua fría, diluyendo la pasta y calentando con vapor agitando constantemente durante 36 horas.

Si se utilizara encolado de almidón exclusivamente, se obtendría un hilado áspero y frágil, para evitar lo cual se agregan 0,5 a 1% de glicerina. Esta glicerina favorece la correcta humidificación del hilado y la consiguiente flexibilidad del mismo. La preparación del encolado al almidón es facilitada por agentes solubilizantes, en su generalidad compuestos diastásicos. El almidón se usa preferentemente para los hilados conteniendo elevado número de filamentos, ya que los mantiene juntos, evitando que se despelucen por el paso en el telar.

El encolado "a la gelatina" es muy conveniente en concentraciones variables entre 3 y 6%, dependiendo del tipo de género en que se utiliza el hilado. También se le acostumbra agregar de 0,5 a 1% de glicerina, aceite de oliva, aceite sulfonado, jabón, etc., pues la pelcula de gelatina sola es muy áspera sobre el hilado seco.

Del punto de vista del teñido, no debe usarse gelatina sola, porque es difícilmente soluble y tarda mucho tiempo en empaparse con agua durante su descudado.

Los encolados al almidón y gelatina se usan de preferencia en las máquinas encoladoras a cilindro.

Los encolados "al aceite", en especial aceite de lino, son preferidos tratándose del encolado de madejas o paquetes; el aceite de lino es disuelto en disolventes

orgánicos como el benceno, nafta, tricloroetileno, o bien es aplicado en emulsiones acuosas.

Este encolado presenta la ventaja de adherir los filamentos en un haz flexible sin resquebrajarse en el telar, formando una película más flexible que la de gelatina o almidón.

Los encolados con aceite de lino fueron utilizados primeramente en Europa por el método Garnier, consistente en su disolución en benceno con adición de ceras de parafina o abeja. Aquellas madejas así procesadas no pueden estacionarse más de doce meses por el debilitamiento que sufren en su estado físico.

Posteriormente se utilizó el método Gamma en que se usa aceite de lino parcialmente oxidado con luz ultravioleta o con ozono. Dicho aceite es emulsificado con jabón y la emulsión estabilizada con gelatina.

Utilizando aceite de lino debe tenerse en cuenta que la oxidación superficial de la capa de aceite es la que determina las características del encolado por formación de ozonidos sobre sus dobles ligaduras. Aunque dicha oxidación por lo general se efectúa con el oxígeno del aire, también se ha empleado aire ozonizado.

Se ha ensayado usar aceite de lino hidrogenado, aunque ello requiere un control muy cuidadoso, desde que es necesario dejar libres cierto número de ligaduras no saturadas, para obtener el efecto de polimerización por formación de ozonidos.

Durante el secado deberán tomarse precauciones, pues de utilizarse un secado lento y templado pueden surgir dificultades posteriores. Un grave inconveniente consiste en que el hilado no puede estacionarse indefinidamente, ya que la película formada sobre la superficie del hilado se oxida excesivamente, formando productos de descomposición que son difíciles de eliminar durante el descrudado y que además debilitan el hilado por su naturaleza ácida. La oxidación, es acelerada en presencia de impurezas que actúan como catalizadores, así sales metálicas y azufre son aceleradores de esta reacción, aún cuando se pueden agregar sustancias entre las que se encuentran: trietanolamina, naftilamina, anilina, difenilamina, alfa y beta naftol, que detienen esa acción oxidante. Otra forma de regular el grado de oxidación, consiste en adicionar aceite saturado y una pequeña proporción de pinene o ciclohexanol que disuelve los aceites y tiene una acción catalítica simultánea en el secado.

En ciertos casos los llamados "encolados solubles" son mejores que los encolados de aceite de lino para rayon viscosa. Entre ellos existen productos comerciales, resinas artificiales, derivados del almidón y derivados proteicos. Los derivados resínicos y proteicos se pueden remover de los tejidos con agua caliente, mientras que los derivados de almidón requieren la acción de agentes diastásicos para hidrolizarlo.

Recientemente se han propuesto un sinnúmero de fórmulas con sustancias orgánicas que cambian la clásica concepción del encolado actual. Al aceite de lino se le agrega una solución de caucho y trementina o bien se le agrega ácido sebásico y aminas aromáticas como anilina, disueltas en disolventes como benceno o tetracloetano.

Se ha utilizado una mezcla consistente en resinato de glicerina, cera de abejas y resina cumarona disuelta en un disolvente de propiedades lubricantes, con punto de ebullición comprendido entre 150°C y 250°C.

Una mezcla poco conocida consiste en soluciones o dispersiones acuosas de ésteres carboxílicos de celulosa, preparados por esterificación directa de la celulosa. El algodón puede así ser esterificado con ácido oxálico o maleico en presencia de anhídrido cloroacético, permitiendo obtener un encolado fácilmente descrudado con una solución jabonosa ligeramente alcalinizada.

Un cierto número de los encolados mencionados anteriormente, están constituidos por ésteres solubles en agua, a base de ácidos grasos de cadena larga (laurico, oleico, ricinoleico, esteárico) adicionados de alcohol polihídrico (glicerina, dietileno y propilenglicol); el agregado de resinas estabiliza los ésteres de dichos ácidos, formando los materiales básicos de aquellos encolados.

Para el encolado del hilado rayon al acetato, se utilizan ésteres alquílicos de carbohidratos solubles en agua, que parecen ser más satisfactorios que el almidón solo. Estas sustancias se preparan por reacción de óxido de propileno sobre almidón o celulosa, en medio acuoso ligeramente alcalino a temperatura moderada. Se neutraliza el medio preparándose soluciones acuosas al 4%.

El hilado acetato también se puede encolar con solución de sales de amonio de ésteres o ésteres celulósicos, no presentando dificultad en su posterior descrudado por ser fácilmente removibles con agua a 60°C.

Para evitar que después de encolado se peguen las fibras entre sí, se trata el hilado en un baño consistente en acetatos, formiatos o tiocianatos metálicos con agregado de ácido acético.

Se pueden preparar baños de encolado con aceites, grasas o resinas dispersas en caseína, gelatina, con agregado de bórax como agente dispersivo. Un silicato soluble, es agregado para formar un coloide que da lugar a un gel irreversible al secarse.

En la práctica, el hilado acetato teñido con colorantes insolubles en agua, presenta el inconveniente de que al ser encolado tiene tendencia a perder color, debido a que la presencia de los agentes dispersivos afectan la solidez del colorante. Ello se puede corregir usando baños de encolado con gelatina, glicerina y ligeras cantidades de aceite castor y benzoato de sodio, neutralizándose con carbonato de sodio para obtener un pH 7 a 7,5 .

Actualmente se encola el hilado acetato en dos etapas sucesivas, la primera consistiendo en descrudar, y la segunda en teñido. Un nuevo procedimiento economiza una operación dañando menos al hilado al descrudar y teñir simultáneamente. Así se encola rayon acetato con una solución al 6% de acetato de vinilo, no polimerizado, disuelto en tolueno. Sometiendo al hilado a la acción de la luz se polimeriza el acetato de vinilo, obteniéndose así el efecto de encolado buscado. Después de haber tejido dicho hilado se descruza el género con benceno.

### C - PROCEDIMIENTOS DE ENCOLADO

Entrando a estudiar en detalle la técnica de encolado para cadenas o urdimbres, se pueden establecer tres grupos de procedimientos usados en la práctica:

1) Encolado en cilindros:

Realizado durante el enrollamiento de los hilos provenientes del cilindro de la urdidora, sobre el cilindro perteneciente al telar.

2) Encolado en bobinas:

Realizado mientras los hilos provenientes de los carretelitos colocados en la fileta, se van enrollando sobre el cilindro del telar.

3) Encolado en paquetes:

Realizado aplicando a la solución o emulsión de encolado sobre el rayon originalmente empaquetado en madejas o tortas.

1) Encolado en cilindros: Hoy día es muy empleado <sup>el encolado</sup> en cadenas, para lo cual se han creado una variedad de máquinas que funcionan todas con un método común, consistente en aplicar el encolado líquido a una cadena de hilos planos y paralelos durante el enrollamiento de un cilindro a otro.

Los hilos pasan al través de varios rodillos, el primero de los cuales se halla sumergido en la solución de encolado, de modo de aplicar a los hilos una determinada cantidad de la misma. A continuación los hilos pasan por cilindros calefactores, cuya temperatura se gradúa con vapor.

La disposición de estos rodillos depende del tipo de cadena con que se trabaja (hilado acetato o viscosa, denier grueso o fino, etc.). La máquina debe estar equipada con control térmico en la bates de inmersión, y en los cilindros calefactores, con fin de mantener la solución y las condiciones de secado a temperatura constante.

Asimismo el sistema debe disponer de un dispositivo automático para evitar un estiramiento del hilado más allá de los límites tolerables:

<u>Denier:</u>	45	75	100	150	250
Viscosa	—	4%	5,5%	6,5%	7%
Acetato	1,5%	2%	2,5%	3,5%	4%

La temperatura de secado no debe pasar de 75°C durante el tiempo establecido, según la velocidad del recorrido, en que trabaja la máquina.

Algunas máquinas llevan una zona de acondicionamiento en la salida del último cilindro, para que el hilado lleve consigo una humedad uniforme.

Una vez conocidas las condiciones óptimas de trabajo, las cadenas deben procesarse sin modificar la temperatura, tensión y velocidad.

2) Encolado de bobina a bobina: Este método consistente en encolar el hilado durante su pasaje de una bobina a otra, tiene sus ventajas cuando se preparan pequeñas cadenas o urdimbres especialmente para géneros de fantasía que requieren un encolado extraordinariamente flexible, como en ciertos tipos de satén fino o taffeta apretados. Los encolados al aceite de lino que no pueden aplicarse según el método de cilindros, son los que dan el film de encolado más fino con el máximo de tenacidad sin rigidez. El costo del transporte encarece el hilado encolado en cilindros o bobinas, razón por la cual se hace imperativo el uso de encolados en paquetes, lo que se procura perfeccionar al mejorar la técnica de encolado directo a partir de tortas.

3) Encolado en paquetes: Es aquel que constituye la base de nuestro estudio y en principio podemos encararlo bajo dos normas distintas:

Encolado a base de disolventes.  
Encolado a base de emulsiones.

a) Encolado a base de disolventes: Es una condición característica de los líquidos con baja tensión superficial, el poseer un gran poder de penetración en las fibras textiles y con ello la facilidad de mojar o embeber las mismas con gran facilidad.

Por dicha razón se emplea la nafta, benzol, alcoholes, etc. para la preparación de encolados, ya que poseen una tensión superficial mucho menor que la del agua; así, mientras el agua a 20°C tiene una tensión superficial de 75 dinas, la nafta tiene un valor de 29 dinas, y el alcohol 22 dinas.

El encolado con disolvente se realiza en paquetes, por inmersión en bateas o en centrífugas. El procedimiento por inmersión es el más simple, per cuanto no requiere la instalación de equipos o dispositivos especiales.

La penetración del encolado es tan perfecta, que se pueden colocar paquetes con un elevado número de madejas cada uno. Los paquetes se dejan impregnar durante un tiempo variable al cabo del cual, se retiran y se centrifugan. Posteriormente se abren los paquetes, se extienden las madejas sobre un soporte de madera mediante golpes cortos que se aplican con una varilla de madera.

Cuando se requiere aumentar la producción por hora, se puede hacer uso de una cesta de centrifuga, dentro de la cual se colocan los paquetes, adaptados contra la pared de la misma. Se hace girar la centrifuga a velocidad reducida, admitiendo la entrada de solución de encolado. En esta etapa inicial los paquetes se impregnan en solución durante un período determinado; luego se coloca la centrifuga en velocidad máxima para escurrir el exceso de solución que es recuperada en el circuito del sistema.

b) Encolado a base de emulsiones: En este método de encolado se hace más apreciable la importancia de la buena penetración en la masa del hilado, para obtener la cual debemos recurrir a medios de orden químico, físico y mecánico.

Se entiende por medios químicos, aquellos que suponen el uso de ingredientes especiales, conocidos como agentes dispersivos, emulsificantes, humectantes, etc., que, por regla general, disminuyen la diferencia de tensión entre las dos fases que constituyen la emulsión, aceite y agua. Simultáneamente impiden la coalescencia de las partículas entre sí y con ello aseguran la estabilidad de la emulsión.

Debe tenerse muy en cuenta la estabilidad de las emulsiones de concentración elevada con respecto al tiempo, como asimismo su capacidad para admitir diluciones con agua ligeramente alcalina, ácida, o con sales solubles.

Un factor importante a tenerse en cuenta durante su tratamiento, es la estabilidad de la emulsión en concentraciones diluidas frente a excesiva agitación sin que se destruya la dispersión de las partículas oleaginosas.

Otro factor perjudicial puede ser la adsorción por la fibra del agente emulsificante que constituye la película que rodea las partículas oleaginosas.

Resumiendo, se debe cuidar de satisfacer las siguientes condiciones:

- 1) Estabilidad al tiempo ,
- 2) Capacidad para admitir diluciones ,
- 3) Resistencia a la agitación ,
- 4) Adsorción superficial.

Se entiende por medios físicos, aquellos que persiguen la reducción al mínimo posible del tamaño de las partículas oleaginosas que forman una emulsión. En efecto, para obtener una repartición uniforme de la emulsión, se requiere tener una emulsión sumamente fina, pues de lo contrario se disociaría al pasar la misma al través de la masa de rayon, se filtraría y los glóbulos de aceite tenderían a reunirse para formar gotas más grandes.

La serie de procedimientos varía desde la agitación vigorosa de aceite en agua jabonosa, hasta el uso de aparatos especiales como mezcladores, homogenizadores, molinos coloidales que reducen el tamaño de las partículas dispersas, aproximadamente de 80 ó 50 micrones, a menos de 5 micrones.

Se entiende por medios mecánicos aquellos recursos de que se vale la técnica textil para utilización y aplicación del encolado sobre el hilado, contandose para ello con la fuerza centrifuga, la presión, el vacío, la succión, etc.

El encolado en paquetes por inmersión, es de todos los métodos el más simple y bien aplicado rinde los mejores resultados. Para ello se utiliza una batea en el fondo de la cual se coloca una capa de tortas, bobinas u otro tipo cualquiera de paquete.

Se hace llegar el líquido de encolado, hasta cubrir las tortas; a continuación se ejerce una ligera presión sobre aquellas, para expeler los restos de aire que haya quedado dentro de los paquetes, facilitando así una mejor penetración.

Posteriormente se van añadiendo nuevas capas de paquetes procediéndose en la misma forma descripta; así puede procesarse una cantidad apreciable de producción en forma simple y eficaz.

Es de primordial cuidado evitar que las tortas se desplacen de su posición original, pues se deforman y ello produce hilos enredados en las tortas, con las consiguientes dificultades en el devanado posterior.

El encolado de madejas se lleva a cabo sumergiendo las madejas en forma manual. Ello consiste en tomar las madejas una a una con las manos o bien colocarlas en bastones y sumergirlas en el baño de encolado haciéndolas girar a intervalos regulares dentro del mismo.

Es fácilmente comprensible el que quede aire entre los hilos, para evitar lo cual es necesario alisar las madejas, si bien ello produce filamentos desgarrados por el frote con las manos.

Apesar de ello, combinando inmersiones y escurridos sucesivos de las madejas puede obtenerse una repartición bastante uniforme del encolado.

Encolado con inmersión bajo vacío. En este procedimiento, en lugar de forzar la penetración de la solución, se obtiene el mismo efecto aplicando vacío. Sin entrar en detalles de instalaciones, en principio se hace atravesar la masa del hilado con líquido de encolado, creando vacío hidrostático con el mismo líquido o bien haciéndole uso de bombas auxiliares. Este método implica el peligro de una mala distribución de encolado por formarse canales de menor resistencia, por donde fluye el mayor volumen del líquido.

Encolado por lluvia. En lugar de sumergir las tortas o madejas en el líquido, pueden disponerse las mismas en varas bajo un estante, sometidas a la acción de una lluvia. Este procedimiento, si bien eficaz, requiere mayor tiempo de proceso y una constante atención para hacer girar las tortas, de modo de ofrecer alternativamente las distintas partes de su superficie a la acción de la lluvia de encolado.

Encolado con centrifuga. Como ya hemos visto en el caso de encolado con disolventes, se puede combinar en una sola operación el encolado y escurrido simultáneo dentro del mismo aparato. Sin embargo, la operación con emulsiones presenta mayores dificultades, dada la naturaleza de las mismas, pues los glóbulos de aceite presentan tendencia a agruparse destruyendo la emulsión.

En la práctica, las tortas que se encuentran contra la pared de la cesta de la centrifuga, conservan una cantidad residual de encolado mayor que la porción interna, con la desventaja de encolar así el hilado sin distribución uniforme.

Para evitar este inconveniente se puede centrifugar las tortas en centrifugos individuales que giran a velocidades de hasta 8000 revoluciones por minuto, o en centrifugos de gran capacidad, en los que sólo se disponen tortas en un espesor adecuado de modo tal que la variación de fuerza centrífuga no exceda del 20% entre las capas externa e interna, dependiendo del diámetro de la centrifuga.

Existe una modificación, consistente en cargar la cesta de la centrifuga con tortas, llenar la misma con emulsión y, manteniéndola cerrada, hacerla girar para que el líquido penetre en el hilado por la misma presión centrífuga; luego se deja escurrir el líquido y se termina con una centrifugación común hasta obtener el deseado aumento de peso residual.

Sea cual fuere el procedimiento empleado, el escurrido en la centrifuga tiene la mayor importancia, por cuanto esta operación determina la cantidad de encolado remanente en la fibra, su distribución uniforme y la velocidad de secado posterior. Si bien es cierto que el objetivo primordial de la centrifugación es extraer el máximo posible de líquido para acelerar el secado, no se debe descuidar la correcta distribución del encolado, lo cual se consigue controlando los siguientes factores:

- 1° - Espesor de la pared del paquete a encolar
- 2° - Concentración de la solución de encolado
- 3° - pH de la solución o emulsión
- 4° - Viscosidad en cierto tipo de líquidos
- 5° - Temperatura del líquido
- 6° - Diámetro de la cesta del centrifugo
- 7° - Tipo de centrifugo
- 8° - Tiempo de centrifugación
- 9° - Velocidad de centrifugación

El último factor es muy importante pues como lo indica la fórmula, la fuerza centrífuga igual a:

$$F = \text{masa} \times \text{velocidad}^2 \times \text{radio}$$

varía en función de cuadrado de la velocidad, razón por la cual se debe mantener esta última en un valor constante. Por lo tanto, el modo más eficaz de extraer mayor cantidad de líquido consiste en aumentar la velocidad, lo cual, empero, conspira contra la correcta distribución.

Los centrifugos de un metro de diámetro, son generalmente operados a una velocidad aproximada de 1000 revoluciones por minuto. Una vez instalado el aparato, su diámetro y velocidad permanecen constantes, debiéndose modificar los demás factores en concordancia.

El tiempo de centrifugación se puede controlar con un cronómetro, con lo que se determinará de antemano cual será el porcentaje de encolado fijado sobre el hilado. Suponiendo que la pasta concentrada contenga 40% de agua, y que la centrifuga entregue el rayon con 55% de líquido residual (cada 100 gramos de rayon húmedo contienen 45 gramos de rayon seco y 55 gramos de líquido residual), obtendremos, por cada 100 gramos de rayon seco:  $\frac{55 \times 100}{45} = 122$  gramos de líquido.

Si deseamos tener un residuo de 4% de materia grasa sobre el rayon seco, los 122 gramos del líquido mencionado deben contener 4 gramos de los ingredientes grasos necesarios para encolar el hilado.

Como la pasta concentrada tiene 60% de ingredientes grasos (40% de agua) los 4 gramos corresponden a:  $\frac{100 \times 4}{60} = 6,66$  gramos de pasta.

Recuperación de la emulsión de encolado: La emulsión de encolado, a medida que es usada en sucesivas inmersiones de rayon, va sufriendo una variación de la concentración de la materia grasa, o proteica. El rayon no absorbe en igual proporción el contenido de la emulsión, pues presenta una absorción selectiva por el agua, enriqueciendo así la emulsión sobrante en ingredientes activos, por lo que es necesario agregar agua durante la operación para mantener uniforme la concentración del líquido de operación.

Asimismo el usar nuevamente el líquido proveniente de la centrifugación de tortas o madejas involucra un nuevo factor de variación que debe tenerse en cuenta.

Toda vez que sea necesario guardar una emulsión para volver a usarla días más tarde, ha de cubrirse bien el recipiente para evitar la oxidación superficial de la emulsión. Además conviene agregar un agente preservativo y evitar exceso de calor durante el tiempo de estacionamiento.

Antes de volver a usar dicha emulsión se ha de controlar que no desprenda olor o presente espuma y separación de grasas.

Análisis y control del proceso: Durante el proceso de elaboración se lleva a cabo el análisis de control en cuatro etapas de la operación:

- a) Emulsión concentrada al comienzo de la operación
- b) Emulsión diluida durante la operación
- c) Emulsión recuperada al final de la operación
- d) Determinación de materia residual sobre hilado encolado y seco.

El método a emplearse en la determinación de la concentración de ingredientes de la emulsión, es la misma cualquiera sea el líquido estudiado. Ello puede llevarse a cabo:

- 1°) - Por evaporación del agua
- 2°) - Por determinación del residuo de materia grasa u otros ingredientes
- 3°) - Por desdoblamiento de la materia grasa con ácido sulfúrico y su consiguiente extracción.

El método por evaporación de agua consiste en mezclar un volumen conocido de la emulsión, con xilol saturado en agua, colocándolo en un baloncito provisto de una trompa graduada, muniendo de refrigerante, leyéndose directamente la cantidad de agua condensada.

Como se comprenderá, el método anterior es conveniente para las soluciones concentradas de encolado, pues hay una reducida cantidad de agua para evaporar con lo cual se evitan errores de método de análisis.

Una variante consiste en evaporar el agua a la estufa y pesar el residuo de materia grasa, aunque con ello se corre el riesgo de perder parte de los ingredientes volátiles.

Una norma conveniente es la adaptación del método Babcock para determinación de grasas en manteca. Se colocan 25 cm<sup>3</sup> de la emulsión en un frasquito butírométrico, se agregan 15 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico al 25% o sinó 0,5 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se centrifuga, se agrega agua caliente a 60°, se lleva el menisco de aceite al extremo de la escala en el cuello del frasquito, leyéndose directamente el porcentaje de sustancia grasa.

Operación de secado: Después de haber extraído el exceso de solución de encolado por centrifugación de las tortas o madejas, queda en las mismas una cantidad prevista del líquido que es necesario evaporar mediante la siguiente operación de secado del hilado.

En el caso de madejas, estas se extienden sobre varas y se colocan sobre cintas corredizas dentro de un túnel regulado a temperatura constante. En el caso de tortas se colocan en varas sobre un transportador dispuesto en un túnel para ese efecto. El secado se lleva a cabo mediante circulación de aire caliente dentro del túnel, graduando la humedad de tal modo que al comienzo llegue al hilado aire saturado de vapor para ir decreciendo la humedad en la zona final del túnel, donde el hilado recibirá aire prácticamente seco. El objeto de esta medida es procurar obtener un secado lento y uniforme que no altere la distribución del encolado en la torta por causa de la capilaridad en su masa.

Los hilados encolados con gelatina, almidón, caseína, pueden ser secados hasta una temperatura de 80°C. Los encolados al aceite de lino deben mantenerse por debajo de los 60°C, para evitar el efecto nocivo de una oxidación exagerada.

La formación del paquete influye en el tiempo de secado preliminar; así, las madejas, por su construcción abierta sólo requieren 3 a 8 horas de secado, mientras que las tortas, con su construcción compacta necesitan 18 a 36 horas con gelatina o almidón. Las madejas con aceite de lino requieren 8 a 12 horas, mientras que las tortas, en iguales condiciones, requieren 50 a 80 horas.

El hilado encolado con gelatina debe acondicionarse con 10% de humedad. Una humedad excesiva aumenta el número de defectos durante la tejeduría en el telar. Es muy importante mantener un severo control de las condiciones de humedad del ambiente, mediante termógrafos, eliminándose así el factor humano para la apreciación de las condiciones del hilado.

El control de la temperatura durante la operación es un factor sumamente importante, ya que con exceso de calor se pueden producir defectos en el género tejido, que recién se manifiestan cuando se llega a la etapa del teñido del mismo. Estos defectos producen estrías por diferencia de densidad, tenacidad y elongación de los hilos como consecuencia del recocimiento o caramelización del encolado sobre la fibra.

Características generales del encolado. En la práctica del encolado se han de controlar las siguientes propiedades del hilado:

- a) Humedad del hilado antes y después del encolado.
- b) Extracto por lavado a ebullición antes y después del encolado.
- c) Porcentaje de encolado residual sobre el hilado.
- d) Características de tenacidad y elongación del hilado antes y después del encolado.

Humedad: Este dato nos permite determinar en principio, si el hilado ha sido secado excesivamente durante el tratamiento posterior al encolado. Si así fuera, el comportamiento del mismo en el telar sería inferior, con posible teñido defectuoso del género hecho.

Actualmente los fabricantes de géneros tienen sus locales acondicionados, con aire a temperatura y humedad constantes, lo que asegura uniformidad a la producción de los mismos. En la práctica, trabajando a 60% de humedad relativa y con 21°C de temperatura, el rayon absorberá 12% de humedad en "base seca", esto es, referido a las partes de hilado seco. El algodón en cambio tendrá aproximadamente 8% de humedad y el rayon acetato absorbe 6,5% de humedad.

Si el hilado tuviera más humedad de la normal, tendería a estirarse excesivamente durante su paso por el telar, más allá del límite de elasticidad, lo que da-

ría lugar a hilos estirados en el género, que, al ser teñidos presentan lustre y tinte diferentes al resto de la pieza.

Extracción por lavado: Consiste en extraer del hilado encolado y seco, todas las substancias sobre aquél depositadas, para determinar exactamente cual ha sido la cantidad de material absorbido por aquél, y variar según la necesidad la fórmula de la solución o emulsión de encolado empleado.

El análisis de extracción puede realizarse con disolventes orgánicos variados que extraen determinado ingrediente en base a su poder de disolución: éter, alcohol, cloroformo, tetracloruro de carbono, etc., o bien se hace un lavado total de descrudado con una solución diluida al uno por mil, con jabón y carbonato o soda caústica, a ebullición durante una hora, con lo que se extrae completamente el material depositado.

Propiedades físicas: Al estudiar las características físicas de un hilado se determina la tenacidad y elongación, antes y después de encolar el mismo, para destacar el valor de una fórmula de preparación en base a la variación que sufre el hilado después de haber sido encolado. En el caso del algodón la tenacidad aumenta en un 30% del valor original, y se mantiene la elongación en 5% de la longitud original.

En el caso del rayón la tenacidad disminuye o a lo sumo permanece igual al original, pero la elongación siempre disminuye. Las características pueden variar con ciertos tipos de encolado, así pueden aumentar su tenacidad original de 6 a 14 por ciento, aunque no es proporcional a la cantidad del encolado residual.

#### Factores del encolado:

Fórmula balanceada: El exceso o defecto de un ingrediente en relación a otro determina variaciones en la viscosidad, poder adhesivo, penetración, que pueden alterar fundamentalmente el objeto de una determinada fórmula. Así, en una fórmula donde se emplea almidón, este tiene por función primordial adherir los filamentos entre sí; la tenacidad del hilado aumenta proporcionalmente a la concentración de almidón empleado. El agregado de ablandador mantiene la elasticidad pero dado su carácter antagónico con el poder adhesivo del almidón, un exceso del ablandador confiere al hilado un film demasiado blando que resulta perjudicial. Un exceso de pectina da lugar a un hilado pegajoso. Una cantidad excesiva de caseína o gelatina produce un hilado demasiado tieso y un film frágil.

Por regla general aquellos encolados que imparten gran cohesión al mismo tiempo imparten gran tesura y si bien es cierto que la cohesión es necesaria, un exceso de rigidez puede dar lugar a dificultades en el descrudado del género tejido, con los consiguientes inconvenientes en el posterior teñido. Por tanto es necesario sacrificar parte de la cohesión en favor de la calidad del producto.

Adición de Ingredientes: El orden de adición y el procedimiento standard usado para la preparación de una fórmula determinada tienen mucha importancia en el resultado final.

El almidón debe ser mezclado con agua fría, permitiendo que las células se abran antes de ser calentadas.

Las gomas deben ser agregadas a la par, puesto que no se disuelven, sino que forman una dispersión coloidal en la pasta de almidón, que será tanto más fina cuanto mayor sea la agitación.

El ablandador no deberá agregarse hasta tanto el almidón esté bien gelatinizado y sus granos bien desintegrados, pues de lo contrario, cada gránulo estaría rodeado de una capa de materia grasa.

En la práctica las emulsiones se preparan en pastas concentradas que se diluyen luego con agua caliente dentro del sistema de operaciones, el mismo día a usarse, evitando de ese modo que las emulsiones se destruyan por reposo.

### D) MATERIALES DE ENCOLADO

En el mercado textil existe una variedad enorme de productos utilizados para la preparación de encolado, pero considerando exclusivamente las materias elementales que entran en su composición, se pueden clasificar en seis grupos generales los ingredientes utilizados en su elaboración.

- 1º) Materiales farináceos: Almidón, dextrinas, harinas endospermicas solubles en agua, naturales o modificadas. Ellas actúan como material adhesivo y se pueden mencionar almidones de maíz, trigo, arroz, papa, tapioca, sago, harinas de cereales.

- 2°) Colas animales, mencionandose la caseína láctica, las gelatinas extraídas de tejidos proteicos o colágeno de vertebrados, colas de pescado, etc.
- 3°) Gomas vegetales; mencionandose la goma arábiga, la goma tragacanto.
- 4°) Aceites secantes, en primer término el aceite de lino natural, soluble o polimerizado, aceite de tung, soja, perilla, y aceites semi-secantes previamente tratados.
- 5°) Resinas sintéticas, cuyo uso aún no se halla muy divulgado por las dificultades que se presentan en su aplicación.
- 6°) Auxiliares, cuya misión consiste en lubricar y suavizar el hilado, permitir mejor penetración de los ingredientes dentro de la fibra, facilitar la disolución o emulsión de los ingredientes en el líquido soporte, hemos de mencionar:
- a) Agentes suavizantes; cera: carnauba, spermaceti, de abejas; parafinas, estearinas, aceites semisecantes y saturados, oliva, palma, castor, coco, algodón, manf. Aceites modificados y sulfonados, rojo turco con base de amonio, piridina, etc.
  - b) Agentes humectantes, emulsificantes y deteritivos, que por lo general disminuyen la tensión superficial del líquido, hemos de mencionar: jabones, alcoholes de cadenas largas, compuestos derivados de bases de amonio.
  - c) Preservativos, que impiden la fermentación y descomposición del encolado empleandose sales inorgánicas y compuestos orgánicos.
  - d) Delicuescentes, que facilitan una adecuada humidificación del hilado por absorción del agua del aire ambiente; mencionaremos glicerina, glucosa, sorbitol, glicoles.

1°) Materiales farináceos:

El almidón se encuentra en la naturaleza, en las semillas de cereales, leguminosas, tubérculos, y médulas de algunos tallos; formado por síntesis vegetal da lugar a polímeros de cadenas largas con una unidad estructural de  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Al estado natural se presentan en forma de granitos microscópicos con tamaño característico de cada especie vegetal, variando entre 5 y 200 micrones.

Constitutivamente, los gránulos están formados por: un saco exterior insoluble y una parte interna soluble respectivamente denominadas amilo-pectina o alfa-amilosa y granulosa o beta-amilosa; se separan manteniendolos en agua fría aproximadamente 12 horas a una temperatura de  $-10^{\circ}C$ ; los gránulos se hinchan formando una pasta o engrudo de almidón al 5%, con lo cual la parte amilo-pectina se separa formando una masa de la que se puede eliminar la parte granulosa por sucesivos lavados con agua a  $60^{\circ}C$ . Estas aguas de lavado se concentran y por adición de alcohol se precipita la granulosa permitiendo su separación.

La granulosa da una coloración azul característica con el iodo, y la amilo-pectina da color violeta. Por hidrólisis con ácido clorhídrico concentrado y frío se obtiene una triosa de la amilo-pectina y una biosa de la granulosa, cuando así se trata el almidón de papa (fécula)

La amilo-pectina se considera como ester fosfórico de  $\alpha, \beta$  hexamilosa.

Las variedades de distintos vegetales no sólo contienen esas dos sustancias en distintas proporciones, sino que suelen presentar distintas propiedades.

TIPO DE ALMIDON	% de Almidón en el vegetal	% Granulosa beta-amilosa	% Amilo-pectina alfa-amilosa
Maíz y tapioca	60	15	85
Arroz	85	12	88
Papa (fécula)	16-20	3	97
Trigo	60	24	76

En todos los casos el almidón constituye un polvo blanco inodoro, insípido con 14% a 20% de humedad. Calentándolo a  $160^{\circ}C$  se transforma en dextrina soluble en agua, y, a mayor temperatura se descompone carbonizándose, terminando por arder.

El almidón desleído con agua fría no se altera, pero en agua caliente se hinchan los granos, revientan y forman un engrudo homogéneo, traslúcido, viscoso y aglutinante. La temperatura de formación del engrudo varía entre 60° a 80°C., según la procedencia del almidón. Observando el comportamiento de la pasta de papa se nota una variación enorme bajo la influencia del calor y agitación. Calentando a 99°C en los primeros 80 minutos la viscosidad sube rápidamente hasta llegar al máximo, e inmediatamente baja hasta llegar a un valor prácticamente constante después de hervir durante 6 horas.

Por regla general se prepara el engrudo desliendo 1 parte de almidón en una parte de agua fría hasta tener una suspensión lechosa en el agua, se diluye hasta llevar la concentración a 5% ó 10%, hirviendo durante 10 a 15 minutos en un recipiente con camisa de vapor, hasta obtener la consistencia deseada.

Si se cuece el almidón en autoclave a una presión de 2 ó 3 atmósferas, experimenta cierto desdoblamiento hidrolítico, perdiendo su carácter aglutinante para formar almidón soluble. Esta acción hidrolítica es más manifiesta a presiones mayores de 4 atmósferas.

La composición de los almidones tiene influencia en la viscosidad; así, cuanto mayor sea la relación de alfa-amilosa a beta-amilosa, tanto mayor será la viscosidad de la solución de encolado. Cuando se calienta una solución de almidón, se nota que la misma se espesa hasta un cierto punto, disminuyendo luego hasta alcanzar una viscosidad constante; por acción posterior del calor se va obteniendo una disminución gradual y lenta de la viscosidad.

El punto máximo en viscosidad se obtiene con temperaturas diferentes y tiempos de calefacción variables con el tipo de almidón tratado. La temperatura de transición de viscosidad se denomina "temperatura de gelatinización".

Tipo de Almidón	Temperatura de Gelatinización
Mafz	75 - 77°C
Papa	65 - 68°C
Arroz	79 - 83°C
Sago	72 - 74°C
Tapioca	71 - 74°C
Trigo	80 - 82°C

La temperatura de gelatinización no debe confundirse con la temperatura de empaste, pues mientras la primera indica cuándo empieza a disminuir la viscosidad de la solución volviéndose más transparente, la segunda es la temperatura en que la pasta empieza a espesarse, siendo por tanto menor que la temperatura de gelatinización.

La pasta de almidón es, en principio, una suspensión en agua de gránulos o vesículas con paredes frágiles; los gránulos se hinchan con el agua que los rodea, y como su volumen aumenta, la viscosidad se hace mayor hasta llegar a un punto en que el calor y la agitación, separada o combinadamente, determinan la ruptura de las paredes y con ello la salida de la parte soluble del interior de la vesícula, produciéndose una disminución de la viscosidad.

En realidad, el punto de gelatinización es la resultante de la coincidencia de dos curvas, la primera de las cuales corresponde a la hinchazón de los gránulos y la segunda a la desintegración, que tienen direcciones opuestas.

La estructura y características de las pastas de almidón varían en función de la naturaleza física de los gránulos y de los factores de preparación del engrudo; temperatura, tiempo de calentamiento, agitación, presión y concentración.

Los ácidos diluidos de 3% a 5%, y las sales ácidas en ebullición, sacarifican el almidón a la presión ordinaria, pasando por etapas intermedias que se reconocen por coloración con yodo. El primer producto de hidrólisis es el almidón soluble o amilo-dextrina, que da color azul con adiciones de yodo; posteriormente se forman dextrinas de las cuales la primera, eritro-dextrina, da con el yodo una coloración violeta o rojiza; las posteriores, acro y malto-dextrina ya no se colorean con yodo; finalmente, pasando por el estado de maltosa se obtiene la glucosa, donde se detiene la hidrólisis.

En la práctica actual se utilizan con ventaja las enzimas, las que se obtienen de los vegetales y producen el mismo efecto hidrolítico. Para ello se emplea la diastasa que se encuentra en la malta, debiéndose tener la precaución de no exceder la temperatura óptima de 60° a 65°C durante la operación, porque por encima de los 70° se destruye su acción hidrolítica.

Los álcalis también sacarifican el almidón. Se trata un engrudo de almidón al 15% con hidróxido de sodio al 3% y luego se neutraliza el producto sacarificado con ácido acético, obteniéndose así un producto de gran poder aglutinante, traslúcido y gelatinoso que se expende en el comercio bajo el nombre de cola de almidón, cola o goma vegetal, etc. La cola de almidón comunica a las fibras textiles un apresto más firme y rígido que el engrudo, y generalmente se aplica conjuntamente con ingredientes auxiliares, como aceites.

El engrudo de almidón desecado, forma una masa córnea que, abandonada al aire ambiente sufre fermentación láctica, la que puede prevenirse por adición de sustancias antisépticas o conservadoras. (formol, fenol).

Almidones modificados químicamente:

Para la obtención de almidones con viscosidad constante y reducida, se conocen métodos de tratamiento químico previo a la gelatinización, a efectos de modificar la parte externa de los gránulos que conocemos como alfa-amilosa.

Dado que aquellos procesos son particulares y cubiertos por patentes, no se conoce exactamente el detalle del procedimiento, aunque en líneas generales se pueden delinear como almidones oxidados, acidificados e hidrolizados con enzimas.

En el primer caso, oxidados, los almidones son tratados con hipocloritos, peróxidos u ozono, corrigiéndose el pH mediante adiciones de carbonato de sodio; la temperatura es asimismo controlada para evitar la gelatinización.

En el caso de almidones acidificados, se los ha obtenido por tratamiento con ácido clorhídrico o sulfúrico en concentración aproximada de 0,5% a 1,5%, a una temperatura de alrededor de 50°C. Mediante este tratamiento la película externa de amilo-pectina se vuelve más hidrolizable consiguiéndose una solubilización mayor de la beta-amilosa.

En los casos anteriores, en que los almidones han sido tratados con ácido, exhiben una estructura característica por la que el grano entero de almidón se presenta constituido por unidades de 0,3 a 1 micrones, colocadas en capas tangenciales y radiales. Posiblemente ellas están formadas por beta-amilosa, mientras que la amilo-pectina se encuentra entre ellas formando una red. Por el tratamiento ácido esta red protectora se debilita, permitiendo una fácil solubilización de la beta-amilosa mediante la ayuda del calor y la agitación.

Del punto de vista de su aplicación textil la pasta de almidón es una solución aglutinante, que tiende a adherir los hilos, impartiendo tesura, tenacidad, rigidez; asimismo el almidón forma una película que cubre el hilado protegiéndolo contra la acción abrasiva del telar y la fricción de uno contra otro, cuando bajan y suben intermitentemente distintos hilos en el juego de los lisos.

Esta capa de almidón debe tener suficiente elasticidad para soportar la expansión, contraacción y plegado que sufre el hilo bajo la acción del telar.

El uso de almidones con viscosidad baja o alta en el encolado, depende del tipo de hilado que se procesa; así, para hilados gruesos se prefiere una pasta espesa de alta viscosidad, mientras que para hilados finos se utiliza una pasta más fluida.

La pasta de papa (fécula), tiene la ventaja de mantenerse más plástica que la pasta de maíz y por tanto es capaz de adaptarse mejor a las irregularidades del hilado, penetrando mejor y cubriendo los puntos débiles antes que la deshidratación la prive de movilidad; presenta el inconveniente de ser menos aglutinante y estable que la de trigo, arroz y maíz.

A de tenerse muy en cuenta el efecto de la humedad ambiente sobre la película de almidón; estando expuesta al aire seco, la película de almidón sobre los hilados es más dura y frágil que estando en aire húmedo, razón por la cual es conveniente agregarle material higroscópico, como glicerina.

Si la pasta de almidón utilizada ha sido oxidada, tratada con enzimas, preparada con ácidos o álcalis, la película formada sobre el hilado se debilita enormemente.

Si se agrega glicerina, aceite castor, o sebo, se imparte elasticidad a la película de almidón, aunque un exceso de aquellos, lo debilita. Un film de almidón puro es claro y transparente, mientras que con agregados de aceites es blanco y traslúcido.

Aquellos resultados se refieren a las propiedades de la película independientemente del hilo o género, pero indudablemente los resultados serán análogos sobre el hilado cuando en consideración factores de penetración, adhesión, lubricación, etc. Aún cuando para obtener el máximo de tenacidad y transparencia una pasta pura es siempre mejor que una mezcla, desde el punto de vista de la conveniencia del proceso en el telar debe considerarse la rigidez y flexibilidad del hilado mediante el agregado de ablandadores.

2°) Gelatinas y colas animales:

Los términos "cola" y "gelatina" son usados arbitrariamente sin fijar exactamente sus características, consistiendo la diferencia en una distinción de elaboración que se manifiesta en su calidad.

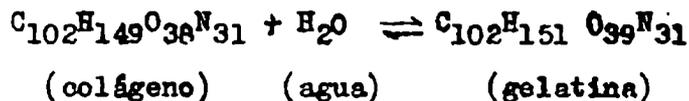
La gelatina es una proteína de constitución molecular definida derivada de una descomposición hidrolítica del "colágeno" obtenidos de los huesos, cartílagos, tendones y piel de los vertebrados.

El colágeno y la gelatina conjuntamente con la queratina y elastina se hallan agrupados como albuminoides en el cuadro general de las proteínas. Por el hecho de que las proteínas de este grupo se obtienen de la estructura esquelética de los

animales (colágeno de huesos y piel; queratina de cabello, cuernos, pesuñas, plumas; elastina de tendones) se las denomina también esclero-proteínas.

El colágeno calentado en agua a 80°C - 90°C es convertido lentamente en gelatina. Esta conversión puede ser acelerada si se lleva el agua a ebullición, pero obtiéndose hidrólisis posterior que redundará en pérdida de gelatina.

Según Hofmeister, la reacción será:



La gelatina es una sustancia ligeramente amarillenta, casi incolora, transparente, amorfa, flexible al estado seco, reteniendo 14% a 16% de agua. Si se la obtiene precipitándola de alcohol es blanca y prácticamente anhidra. Su punto isoelectrico se encuentra a pH : 4.7 . En soluciones neutras o alcalinas se comporta como un ácido.

La gelatina se hincha y aumentará varias veces su volumen cuando es sumergida en agua o ácidos y álcalis diluidos.

La gelatina es un coloide típico del tipo emulsoide. Al ser calentada en el aire, aumenta varias veces su volumen original, se vuelve blanda y finalmente se descompone desprendiendo amoníaco y bases piridínicas. Una propiedad característica es la siguiente: soluciones al 1% a una temperatura de 10°C forman una jalea consistente.

Es insoluble en disolventes orgánicos; los ácidos tánico y fosfotungsténico la precipitan de sus soluciones, sirviendo por lo tanto como reactivos cuali y cuantitativos de la gelatina.

La gelatina se descompone con licuefacción, por bacilos denominados "B. fluorescens liquefaciens. B. prodigiosus", hidrolizándose la gelatina en peptonas, amino-ácidos, sin formarse escatol o indol.

Desde el punto de vista comercial la gelatina pura tiene la ventaja sobre la cola de dar un producto de mayor consistencia, más claro y libre de impurezas, pudiéndose clasificar en tres tipos según su pureza: Gelatina Comestible, Gelatina Técnica y Colas.

Cuando se extrae el contenido protéico de los huesos, cartílagos y tejidos conjuntivos bajo condiciones cuidadosamente controladas, se obtiene una mezcla compleja de proteínas que se conoce genéricamente como "gelatinas". Se conocen también productos obtenidos de caseína, albúmina, pescado, etc.

En la elaboración de gelatinas, la primera extracción se efectúa a baja temperatura, las extracciones subsiguientes se llevan a cabo a temperaturas progresivamente mayores hasta llegar a la ebullición, obteniéndose así productos más oscuros y de menor consistencia. Los primeros extractos se conocen como "gelatinas", mientras que los últimos son "colas", asignándose a los primeros mayor viscosidad y consistencia.

Químicamente es difícil diferenciar una gelatina de una cola, por cuanto tienen aproximadamente el mismo contenido de nitrógeno. Otros valores que en conjunto dan una indicación de la calidad, son: acidez, pH, humedad, cenizas.

Las características más importantes son la viscosidad y consistencia, que son correlativas y son determinadas con la prueba de Bloom.

El número de Bloom se basa en el peso en gramos requerido para forzar un émbolo en un tubo "gelómetro" a una distancia de 4mm. cuando se encuentra lleno de gelatina.

Los factores que contribuyen a variar esos valores, son: 1°) la concentración, 2°) la temperatura y tiempo con que fuera preparada la solución, y 3°) la relación del área del pistón al de superficie de jalea.

La determinación de gelatinas se efectúa a una concentración de 6,66 % , mientras que las colas se determinan a 12,5 % , debiéndose especificar qué escala se use cuando se da el valor de la consistencia.

La viscosidad de la gelatina puede ser expresada en términos de milipoise (viscosidad absoluta) dina-segundo por centímetro cuadrado, o viscosidad relativa respecto al agua a una temperatura de 60°C.

La gelatina puede variar su viscosidad por su contenido en cenizas. Los cloruros y nitratos tienden a disminuir su viscosidad, mientras que los sulfatos la aumentan. Gelatinas clarificadas con alumbre muestran una viscosidad anormalmente

alta. El cloruro de zinc que antes se usaba como agente higroscópico y preservativo, disminuye enormemente la viscosidad.

La acidez óptima de la gelatina corresponde a pH 6.3 . Gelatinas con valores ligeramente alcalinos tienden a promover putrefacción bacteriana, mientras que valores exclusivamente ácidos favorecen la hidrólisis con pérdida de viscosidad.

Cuando se la utiliza en la preparación de encolado y aún ante la presencia de otros ingredientes como aceites sulfonados que tienden a llevar el pH a punto neutro o ligeramente alcalino, la gelatina puede descomponerse, para prevenir lo cual, hay que agregar preservativos como formol, fenol, que muchas veces insolubilizan la gelatina sobre el hilado, siendo difícil de removerla luego por lavado, con lo que se crean defectos de teñido. Un inconveniente del uso de gelatinas es la facilidad con que hidrolizan sus soluciones acuosas.

La gelatina o cola colocada en agua fría tiende a absorber varias veces su peso en agua, sin disolverse, hinchándose considerablemente. El tipo de jalea formado es un índice del grado de material y depende de: 1°) la concentración a que la solución fué evaporada antes de gelificar, 2°) el pH; 3°) cenizas.

Una gelatina de calidad presenta un valor promedio de los siguientes datos:

	Máximo	Mínimo	Promedio
pH .....	6,9	5,6	6,3
Porcentaje de humedad .....	11,8	8,9	10,8
Porcentaje de cenizas .....	3,9	1,1	2,3
6,66 % de concentración (N° de Bloom) .....	250 grs.	75 grs.	140 grs.
Viscosidad .....	105 mlp.	25 mlp.	71 mlp.
Agua absorbida, por gramo .....	20 grs.	7 grs.	12 grs.

En general, se utiliza el encolado de gelatina con una concentración de 3% para hilados usados en géneros pesados, pero puede utilizarse 1% en hilados usados para géneros de construcción sencilla.

Se pueden mencionar como hechos establecidos, que:

- 1°) Cuando es mayor la viscosidad de la solución, tanto mayor es la cantidad de encolado depositado sobre el hilado.
- 2°) Cuando la concentración de gelatina es la misma, es más conveniente el uso de mezclas de encolado con mayor viscosidad. Una concentración de 0,64 % de gelatina en la mezcla, deja 1,20 % de encolado sobre el hilado.
- 3°) La viscosidad debe comprender un óptimo de concentración para obtener la máxima eficiencia del hilado en su comportamiento textil.
- 4°) En principio, un aumento en la temperatura de encolado trae aparejada una disminución en la viscosidad de la mezcla y con ello un depósito menor de ella sobre el hilado. En general se determina una temperatura óptima, en función de las demás variables del caso. La temperatura recomendable es de 60°C, para obtener una viscosidad de 1,18 relativa al agua a 60°C.

Se ha demostrado que por cada 5°C que se aumenta la temperatura de una solución de gelatina por encima de los 70°C, se produce un decrecimiento del 5% en su consistencia.

El Dr. W. Yelland (Textile Research Journ. 1941) que ha realizado estudios en el Instituto de Tecnología de Massachusetts sobre encolado del rayón viscosa con gelatina, ha llegado a conclusiones interesantes, usando gelatinas y colas de distinta pureza.

El estudio del comportamiento del hilado encolado fué hecho con un criterio científico contando el número de roturas y defectos que se producían en el telar al tejer los hilados en prueba.

En principio, determinó que un hilado sumergido en solución de colas o gelatinas inferiores, absorbía mayor cantidad de gelatina que un hilado sumergido en solución de gelatina más refinada, en menor concentración pero de igual viscosidad.

Asimismo la cola demuestra cubrir mejor el hilado y distribuirse mejor que la gelatina refinada, como se observan secciones transversales del hilado, que muestran los filamentos con la película más extendida a su alrededor.

En estas pruebas experimentales se usó gelatina purificada en concentraciones de 1,8 % y cola en concentraciones de 3 %, con viscosidades respectivamente de 1,99 y 2,01, con respecto al agua a 60°C. Como ablandador se utilizó una mezcla de aceite de oliva sulfonado y aceite de coco.

El porcentaje residual en el hilado después de secado y acondicionado en un ambiente con 12 % de humedad relativa, fué de 2,7 % para gelatina purificada, y 4,3 % para cola.

	Gelatina	Cola
Porcentaje en la solución	1,8	3,0
Viscosidad respecto al agua a 60°C.	1,99	2,01
Porcentaje de encolado residual sobre el hilado	2,7	4,3

Se podrá apreciar que aún cuando ambas soluciones tenían prácticamente las mismas viscosidades, la solución de gelatina con menor concentración deja un residuo menor que la solución de cola con concentración mayor. Ello indica que la mejor calidad de gelatina, no compensa la menor concentración usada, y el utilizarlo con la misma concentración que la cola no resulta económico por su alto precio.

Un inconveniente en el uso de colas lo representa el hecho de que puede dejar manchado el género, con el consiguiente perjuicio en el teñido de géneros delicados.

Caseína: Características químicas:

Es un producto secundario de la industria lechera, preparada a partir de leche descremada. Constituye un producto no homogéneo, una mezcla de proteínas que en su conjunto poseen propiedades que dependen del método de obtención y la fuente animal de origen, aunque en general se sobreentiende que la caseína proviene de leche de vaca, salvo especificación contraria.

La caseína es una sustancia anfótera, capaz de combinarse con ácidos o bases para formar sales denominadas "caseinatos".

La leche natural contiene:	Agua	87,3	%
	Lactosa	4,9	%
	Caseína	3,1	%
	Grasa	3,7	%
	Albúmina	0,5	%
	Varios	0,5	%
		100	%

,variando sus proporciones en función de factores locales de la cría de la vaca. (clima, pastos, época, etc.)

La leche descremada contiene partículas o micelas más pesadas que el medio, permaneciendo sin disolver. Estas micelas invisibles al microscopio son partículas de caseína dispersas al estado coloidal, siendo visibles al ultramicroscopio en franco "movimiento browniano". Son filtrables en porcelana o por ultrafiltración en colodio y gelatina. Adiciones de hidróxido de sodio dispersan aún más las micelas de caseína, haciéndolas invisibles aún al ultramicroscopio. Su tamaño varía entre 8 a 200 micrones.

Las micelas se encuentran en la leche como fosfocaseinatos de calcio, que exhibe características de suspensoide y emulsoide, del primero por coagular en el punto isoeléctrico y del segundo por formar jaleas al precipitar.

La coagulación de las micelas de caseína se verifica por calentamiento a más de 100°C, por adición de alcohol o sales, llevándola al punto isoeléctrico, por electrodiálisis, o por acción del cuajo.

La leche descremada fresca presenta un pH 6.6, agregándole ácido el caseinato de calcio se descompone liberando caseína cuyas micelas presentan su punto isoeléctrico a pH 4.6; bajo esas condiciones la dispersión no es ya más estable y precipita un coágulo libre de albúmina o "globulina", quedando los iones de calcio como sales solubles en el suero. Se utilizan generalmente:  $SO_4H_2$ ,  $ClH$ ,  $CH_3-COOH$ , ácido láctico que puede producirse naturalmente en la leche por fermentación de la lactosa mediante la acción del bacilo "Sterptococcus Lactis" en la leche. Este último método es empleado en nuestros días. La caseína debe ser mantenida entre pH 2.5 y pH 8.5, si se quiere evitar su descomposición.

También puede coagularse la caseína mediante la adición de una enzima, quimosina, presente en el estómago de terneros, llamada "cuajo". Las condiciones óptimas de precipitación se presentan a 40°C y a pH 6.0, coagulando como para-caseinato.

La caseína, por debajo de su punto isoeléctrico pH 4.6, se combina con ácidos, y, por encima de aquél se combina con alcalis, formando sales de carácter electrolítico en que intervienen los radicales amino o carboxilo de los amino-ácidos constituyentes.

La solubilidad de la caseína recientemente coagulada varía enormemente de la caseína secada, por la rapidez que presenta la primera en oposición a la segunda. En líneas generales, la solubilidad decrece cuando es menor la humedad de la caseína, dependiendo en principio de la temperatura a que se le haya secado, el tiempo que haya estado en depósito, etc. La caseína es insoluble en soluciones diluidas de sales neutras como el Na, ClK,  $SO_4Na_2$ , etc.

La diferencia de solubilidad entre caseína seca y fresca es más pronunciada en medio ácido. Los gránulos de caseína seca se hinchan marcadamente y se ablandan

antes de entrar en solución. La velocidad de solubilización es mayor a mayor temperatura y a mayor concentración, siendo el siguiente el grado de efectividad:

$PO_4H_3$  ,  $ClH$  ,  $NO_3H$  ,  $CH_2-Cl-COOH$  ,  $SO_4H_2$  ,  $CH_3-COOH$

La caseína seca es soluble en grado mayor en soluciones alcalinas, siendo su velocidad de solución directamente proporcional a la concentración del álcali, aproximadamente igual para hidróxido de sodio, potasio y amonio, pero menor para los hidróxidos alcalinotérreos.

Métodos de elaboración:

La caseína de uso industrial se prepara según cuatro métodos distintos que dan lugar a diferentes tipos de caseínas:

- 1°) Caseína láctica
- 2°) Caseína de cuajo
- 3°) Caseína de ácido clorhídrico
- 4°) Caseína de ácido sulfúrico

El proceso, en líneas generales, consiste en todos ellos en tratar la leche previamente descremada, con un agente que precipite la caseína que se encuentra dispersa al estado coloidal.

Ello se consigue agregando, sobre leche a una temperatura de 43°C a 59°C, la cantidad necesaria de  $ClH$ , 1% ó  $SO_4H_2$ , 0,2%, para obtener una acidez del medio correspondiente al pH 4.8; la acción de las bacterias denominadas lacto-bacilos determinan la fermentación de la lactosa de la leche con formación de ácido láctico natural, que actúa como coagulante de la caseína.

En la práctica se utiliza el suero ácido proveniente de la leche anteriormente tratada; por último se puede agregar a la leche, a 36°C, el cuajo proveniente del estómago de los rumiantes y que produce un coágulo llamado paracaseinato, muy utilizado para la fabricación de galalita mediante la adición de formol que la insolubiliza.

El coágulo de caseína, precipitado grumoso o granulento, se calienta con vapor directo o con camisa de vapor, con una temperatura y tiempo dependientes de la viscosidad que se desee en el producto final.-

Posteriormente se exprime el exceso de líquido, que constituye el suero, de aplicación subsidiaria en la industria lechera; del producto exprimido se elimina la acidez restante con sucesivos lavados de agua fresca, se seca a 85°C y finalmente es molido según las especificaciones requeridas en el comercio.

Las caseínas preparadas con ácidos clorhídrico o sulfúrico, presentan soluciones de alta viscosidad que en la práctica son más difíciles de disolver que las de baja viscosidad. De los ácidos mencionados es preferible usar el  $ClH$ , porque se obtiene una caseína con poco contenido de cenizas, lo cual es preferible, porque un aumento de cenizas supone el uso de mayor cantidad de agua de disolución para obtener una viscosidad dada.

Durante las adiciones de ácido, se ha de tener muy en cuenta en no exceder un pH mayor de 4.8, por cuanto lo contrario podría producir la descomposición de la caseína.

Las condiciones que debe reunir la caseína bien elaborada son las siguientes:

- 1°) Ser prácticamente inodora
- 2°) Tener un reducido contenido en grasa
- 3°) Presentar buena solubilidad en los álcalis
- 4°) No producir espuma en sus soluciones
- 5°) Mantener un contenido constante de cenizas

La caseína de buena calidad tiene un ligero olor a leche, debiendo rechazarse si huele a rancio o a queso; su color debe ser ligeramente amarillento, de preferencia blanco, sin presencia de partículas oscuras.

La composición analítica debe obedecer a las siguientes especificaciones:

	Caseína con 10% de humedad	Caseína anhidra
Proteína, mínimo .....	78 %	86,7 %
Agua, máximo .....(Comercial)	12 %	
Ceniza, máximo .....	4 %	4,4 %
Grasa, máximo .....	3 %	3,3 %
Acidez, en cc de $HONa$ N/10 en 1 gr. de caseína, máximo .....	12,5 %	13,9 %
Viscosidad Engler, a 40°C, solución 12% con bórax, mínimo	1,4	1,4

En lo que al grano molido se refiere, la caseína se expende según la siguiente

clasificación de tamizado:	Grueso	;	20	mallas	por	pulgada	inglesa
	Mediano	;	35	"	"	"	"
	Fino	;	65	"	"	"	"
	Muy fino	;	80	"	"	"	"

Aplicaciones de la caseína:

La caseína tiene aplicación en la elaboración de pinturas al agua, colas para carpintería, colas para papel, y fabricación de galalita.

En la preparación de colas existen innumerables variantes que comprenden la adición de aceites de lino, aceite de tung, ceras, latex, almidón, gelatina, inclusive hexametilentetramina, que forma películas sumamente resistentes.

En las líneas siguientes hemos de estudiar las colas de caseínas en su carácter de adhesivo. La caseína no se disuelve en el agua, sino que se hincha absorbiendo varias veces su volumen en agua; para poner en relieve sus propiedades adhesivas es necesario agregarle un agente disolvente, un álcali por lo general, debiéndose tener en cuenta si se desea tener una cola de baja o alta viscosidad, de rápida o lenta solubilidad, pues de ello variarán las condiciones de trabajo. La solubilidad es proporcional a la cantidad de ~~casión~~ agregada en su preparación.

La mejor cola se prepara con caseínas de baja viscosidad, con las que se obtiene gran poder adhesivo; la caseína láctica es la que cumple mejor aquella condición, siendo de gran solubilización.

Las colas de caseína se preparan al estado líquido, para uso inmediato, o bien se mezclan los ingredientes secos en polvo, guardándose en tal forma hasta el momento de ser usados, en que una simple adición de agua basta para solubilizar la caseína,

Cualquiera sea el método de trabajo, son habituales colas de caseína que tienen 3 a 4 gramos de agua por gramo de caseína seca. El agua suele contener 5% a 10% de álcalis, disueltos, el pH no debe exceder de 10.5, pues en esas condiciones, la caseína pierde NH<sub>3</sub> por hidrólisis y se desnaturaliza, de lo cual se deduce que hay que elegir muy cuidadosamente las fórmulas y las condiciones a emplear.

Colas reversibles: La relación: caseína/agua, y la relación: álcali/caseína, gobiernan muchos factores y propiedades de la solución, y entre ellos, la viscosidad. El primer cociente muestra su importancia a primera vista, el segundo nó, pero es tan importante como el otro.

El álcali más comunmente usado es el HONa. El (OH)NH<sub>4</sub> también puede usarse y tiene ventajas cuando se desea una alta viscosidad, con poca caseína y muy pequeña hidrólisis. Se pueden obtener consistencias semejantes con las fórmulas:

- A. { Caseína 100 grs.  
Agua 300 grs.  
OHNa 8 grs. (0,2 equivalente)
- B. { Caseína 100 grs.  
Agua 600 grs.  
OHNa 4 grs. (0,1 equivalente)
- C. { Caseína 100 grs.  
Agua 600 grs.  
OHNH<sub>4</sub> 13 cc. (28.29 % NH<sub>3</sub> solución) (0,2 gr. equivalente)

Nótese que en tanto que A, B y C difieren en el contenido en caseína de 2 a 1, la consistencia será la misma. Dentro de las limitaciones del uso, es un factor importante ya que corresponde al área cubierta por un gramo de caseína en base seca.

El método de preparación consiste en poner la caseína con una parte del agua, esperar 10 minutos y añadir el álcali. La solubilidad total se obtiene en A en otros 10 minutos, pero para las fórmulas B y C se requiere un mínimo de media hora. Si la mezcla es calentada a 60°C o bien se utiliza agua caliente para empapar la caseína, se puede acelerar la velocidad de disolución.

La cantidad mínima de OHNa necesaria para disolver 100 gramos de caseína en 600 gramos de agua, es de 3,95 gramos (0,099 equivalente); con tan baja alcalinidad la disolución es lenta, pero se acelera si se calienta a 60°C. En lugar de utilizar OHNa se pueden usar sales sódicas hidrolizables: bórax, carbonato, fosfato, fluoruro, hiposulfito, arseniato, tungstato, aluminato, resinato, silicato, y sales orgánicas.

Una fórmula eficaz sería:

<u>D.</u>	{	Caseína	100 grs.	
		Agua	600 grs.	
	{	Sal sódica de	Bórax . 10 H <sub>2</sub> O	14,7 grs.
			Fosfato trisódico. 12 H <sub>2</sub> O	12,3 grs.
			Estanato. 3 H <sub>2</sub> O	20 grs.
			Carbonato	16 grs.
			Arseniato. 12 H <sub>2</sub> O	30 grs.
Fluoruro	64 grs.			

Con el fluoruro de sodio siempre hace falta calentar. Para operar a temperatura ambiente, conviene siempre aumentar el contenido en álcali y usar caseína finamente granulada (60-80 mallas por pulgada).

Una ventaja en el uso de sales radica en que una variación en la cantidad de sal usada, no altera grandemente el pH de la solución, con lo que no se corre el riesgo de degradar la caseína.

Usando álcalis fuertes, la máxima viscosidad relativa se alcanza al pH 11-12 ; en medio ácido con ClH , se obtiene una máxima viscosidad a pH 2.8 , lo cual es comparable al pH 9-10 .

Utilizando hidróxido de amonio como salificante, se impide la hidrólisis y por tanto la caída de la viscosidad a pH elevados.

El máximo se alcanza prácticamente con OHNH<sub>4</sub> a pH 9.2 . El bórax tiene un máximo a pH 8.1 . Debe anotarse que los máximos valores de la viscosidad relativa para los diferentes álcalis no son los mismos.

Como se ha dicho, la elección de los factores pH, álcali y agua dan productos adaptables a diferentes circunstancias.

La descomposición de los geles se evita con antisépticos (como naftol, timol, nitrobenzene, fenol, etc.). Se aconseja, por otro lado, para evitar la degradación por hidrólisis, no pasar de pH 10 . Sin embargo, la caída de viscosidad, no va acompañada en los primeros días, de la caída en poder adhesivo.

Cuando se quiere preparar, por Vía Seca, para añadir sólo el agua en el momento oportuno, se puede recurrir a sales que dejen HONa en libertad al agregarle agua.

Una fórmula tal contiene hidróxido de calcio, que reacciona con la sal sódica hidrolizable cuando se agrega agua.

<u>E.</u>	{	Caseína	100 grs.
		OH <sub>2</sub> Ca	7,4 grs.
		((Anión)Na	0,2 grs.

El (anión)<sup>-</sup> puede ser tartrato, citrato, salicilato, fosfato, fluoruro, silicato, arseniato, etc. Se pueden usar sales de K . Por cada 100 gramos de caseína se usarán 300 gramos de agua.

La fórmula es irreversible. Se puede usar por 15 ó 20 horas. El precipitado de (X)<sub>2</sub>Ca reacciona con la caseína, dando caseinato de Ca insoluble. Sin embargo no es una cola muy resistente al agua. Esta fórmula no deja cal libre una vez verificado el proceso.

Colas irreversibles: Se ha recurrido a la adición de: formol, hexametilentetramina, paraformaldehído, acetaldehído, etc., pero en el uso de carpintería no se ha probado su éxito. En cambio, industrialmente, la transformación en caseinato ha mostrado sus ventajas. Entre otras porque el (OH)<sub>2</sub>Ca (cal) es más barato. El uso de sales solubles de Ca queda a su vez limitado por la rapidez con que se forma el caseinato insoluble, en tanto que el (OH)<sub>2</sub>Ca tiene la solubilidad limitada que hace falta. Por otro lado, el tartrato, más difícilmente soluble, hace muy lento el proceso de transformación del caseinato cálcico; se pueden usar también los hidróxidos de bario y de magnesio.

La fórmula A se puede hacer resistente al agua añadiendo (OH)<sub>2</sub>Ca, en esta forma:

<u>G.</u>	{	Caseína	100 grs.
		Agua	250 grs.
		OHNa	11 grs. (0,275 grs.equivalente)
		((OH) <sub>2</sub> Ca	20 grs. (0,54 grs.equivalente)

La cal se agrega al final, luego de solubilizada la caseína; la cola se puede usar por 6 ó 7 horas. La máxima cantidad de (OH)<sub>2</sub>Ca por caseína es: 6,7 gr. (Ca(OH)<sub>2</sub>)

La fórmula G está excedida para asegurar una buena acción. Se puede, en esta fórmula bajar a 4 gr. el contenido en álcali, pero se debe aumentar el agua para compensar el aumento de viscosidad. Cuando se usa OH.NH<sub>4</sub> en vez de OHNa, también se debe aumentar el agua.

3°) Gomas vegetales:

Las gomas son utilizadas para suministrar al hilado características de rigidez, de modo que al formar un film más tieso, le permita resistir mejor la fricción que sufre en su paso por los telares. Existen dos tipos de gomas: la llamada Goma Británica, y la Pectina Vegetal.

La goma Británica es, en principio, dextrina obtenida tratando químicamente, con ayuda del calor, distintas variedades de almidón. (Maíz, etc.)

Se conoce la conversión de la dextrina en amilodextrina, eritrodextrina y acrodextrina como se describiera al tratar sobre los almidones.

Las soluciones de dextrina se diferencian de las de almidón porque son más fluidas que estas últimas, y por tanto más penetrantes.

Las gomas vegetales son secreciones de carácter amorfo, que se hinchan en el agua, conociéndose:

Goma Arábica, constituida por fragmentos brillantes, irregulares, de color blanco, "arabina", y sales de calcio, magnesio y potasio del ácido arábico. No es higroscópica y es soluble totalmente en el agua. Sus soluciones son claras, espesas y aglutinantes.

Goma Tragacanto: constituida por fragmentos córneos, inodoros, traslúcidos, provenientes de la especie "astragalus". Es un mucilago, hinchándose en el agua sin dar soluciones filtrables. Semejante a aquel es el agar-agar.

Las Pectinas Vegetales: Las pectinas vegetales tienen la ventaja de dar hilados con mayor resistencia a la rotura que cuando son tratados con dextrinas, y también dan un film transparente y elástico. La desventaja que presenta es la dificultad en teñir y dar apresto a los géneros provenientes de encolados con pectinas. La causa de esa dificultad obedece a que en la pectina quedan restos de cáscaras vegetales y otras impurezas con alto contenido de tanino. Esas partículas extrañas no alcanzan a formar una dispersión coloidal y precipitan sobre la superficie del hilado provocando manchas en el teñido.

Recientemente se ha empleado con éxito una goma vegetal obtenida de la semilla de soya, después que se ha extraído con disolventes el aceite de la misma.

4°) Aceites secantes:

Las grasas y aceites son glicéridos de ácidos grasos saturados y no-saturados que responden a la fórmula general  $C_nH_{2n+1} \cdot COOH$  y  $C_nH_{2n-1} \cdot COOH$  respectivamente en que  $n$  alcanza valores elevados.

Las grasas pueden ser duras, como sebos, según que estén formadas por ésteres de ácidos saturados (ácidos palmítico y esteárico) exclusivamente, o blandas si además incluyen, como la manteca de cerdo, ésteres de ácidos no saturados (ácido oleico)

Los aceites vegetales son mezclas de triésteres glicéricos de ácidos no saturados, comprendiendo dos grupos esenciales: aceites no secantes y aceites secantes. Al primer grupo pertenecen los aceites de oliva y almendras, que, saponificados, dan ácido oléico exclusivamente. Los aceites semi-secantes, como aceite de maní, algodón, castor, girasol, colza, maíz, comprenden mezclas de ácidos saturados y no-saturados.

Los aceites secantes: son aquellos que expuestos al aire se estabilizan, formando una capa sólida al cabo de un corto tiempo. Ello se produce tomando oxígeno de la atmósfera aunque ello no sea imprescindible, por cuanto puede efectuarse por polimerización de las dobles o triples ligaduras en ambientes de gases inertes, como nitrógeno o anhídrido carbónico.

Los aceites secantes más conocidos son, por orden de importancia: aceite de lino, de China o Tung, de perilla, de nuez, existiendo otros como amapola y soya, aunque no son muy utilizados en la industria.

El aceite de lino es, conjuntamente con el de tung, el más utilizado, especialmente en pinturas y barnices. Los siguientes valores permiten una comparación de los mismos:

	Aceite de Lino	Aceite de Tung (Aleurites) (Montana)
Peso específico 15°/15° C	0,930-0,938	0,939-0,949
Peso molecular	870	870
Viscosidad	0,5 poise	3 poise
Índice de iodo	175 - 202	163 - 171
Índice de refracción a 25°C	1,48-1,47	1,51-1,52
Tiempo de secado	2-3 días	1 hora
Por calentamiento: viscosidad	aumenta	aumenta
i. de refr.	aumenta	disminuye
peso especif.	aumenta	aumenta

La composición química es distinta y la proporción de ácidos grasos saturados y no-saturados determina las características propias de cada aceite:

	Lino	Tung
Ácidos palmítico y esteárico (saturados)	8 %	3 %
Ácidos oleico y eláidico	5 %	10 % - 15 %
Ácido linoléico	48 %	-
Ácido linoleico	34 %	-
Ácido elaeosteárico	ausente	80 %
Oxiácidos y glicerilo		

Las características del secado del aceite de lino están determinadas por los glicéridos de ácido linólico y linoleico, mientras que en el aceite de Tung está determinada por el glicérido de ácido elaeosteárico, que se diferencia por el número y ubicación de las dobles ligaduras. Así, el ácido linólico,  $C_{17}H_{31}.COOH$  y linoleico  $C_{17}H_{29}.COOH$  con dos y tres dobles ligaduras respectivamente, presentan los enlaces no saturados separados por radicales  $CH_2=$ , mientras que el ácido elaeosteárico presenta sus enlaces no-saturados separados por radicales  $CH=$

#### 5°) Resinas sintéticas y ésteres:

Recientes adelantos técnicos han dado gran impulso al uso de resinas sintéticas en su aplicación textil, para producir efectos variados de rigidez y flexibilidad.

Hasta el presente ha sido muy común el uso de resinas naturales entre las que conocemos la llamada "colofonia", que constituye un derivado del ácido abietico,  $(CH_3)_2.CH(CH_3)_2C_{14}H_{16}.COOH$ , y que se caracteriza por sus reacciones con los aceites no-saturados, modificando notablemente las características de la película formada por los mismos.

Las resinas sintéticas pueden actuar como meros diluyentes del aceite, o bien pueden reaccionar con el mismo modificando su grado de polimerización: el rol de dichas resinas en la formación de la película no está aún bien explicado, suponiéndose que alteran la velocidad del secado y la estructura de dicha película.

Las resinas sintéticas constituyen un grupo de compuestos orgánicos sumamente complejos, que hasta el presente han sido usados principalmente para pinturas y elaboración de cuerpos plásticos. Químicamente consideradas, constituyen una clase de cuerpos inertes, con propiedades físicas variables que son las que le asignan sus características.

Desde el punto de vista textil, comprenden la siguiente clasificación:

- 1°) Aquellas que se encuentran polimerizadas antes de su aplicación.
- 2°) Aquellas que requieren la acción del calor para completar su polimerización y endurecimiento.
- 3°) Aquellas que requieren exposición al aire para obtener su oxidación.

Entre las resinas utilizadas en el encolado de rayón, podemos mencionar, entre otras las resinas acrílicas, vinílicas, derivadas de: urea, piroxilina, polystirene, fenol. Ciertas resinas pueden ser dispersadas con ayuda de bórax o silicatos solubles que, por secado, dan lugar a un gel irreversible.

Por su modo de aplicación podemos considerarlas en tres tipos:

- 1°) Por formación química de la resina sobre la fibra misma.
- 2°) Por disolución de la resina en un disolvente, impregnación del hilado y posterior evaporación.
- 3°) Por dispersión acuosa de la resina mediante el uso de emulsiones.

Conocemos la impregnación de la fibra en soluciones de urea tratando aquella posteriormente con formol, lo que da lugar a la formación de la resina.

El polivinil-alcohol, que es fácilmente dispersable o soluble en agua, da soluciones acuosas estables por tiempo indefinido.

El hilado impregnado en aquellas soluciones forma una película, por evaporación del agua, que tiene la característica de ser tenue, inodora, transparente, inalterable a la acción de los microorganismos; estas películas son sumamente resistentes a los aceites grasos y disolventes orgánicos.

El polivinil-alcohol es un poderoso adhesivo que se usa mezclado con ingredientes como látex, caseína, almidón, dextrinas.

En el encolado del rayón-acetato, se lo utiliza en una concentración de 6%, al estado de acetato de vinilo no polimerizado disuelto en tolueno. Sometiendo el hilado a la luz, se polimeriza el acetato de vinilo, obteniéndose con ello el buscado efecto de encolado; el hilado así encolado debe ser descrudado con benceno una vez hecho el tejido.

Una mezcla de encolado poco conocida consiste en una solución o dispersión acuosa de ésteres carboxílicos de celulosa, preparados por esterificación directa de la celulosa. El algodón puede ser esterificado con ácido oxálico o maleico en presencia de anhídrido cloro-acético. Se han utilizado también ésteres alquílicos de carbohidratos que parecen ser más satisfactorios que el almidón, siendo preparados por acción del óxido de propileno sobre almidón o celulosa en medio acuoso ligeramente alcalino.

6°) Agentes auxiliares:

Constituyen una serie variada de sustancias que cumplen el objetivo de facilitar la acción de los materiales de encolado.

Ellos comprenden:

- a) Suavizantes
- b) Emulsificantes y humectantes
- c) Preservativos
- d) Delicusscentes

cuyo efecto consiste respectivamente en:

- 1°) Lubricar y conservar flexible la película de encolado.
- 2°) Facilitar la dispersión de las emulsiones, y su mejor penetración en la fibra.
- 3°) Mantener estable la materia orgánica impidiendo su descomposición por microorganismos
- 4°) Absorber la humedad del aire ambiente evitando se reseque el film encolado sobre el hilado.

Los auxiliares están constituidos por derivados naturales y sintéticos de grasas, ceras, alcoholes, que pueden ser sulfonados, aminados, salificados, esterificados, etc.

El producto más antiguo y usado en el tratamiento de textiles es el jabón, el cual, disuelto en agua blanda es un excelente agente detergente y dispersivo, además de emulsificante; su única y principal desventaja radica en que el agua dura precipita jabones de calcio y magnesio sobre la fibra, con el consiguiente perjuicio en el descrudado y teñido del género. El aceite Rojo Turco, éster sulfúrico del ácido ricinoleico,  $C_{17}H_{32}SO_4H-COOH$ , es más estable que el jabón, pero sus propiedades humectantes son más pobres; el monopol, un producto más sulfonado aunque en menor escala, presenta los mismos inconvenientes.

a) Suavizantes: El uso adecuado de un suavizante altera notablemente los resultados obtenidos en el encolado de un hilado, dependiendo fundamentalmente del tipo del hilado y del uso a que se destine el mismo.

Un encolado a base de almidón con glicerina producirá elevada cohesión, mientras que el agregado de aceite de oliva sulfonado suministrará más flexibilidad a la película sobre la fibra.

El agregado de suavizantes a un encolado, puede tener los siguientes propósitos:

- 1°) Producir una película flexible y plegable.
- 2°) Reducir la aspereza producida por ingredientes como el almidón.
- 3°) Facilitar la penetración del encolado en el interior de la fibra.
- 4°) Suministrar lubricación a la superficie del hilado para facilitar su deslizamiento por y sobre las partes mecánicas del telar.
- 5°) Evitar que el roce de una fibra contra su vecina produzca filamentos rotos.
- 6°) Favorecer la elasticidad del hilado encolado.
- 7°) Mejorar el tacto del género terminado.
- 8°) Proveer a una distribución uniforme del encolado sobre el hilado.

Por lo general los suavizantes están preparados a base de material oleaginoso, grasas animales, aceites vegetales y minerales, ceras vegetales y animales.

Entre los materiales más comunes en la preparación de suavizantes podemos citar: aceites de oliva, castor, algodón, coco, palma, esperma, maní; estearina, parafina, cera japonesa, cera de abejas, cebo animal y vegetal. Las ceras, que son los compuestos más apreciados constituyen ésteres de alcoholes de alto peso molecular, pudiéndose mencionar: cera de abeja o palmitato de miricilo ( $C_{15}H_{31}.COO.C_{31}H_{63}$ )

cera china o cerotato de cerilo ( $C_{25}H_{51}.COO.C_{26}H_{53}$ )  
como también carnaúba, spermaceti y otras.

Estas sustancias por lo general no se usan al estado puro, sino que son modificadas según la aplicación que reciban, obteniéndose derivados sulfonados, aminados, que son más activos y más solubles en agua.

b) Humectantes, dispersivos, emulsificantes: Se conocen una serie de cuerpos como agentes de superficie activos, que actúan como dispersivos, detergentes, humectantes, etc., y cuya acción consiste en disminuir la tensión interfacial de un líquido con el medio que lo rodea, que puede ser aire, líquido o sólido.

La función del agente es generalmente específica; su constitución química varía desde sales inorgánicas como fosfatos y silicatos complejos hasta compuestos orgánicos; estos agentes son sustancias cuyas moléculas poseen una parte polar o hidrofílica, con preferencia por el agua, y otra parte no polar o hidrofóbica, con afinidad por la fase orgánica. La parte hidrofílica posee grupos OH, COOH, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, etc., mientras que la parte hidrofóbica contiene cadenas hidrocarbonadas aromáticas y alifáticas.

Estas sustancias se clasifican según el material sobre el que actúan: agua pura, alcalina, ácida, oxidante, disolvente orgánico, etc., en los que demuestran propiedades distintas.

El jabón es de todos el agente humectante más antiguo y conocido, siguiéndole en orden de uso el aceite Rojo Turco y monopol. Recientemente, Van Antwerpen ha publicado en el Industrial Engineering Chemistry (1941) una lista con 275 productos comerciales usados en la industria, que representan solo los tipos de cada serie, comprendiendo alcoholes sulfonados primarios y secundarios, sulfoamidas, ésteres sulfonados de ácidos mono y dibásicos, sulfatos de radicales alquílicos y arílicos.

En la parte de emulsiones hemos visto con más detalle, bajo el título de Emulsificantes, el comportamiento teórico de estos cuerpos cuya acción sobre la tensión superficial es la misma.

c) Preservativos: Ciertos tipos de encolado tienen propensión a favorecer el crecimiento de microorganismos, esporas, hongos y bacterias. Los encolados con almidón y gelatinas constituyen un excelente campo de cultivo. Si el género encolado contiene material higroscópico, o bien su humedad es mayor al 8%, habrá posibilidad de que crezcan esporas. Aún cuando existe un sinnúmero de antisépticos o preservativos, existe una infinidad de microorganismos diferentes, lo que no permite determinar la cantidad mínima apropiada para cada tipo.

Asimismo, por acción del tiempo, condiciones de humedad y temperatura, al estacionar un material encolado, éste tiene tendencia a sufrir descomposición, enranciamiento, oxidación, lo que significa un grave inconveniente para la práctica del encolado en ambos aspectos; técnico y económico.

Los almidones provenientes de tubérculos, se enrancian con más facilidad que aquellos provenientes del fruto de la planta, y dan lugar a la descomposición con formación de dextrina, glucosa, anhídrido carbónico, alcohol amílico y etílico, ácidos acético y butírico.

Las gelatinas y caseínas sufren una descomposición de carácter protéico, y dan lugar a productos aminados por degradación hidrolítica, pasando por peptonas, aminoácidos, aminas y amoníaco.

Los antisépticos inorgánicos usados más comúnmente son: cloruro de zinc, sulfato de cobre, silicofluoruro de sodio, jabones de cadmio y cobre, etilcloruro de mercurio, etc.

Los antisépticos orgánicos más eficaces son: fenol, ácido cresílico, ácido salicílico, cresol, fosfato de dimetilbencil-amonio, pentacloro-fenolato sódico, timol, fenil-salicilato, β naftol.

d) Deliquescentes: Estos agentes higroscópicos tienen por objeto la única y esencial misión de tomar humedad del aire para preservar a los ingredientes como almidón y gelatina, que al secarse dan lugar a una película rígida y áspera desprovista de la flexibilidad necesaria en los telares.

El material más conocido y utilizado es la glicerina, si bien hoy día se emplean el dietilone-glicol y el sorbitol (CH<sub>2</sub>.OH-(CH.OH)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>.OH), que presenta la ventaja sobre la glicerina de absorber menos humedad en ambientes húmedos y de retener mejor la humedad en ambientes secos.

## E) DESCRIPCION DE EMULSIONES - GENERALIDADES

Una emulsión es un sistema heterogéneo formado por dos bases líquidas no miscibles, una de las cuales se halla dispersa en forma de pequeños glóbulos dentro de la otra. La fase desintegrada en pequeñas partículas se conoce como la "fase dispersa", y la fase que rodea a los glóbulos se denomina "fase continua" o "medio dispersivo".

Hallándose presentes dos líquidos en el sistema, es teóricamente posible la formación de dos tipos de emulsiones, dependiendo de si uno u otro es la fase dispersa; existen así: a) Emulsiones de aceite en agua; b) Emulsiones de agua en aceite.

En la práctica se encuentran emulsiones diluidas formadas espontáneamente, y emulsiones concentradas que contienen una tercera substancia denominada "emulsificante", cuya presencia confiere estabilidad al sistema. Estas últimas son las que estudiaremos en detalle. Si bien las emulsiones diluidas carecen mayormente de valor técnico, son interesantes desde el punto de vista teórico, por su comportamiento análogo al de las dispersiones coloidales. La concentración de las mismas varía en el orden de 1/10.000 partes de aceite en agua, llegando en casos excepcionales a un máximo de un 2% de aceite.

El tamaño de los glóbulos emulsificados es aproximadamente  $10^{-5}$  cm., comparable con los diámetros de  $10^{-3}$  cm. de las dispersiones coloidales.

La formación de emulsiones está influenciada por varios factores:

- a) La tensión interfacial, que tiende a la coalescencia de los glóbulos dispersos disminuyendo así la superficie total.
- b) El movimiento browniano que determina la colisión de los glóbulos entre sí.
- c) La carga eléctrica de los glóbulos, que determina su repulsión mutua.
- d) La viscosidad del medio dispersivo que impide la coalescencia de los glóbulos.

Es propiedad característica en los líquidos el que la lámina superficial de las gotas en la interface liquido-aire, tienda a actuar como una membrana elástica que reduce al mínimo el volumen de una masa dada de líquido. Las moléculas en el seno de un líquido se hallan equilibradas por la atracción de las moléculas que las rodean; las moléculas en la superficie de un líquido reciben una fuerza que tiende hacia el interior del líquido por la atracción que ejercen las moléculas internas, no compensada debido a la ausencia de moléculas exteriores.

La acción de extender una superficie líquida, determina un trabajo igual a la tensión superficial que se opone a aquella; luego la tensión superficial puede ser considerada como energía libre por unidad de superficie ( $\text{erg/cm}^2$ ); se puede expresar como dina/cm, esto es, como la fuerza que actúa sobre la unidad lineal de la superficie en el mismo plano y en dirección perpendicular a dicha unidad. La tensión superficial en una emulsión, se refiere a una lámina que separa las dos fases de aquella en cuyo caso se denomina "tensión interfacial".

El agregado de un emulsificante tiene por objeto reducir la tensión interfacial entre los dos líquidos componentes del sistema original, favoreciendo con ello la emulsificación del aceite.

La formación de espuma es índice de que disminuye la tensión superficial del medio y por regla general, cuando la adición de una substancia produce abundante espuma, constituye un buen agente emulsificante.

Las emulsiones cuyos glóbulos tienen un diámetro menor de 4,3 micrones, presentan "movimiento browniano", que se hace más rápido a medida que disminuye el diámetro de los mismos.

La viscosidad de una emulsión representa el valor de su fricción interna, esto es la resistencia del líquido al deslizamiento en su propio seno. Se mide en unidades absolutas, el poise, definido como la fuerza requerida para producir una diferencia de velocidad del líquido de un centímetro por segundo, cuando se ejerce la fuerza sobre  $1\text{cm}^2$  de superficie entre dos planos separados por un centímetro de distancia. Se utiliza como referencia la viscosidad del agua a  $20^\circ\text{C}$  con un valor de 1.005 centipoise.

Las emulsiones diluidas no presentan una viscosidad mucho mayor que la del agua; en otras emulsiones la viscosidad aumenta, al aumentar el volumen de la fase dispersa. La viscosidad de las emulsiones concentradas está íntimamente relacionada con la presencia de una película adsorbida en la interfase dinámica. Una emulsión después de homogeneizada aumenta la viscosidad del sistema, ya que la mayor dispersión de la fase interna da lugar a una mayor adsorción del agente emulsificante en la interfase.

Considerando teóricamente los glóbulos de aceite como esferas rígidas de igual tamaño, sería posible disponerlas de modo que cada esfera tocara a doce esferas vecinas. Ostwald demostró matemáticamente que cuando ello ocurriera, el 74,04 % del espacio disponible estaría ocupado, de lo que se deduce que, teóricamente, el 74,04 por ciento de aceite puede ser dispersado en 25,96 % de agua.

En la práctica, las esferas se deforman adoptando formas poliédricas consiguiéndose obtener emulsiones estables con 99 % de fase dispersa.

Por otro lado, no todas las esferas del disperso podrían ser estadísticamente iguales, o sea que debe haber glóbulos más pequeños que se acomodan entre los espacios de los otros mayores.

Woodman supone que sólo existe una emulsión verdadera con carácter permanente, aquella que contiene 74,04 % en volumen de fase dispersa; emulsiones más diluidas

se consideran como mezclas de emulsión verdadera con exceso de medio dispersivo, mientras que una emulsión más concentrada se considera como una mezcla de emulsión verdadera con un exceso de fase dispersa, que adopta deformaciones para ocupar más espacio que el teórico.

Hatschek ~~particularia~~ que utilizando líquidos de igual densidad, se deben obtener emulsiones estables independientemente de la relación de fases. Ello se puede conseguir modificando la densidad de uno de los líquidos mediante adiciones de una sustancia soluble, hasta igualar la densidad del otro líquido; se puede halogenar el aceite de castor hasta que adquiriera una densidad de 1,02, pudiendo ser así emulsificado en una solución de goma con igual densidad.

Se obtienen emulsiones transparentes cuando ambas fases tienen idénticos valores del índice de refracción y valor óptico dispersivo, así, la glicerina da emulsiones transparentes en una solución con oleato de calcio en tetracloruro de carbono.

Una emulsión propiamente hecha presenta un aspecto lechoso debido a la fina subdivisión de las gotas de aceite, cualquiera sea el color original del aceite disperso. Esas partículas de aceite dispersas reflejan los rayos luminosos, obteniéndose así ese color blanco-amarillento que se acentúa a medida que disminuye el tamaño de aquellas partículas, llegándose hasta la transparencia total si ellas pudieran dividirse a diámetros menores del microm, por debajo de la longitud de las ondas luminosas, recordando que la longitud de onda de la luz amarilla es de 0,6 micrones.

Con referencia a la estabilidad de las emulsiones, las siguientes condiciones son de primordial importancia:

- a) El grado de dispersión de la fase interna.
- b) La relación de densidades de las dos fases.
- c) Las propiedades del agente emulsificante.
- d) La presencia de electrolitos.
- e) La variación de temperatura.
- f) La viscosidad del medio.
- g) La variación de pH del medio.

La mayoría de los agentes emulsificantes no sufren cambios con el envejecimiento de las emulsiones, aún cuando las proteínas pueden llegar a descomponerse como sucedería en las emulsiones estabilizadas con clara de huevo, gelatina, albúminas, etc.

Las emulsiones preparadas con soluciones de jabón concentradas (mayor de 0,1 M) permanecen estables por períodos de años. En cambio, emulsiones preparadas con soluciones de jabón diluidas (aproximadamente 0,010 M.) dan ruptura de las mismas en espacio de horas, aunque ello depende de otras variables del sistema.

Algunas emulsiones son destruidas por congelamiento, mientras que otras pueden ser reconstituidas al licuarse la porción congelada. En la mayoría de las emulsiones de aceite en agua, conviene mantener un pH ligeramente alcalino mediante adición de hidróxido de sodio para evitar la alteración de su estabilidad, al neutralizarse las cargas eléctricas negativas de sus partículas. En el medio alcalino, los iones hidroxilos parecen ser adsorbidos por las partículas de aceite ya cargadas negativamente, contribuyendo así a mantener la diferencia de potencial existente. Si se utilizara hidróxido de calcio en lugar de hidróxido de sodio, no se mejoraría la estabilidad puesto que las dos cargas positivas del calcio impedirían el objeto deseado. Si las emulsiones se mantienen en recipientes abiertos, expuestos al aire ambiente, se formará una "costra" en la superficie del líquido por evaporación parcial del agua superficial, lo que acarrea inestabilidad de la emulsión por la acción de los electrolitos del aire (CO<sub>2</sub>) absorbidos en la capa superficial. Más adelante volveremos sobre el tema de la acción de los electrolitos.

"Teoría de las emulsiones: Para interpretar la formación de emulsiones, dos puntos deben ser considerados; la dependencia de la viscosidad al grado de dispersión del líquido emulsificado, y la influencia de dicha viscosidad sobre la estabilidad de la emulsión.

Plateau reconoció que la capacidad de un líquido para la formación de emulsiones es función de un cierto grado de viscosidad y de una tensión superficial reducida. La emulsificación es debida en su mayor parte a la reducción de la tensión superficial entre el aceite y el agente emulsificante, lo que permite que este último se extienda en la película que separa las gotas de aceite del medio dispersivo. La tensión superficial no es suficientemente intensa como para arrastrar la película formada entre las gotas, y si el agente emulsificante tiene una viscosidad interna pronunciada o si la viscosidad superficial entre los dos líquidos es pronunciada, entonces la película será permanentemente estable.

**Teoría de Hidratación:** Fischehr propuso una teoría por la que sólo se pueden producir emulsiones cuando el líquido que debe formar la fase continua es completamente usado en la formación de un compuesto hidratado del agente emulsificante. Así, cuando se dice que el jabón favorece la formación y estabilización de una dispersión de aceite en agua, en realidad significa que el jabón forma un coloide hidrófilo con características físicas que permiten la emulsión del aceite.

Substancias tales como acacia, jabón, gelatina, caseína, dextrina, agar, albúmina, son consideradas emulsificantes por su facilidad de formar compuestos hidratados coloidales.

La teoría establece que para poder emulsificar la cantidad requerida de aceite, debe existir un mínimo de agua en el coloide hidratado y que, sobrepasando el máximo requerido de agua, no se puede obtener una emulsión estable.

La diferencia entre la teoría de Fischer y la teoría actual reside en que la primera supone que el agente emulsificante se halla uniformemente distribuido en la fase acuosa, dispersando los glóbulos de aceite sólo por su viscosidad. La teoría moderna supone que el agente emulsificante se encuentra en la interfase comprendida entre los glóbulos de aceite y la fase acuosa preferentemente.

En el estudio de emulsiones farmacéuticas, Roeon y Oesper dicen haber demostrado experimentalmente la teoría de hidratación, al preparar aquellas con el llamado "método continental", basado en que el agente emulsificante es hidratado de una sola vez y en presencia de la fase interna. Así, cuatro partes de aceite y dos partes de acacia son molidos en un mortero, se agregan tres partes de agua y por ulterior trituración se obtiene una crema espesa que puede diluirse a voluntad. No siguiendo esa proporción, o bien con hidratación previa de la acacia, se obtienen emulsiones inestables. Se explica ello como que la agitación dispersa la fase interna y las gotas resultantes, son inmediatamente recubiertas con el coloide hidratado formado simultáneamente.

Briggs, Du Cassé y Clarke suponen que la mencionada teoría no explica el método continental, que más bien obedece a la presencia de sólidos finamente dispersos que sirven para aumentar la superficie interfacial entre el aceite y el agua.

**Teoría de la Tensión Superficial:** Donnan investigó las tensiones interfaciales entre aceites y soluciones alcalinas usando la pipeta-gotero, por medio de la cual determinaba el número de gotas que subían a través de soluciones alcalinas en condiciones standard. El número de gotas es en primera aproximación directamente proporcional a la facilidad para emulsificar que presenta un aceite en solución alcalina; tal como aceite de colza en solución de hidróxido de sodio.

Concentración NaOH (gr.mol.por litro)	Número de gotas
0	88
0,0005	115
0,0008	213
0,0010	306
0,0011	430
0,0013	Flujo continuo

Evidentemente aumentando la cantidad de hidróxido de sodio en la fase acuosa se produce una disminución en la tensión interfacial. Donnan demostró que esta disminución era debida a la formación de jabón, desde que un aceite purificado al estado neutro daba el mismo número de gotas en hidróxido de sodio que en agua pura.

	Número de gotas en agua	Número de gotas en NaOH N/1000
Aceite de oliva comercial (ácido)	58	331
Aceite de oliva purificado (neutro)	58	58

Para probar que el jabón no estaba formado por saponificación superficial del glicérido, Donnan empleó un aceite de hidrocarburo parafínico.

	Nº de gotas en agua	Nº de gotas NaOH, N/1000
Hidrocarburo neutro	47	53
Hidrocarburo acidificado con 0,6 % de ácido estearico (comercial)	48	320

Donnan, investigando la dispersión en hidróxido de sodio, de aceites parafínicos conteniendo series de ácidos grasos encontró que la disminución de tensión interfacial era peculiar a los ácidos grasos de cadenas largas en orden creciente a partir del ácido láurico.

Habiendo sugerido que la emulsificación estaba relacionada con la formación de una capa de jabón en la interfase aceite/agua, Donnan investigó la relación de la concentración de soluciones de sal sódica de ácidos grasos y la tensión interfa-

cial entre dichas soluciones y un aceite parafínico conteniendo 0,1 % de ácido graso libre. Las tensiones interfaciales fueron medidas nuevamente mediante la pipeta gotero y calculando sobre la base que la tensión interfacial entre el aceite y el agua era igual a 1.

Donnan y Potts llegaron a la conclusión de que las sales sódicas de ácidos grasos con cadena larga eran adsorbidas en la zona de separación entre el aceite y la solución, lo cual constituye la base de la moderna teoría de las emulsiones. Las sales sódicas de ácidos grasos menores dan soluciones acuosas ordinarias mientras que las soluciones de heptilato, caprilato y laurato de sodio, son coloidales. Las características de solución jabonosa recién aparecen en el caprilato de sodio, siendo pronunciadas en el laurato de sodio. Las sales de los primeros, (cadena corta) no daban emulsiones, las de caprato y nonilato daban emulsiones diluidas, mientras que las de laurato y miristato daban emulsiones satisfactorias.

Parece existir una acción (salting out) posiblemente debida a la coagulación de las gotas de aceite cargadas negativamente mediante adición de iones  $\text{Na}^+$ . Evidentemente, hasta el laurato de sodio las características poco propicias para emulsificar, son debidas a que la acción coagulante de los iones  $\text{Na}^+$  prevalece sobre el efecto emulsificante por disminución de la tensión interfacial.

En conclusión, Donnan y Potts establecían que los cambios en la tensión interfacial en la zona de separación aceite-agua, están relacionados con los cambios de potencial por adsorción selectiva de iones.

Teoría de la Película de Adsorción: Bancroft, dedujo los principios fundamentales de la teoría moderna. El aceptaba la teoría de Donnan, pero puntualizó sus limitaciones, la primera de las cuales consistía en que Donnan solamente formulaba las condiciones de formación y estabilidad de un sólo tipo de emulsiones: aceite en agua. Así, en el caso de emulsiones de jabón la capa gelatinosa de jabón alrededor de los glóbulos de aceite era parte de la fase acuosa, diferenciándose únicamente en la concentración.

Bancroft consideraba a esta capa de jabón como una película independiente, que separa las fases acuosa y oleaginosa, dependiendo el tipo de emulsión obtenida, de la relativa magnitud de la tensión superficial sobre cada lado de dicha película.

Ambos, el aceite y el agua, son adsorbidos por ese film, determinando una diferencia en la tensión superficial sobre los dos lados, debido a lo cual la película se encorvará formando una concavidad hacia el lado de mayor tensión superficial, tendiendo a envolver al líquido de ese lado. Así, teóricamente, un líquido oleaginoso será dispersado en forma de gotas en el seno de un líquido acuoso, cuando la tensión interfacial entre el aceite y la película sea mayor que la tensión interfacial entre el agua y la película. En general, un coloide hidrófilo tenderá a hacer del agua el medio dispersivo, mientras que un coloide hidrófobo tenderá a hacer del agua la fase dispersa.

Los jabones de cationes monovalentes, siendo fácilmente dispersados en agua, forman una película mojada por la fase acuosa disminuyendo por tanto la tensión superficial en ese lado. Desde que la superficie de la cara interna de una película que rodea a una esfera es menor que la de la externa, el film tenderá a encorvarse de modo de encerrar los glóbulos de aceite dispersos en el agua reduciendo a un mínimo la superficie del lado de mayor tensión superficial, (Figura N°1). Asimismo películas formadas con jabones de cationes bivalentes o trivalentes, libremente dispersas en el aceite, son mojadas preferentemente por la fase oleaginosa. La tensión superficial es menor en esta última y la película se encorva de modo de incluir glóbulos de agua en una fase continua de aceite. (Figura N°2).

Fig. N°1



Fig. N°2



Cuando se encuentran presentes en el sistema, agentes emulsificantes opuestos, tales que sus efectos se compensan, el film no se curva en ningún sentido, de modo que cuando cesa la agitación, las dos fases sedimentan por igual.

Aún cuando existen excepciones, por regla general los agentes emulsificantes deben ser de naturaleza coloidal; así la gelatina, caseína, albúmina, son verdaderos coloides lo mismo que las sales sódicas de ácidos grasos superiores. Cuanto más fino es el estado de las partículas emulsificantes, tanto

más se acercan las emulsiones a dispersiones coloidales. Así, las partículas del emulsificante son adsorbidas por la interfase para formar la película, dependiendo de la carga de dichos iones la naturaleza de la emulsión formada. Un exceso de iones negativos conduce a emulsiones de aceite en agua, y un exceso de iones positivos conduce a emulsiones de agua en aceite.

Las condiciones que limitan esta teoría son:

- a) La masa del agente emulsificante
- b) La facilidad con que ese agente puede ser adsorbido en la superficie interfacial
- c) La naturaleza de los iones adsorbidos en el film resultante.

Teoría de la Orientación Molecular: Harkins, Davies y Clark investigaron la influencia de los oleatos de sodio y magnesio en la tensión interfacial entre agua y benceno, concluyendo en que el tipo de emulsión producida se halla íntimamente relacionado con el número de radicales oleato en la molécula del jabón utilizado.

La teoría supone que las moléculas adsorbidas conjuntamente con los iones adsorbidos deben adaptarse a la curvatura de las gotas, para que los glóbulos dispersos sean estables.

La teoría de la orientación molecular no sólo explica la orientación de solutos en la interfase dinéica, sino también la adsorción de sólidos finamente divididos ya que se conocen muchos casos en que tales sólidos originan emulsiones.

De los trabajos de Langmuir sobre la adsorción de un líquido por un sólido, se deduce que las moléculas del líquido están orientadas formando paquetes sobre la superficie del sólido en una relación integral simple al número de átomos expuestos en la superficie del sólido. La configuración de las moléculas adsorbidas determina el número de aquellas que pueden ser adsorbidas por unidad de superficie.

La curvatura del film interfacial está relacionada con el diámetro de los átomos, así, si consideramos agua y un líquido de baja polaridad, como benceno, cualquier jabón adsorbido en la interfase de los mismos formará un film convexo en el lado acuoso, supuesto que el grupo polar en el agua ocupará más espacio del que es necesario para el empaquetamiento de las cadenas hidrocarbonadas en el benceno.

La dirección y el grado de curvatura varían con los siguientes factores:

- a) El volumen del catión, siendo tanto más convexo cuanto mayor sea dicho volumen.
- b) La valencia, esto es, el número de cadenas hidrocarbonadas agregadas a cada átomo metálico.

Así, cuando la sección transversal de la cadena hidrocarbonada y el extremo metálico son de la misma magnitud, no habrá tendencia a encorvarse, y por tanto la emulsión no será estable, aún cuando pueda haber una alta adsorción en la interfase. La realidad confirma la predicción teórica de que los jabones de Cesio, Potasio, Sodio y Plata emulsifican aceite en agua en orden decreciente. Los jabones de Calcio, Magnesio, Zinc, Aluminio, Hierro, emulsifican agua en aceite en orden creciente.

Harkins y Beeman, por experiencias dedujeron que no hay tal cambio en las gotas al pasar de Sodio a Cesio. Los iones negativos oleicos son adsorbidos en la interfase aceite-agua, con el radical hidrocarbonado hacia el aceite y el grupo  $\text{COO}^-$  carboxilo hacia el agua. Los cationes  $\text{Na}^+$  ó  $\text{Cs}^+$ , se mantienen unidos a los radicales hidrocarbonados por atracción electrostática, de tal modo que los iones alcalinos forman una capa positivamente cargada. Parte del jabón se encuentra en el film como ácido oléico formado por hidrólisis.

Desde este punto de vista parece improbable de que el tamaño de los átomos influya marcadamente en el tamaño de las gotas. Se sabe también de que cuando más pequeño sea el tamaño del átomo alcalino, tanto más hidratado se hallará su ión. Por otra parte, cuando el ión del metal es bi o trivalente, las relaciones electrostáticas serán tales que en general dos iones  $\text{R-COO}^-$  son mantenidos por un sólo catión  $\text{M}^{++}$ . Tales condiciones son favorables a la expansión de aquel lado del film que se encuentra dirigido hacia el aceite, por el despliegue en abanico de las cadenas hidrocarbonadas; así, una adición de nitrato de aluminio a una emulsión producida por oleato de sodio la invierte modificándola al tipo de agua en aceite.

Tensión interfacial y emulsificación: Harkins y Zollmann han dado datos para la tensión interfacial en la interfase benceno-agua, en soluciones de oleato de sodio con o sin solutos, obteniéndose valores extraordinariamente bajos; así, la tensión interfacial entre benceno-agua es 35 dinas/cm., si la fase acuosa contiene cloruro de sodio e hidróxido de sodio N/10, y la fase bencénica contiene ácido oléico N/10, la tensión interfacial se reduce a 0,04 dina/cm. La reducción de la tensión interfacial a menos de 10 dinas/cm., permite una fácil emulsificación del benceno, mientras que una reducción de la tensión a menos de 1 dina/cm. produce una emulsificación espontánea que permanece estable por años.

Agentes emulsificantes:

En general, para preparar emulsiones ya sea de aceite en agua o de agua en aceite hace falta una tercera substancia conocida como "agente emulsificante" o "dispersivo". De la naturaleza de la misma depende el tipo de emulsión que se obtendrá, así, los emulsificantes solubles en agua general emulsiones del tipo aceite en agua, mientras que las substancias solubles en aceite generan emulsiones de agua en aceite.

Los coloides hidrófilos, como proteínas, gomas, carbohidratos, han sido siempre reconocidos como eficaces agentes para promover la emulsificación de aceites y grasas en agua; así, se utiliza goma acacia como un medio que varía entre Ph 2 a 10, y goma tragacanto con pH 2 a 5 .

La gelatina es un excelente agente para emulsificar aceites, glicéridos y minerales aunque sus características varían notablemente con el pH. La gelatina pura tiene más valor emulsificante que cuando está impurificada con productos de degradación. La viscosidad de la gelatina está en relación directa con su poder emulsificante, y la viscosidad es mayor cuando la gelatina ha sido previamente tratada con álcalis. La gelatina no es una especie química, sino que sus características cambian de acuerdo a la fuente de que proviene como también del tratamiento químico y térmico que haya recibido.

Anteriormente se creía que el álcali era buen emulsificante de grasas y aceites, pero ello en realidad se debe a la formación de jabones con los ácidos grasos libres presentes, que son excelentes emulsificantes; se reconoce que el jabón de potasio es más eficiente que el de sodio para emulsificar parafinas;

Según ya viéramos anteriormente, Langmuir y Harkins sentaron el concepto que en el límite entre dos líquidos no miscibles, las moléculas no están en desorden, sino puestas de modo tal que ciertos grupos enfrentan a otros análogos. Así, los radicales orgánicos se dirigen hacia los líquidos orgánicos (aceites), mientras que los grupos polares o activos se dirigen a la fase acuosa. La presencia de grupos polares en un líquido orgánico realza su atracción hacia el agua manifestada en una disminución de la tensión interfacial y un aumento de su poder de miscibilidad.

Grupos polares típicos son: NO<sub>2</sub> , CN , COOH , NH<sub>2</sub> , NHCH<sub>3</sub> , NCS , COR CHO , OH , I , Br , Cl , y grupos que contengan N , S , O , y dobles ligaduras. Cuando un compuesto conteniendo tales grupos polares es agregado a la mezcla de dos líquidos no miscibles queda adsorbido en la interfase orientándose de modo de asegurar una unión mejor entre las dos fases. Los siguientes agentes son utilizados como emulsificantes: Aceite de castor sulfonado, más conocido como aceite Rojo Turco; el aceite castor sulfonado previamente hidrogenado es más eficaz; ácidos palmítico, esteárico y oléico sulfonados, ceras hidrogenadas, alcoholes grasos, ácidos neftalene-sulfónicos alquílicos, ésteres de ácidos nafténicos, y jabones producidos por esterificación de glicoles con ácidos grasos, aminas derivadas de alcoholes polihídricos, las etanol-aminas de las cuales la más conocida es la trietanolamina comercial constituida por una mezcla de 75 % de tri , 20 % de di y 5 % de monoetanolamina. La combinación con ácidos grasos en proporciones moleculares da lugar a jabones que son excelentes emulsificantes; usadas en proporción de dos a cuatro partes de trietanolamina para 100 partes de aceite o grasas, suministra emulsiones estables y neutras.

Emulsiones de agua en aceite e inversión de emulsiones: Newman preparó emulsiones inestables de agua en benceno disolviendo previamente en este último substancias tales como goma cruda (0,2 %) , cera de parafina, 2 % , resina 5 % , azufre concentrado, oleatos de magnesio, zinc, calcio, níquel, llegando a obtenerse emulsiones con 90 % de agua tan consistentes como una jalea pero cuya estabilidad sólo duraba un par de horas.

La lanolina es un excelente agente para emulsificar agua en aceite, utilizado especialmente en farmacia, pudiendo también emplearse el fitoesterol. El emulsificante conocido como "Schou" es un aceite vegetal oxidado a 200°C hasta su gelatinización, después de enfriado a 100 °C es mezclado con dos veces su volumen con aceite de soja. Tan sólo el 0,5 % de dicho aceite mezclado en la fase oleaginosa de una emulsión es suficiente para obtener una excelente dispersión de agua.

Cuando se agregan sales de calcio a una emulsión de aceite en agua, se produce una inversión de la misma, se alargan los glóbulos de aceite encerrando glóbulos alargados de agua, y por último quedan solamente glóbulos de agua rodeados por aceite.

Lowes clasificó a los electrólitos en los siguientes tipos: a) aquellos que producen dispersión de aceite en agua, como sales de cationes monovalentes, Na, K, Li, sales de aniones bi y trivalentes. b) Aquellos que promueven dispersión de agua en aceite, como sales de cationes di y trivalentes, Ca, Mg, Ba, Sr, Fe, Al.

Bhatnagar formuló dos reglas empíricas que en la práctica se cumplen bien:

- 1) Una emulsión de agua en aceite puede ser invertida en una de aceite en agua mediante adición de electrólitos con aniones reactivos  $\text{OH}^-$  y  $\text{PO}_4^{--}$ .
- 2) Una emulsión de aceite en agua puede ser invertida en una de agua en aceite mediante la adición de cationes reactivos  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Th}^{++++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ .

Clowes clasifica a los electrólitos en dos grupos:

- 1) Sales de cationes di y trivalentes que promueven emulsiones de agua en aceite.
- 2) Sales de cationes monovalentes y aniones di y trivalentes que tienen el anión adsorbible promoviendo emulsiones de aceite en agua.

Existen dos factores que determinan el tipo de emulsión con jabón, en aquellos casos en que hay tendencia a formar los dos tipos de emulsiones:

- 1) Un aumento de temperatura favorece el tipo de aceite en agua, por el contrario un descenso de temperatura favorece el tipo de agua en aceite.
- 2) Concentraciones diluidas de jabón favorecen el tipo aceite en agua; por el contrario concentraciones altas de jabón favorecen al tipo agua en aceite.

Lester Smith ha hecho un estudio minucioso del jabón como agente emulsificante, determinando la solubilidad de 32 líquidos orgánicos en una solución de oleato de sodio al 0,4 normal a 20°C. Preparó asimismo, una emulsión por partes iguales del líquido orgánico y de solución saturada de jabón anotando la estabilidad observada.

Tomando como línea divisoria arbitraria una concentración de 2 % en agua, encontró, salvo raras excepciones, que los líquidos sólo ligeramente solubles en agua eran solubles en la solución de jabón hasta una concentración de 10%. En general ellos aumentan la viscosidad de la solución y producen emulsiones estables de aceite en agua.

Por el contrario aquellos líquidos más solubles en agua demuestran en la solución de jabón una solubilidad de 10% o más, disminuyendo su viscosidad y produciendo emulsiones inestables de aceite en agua.

Asimismo, Lester Smith ha establecido tres reglas que relacionan el tipo de emulsión con la condición del jabón:

- 1) Cuando el jabón está en solución coloidal en la fase acuosa, tiende a estabilizar emulsiones de aceite en agua.
- 2) Cuando el jabón es removido (salted-out) de su fase acuosa, tiende a estabilizar emulsiones de agua en aceite, entendiéndose la "remoción" del jabón de su fase acuosa ya sea por aumento de su propia concentración, disminución de temperatura o adición de sales de igual o distinta base.
- 3) Cuando el jabón es parcialmente removido, tiende a estabilizar cualquier tipo de emulsión, dependiendo de otras condiciones. El jabón en solución o removido (cualquiera sea su estado, ya soluble en la fase oleaginosa o formando una tercera capa) tienen propiedades emulsificantes antagónicas, comportándose como emulsificantes de aceite-agua y agua-aceite respectivamente, aún cuando posean igual composición química; de ello se deduce que al preparar emulsiones con jabón, el tipo de emulsión depende del modo en que se distribuye el jabón al prepararse aquellas por agitación o mezcla.

#### Preparación de Emulsiones:

La emulsificación es el arte de dispersar un líquido dado en forma de partículas o glóbulos dentro de otro medio líquido

Para obtener emulsiones con un bajo contenido en aceite de 1/10000 aproximadamente, basta con hervir un poco de aceite en agua, o disolver aceite en un disolvente orgánico y luego precipitarlo en agua, o también por destilación del vapor del aceite.

Para obtener emulsiones concentradas se requiere la presencia de una tercera sustancia: el agente emulsificante.

En la práctica se consigue la unión de los dos líquidos a emulsificar mediante homogeneizadores, molinos, agitadores, mezcladores e inyectores. recientemente se han utilizado en los laboratorios métodos eléctricos, entre ellos el llamado de vibraciones ultrasonoras, de Richards y Loomis. La vibración de una placa de cuarzo piezo-eléctrico colocado entre dos electrodos conectados con un oscilador de alta frecuencia, produce ondas sonoras de frecuencia del orden de 100.000 por segundo. Ese sistema, colocado en un recipiente con benceno y agua, produce la emulsificación de estos últimos.

Los primeros en utilizar en la práctica la técnica de emulsificación fueron los farmacéuticos, que recurrían a los dos siguientes métodos: a) El método americano, en el que se empleaba tragacanto y goma acacia como emulsificante. Se peptizaba la goma en el agua, a este coloide formado se le iba agregando el aceite a medida que se lo trituraba en mortero. Era un procedimiento lento e imperfecto, mediante el cual

se formaban glóbulos grandes mantenidos separados por aumento de la viscosidad del medio debido al tragacanto. b) El método continental, consistía en añadir el agua a una pasta formada por goma acacia triturada con aceite, que presentaba la ventaja sobre el método anterior de aumentar la interfase entre el agua y el aceite por dispersión en el aceite, de pequeñas partículas de goma.

Aunque poco usados, se conocen los siguientes métodos de emulsificación:

a) Emulsificador de Hatschek: consistente en un cilindro que contiene hasta un tercio de su altura de fase acuosa con el emulsificante en solución. El cilindro está tapado por un tapón que permite el paso de una pipeta hasta el fondo del cilindro, por medio de la cual llegan a la solución gotas de aceite intercaladas con aire. Por medio de un tubo superior de vacío, se hace succión del aire, obligando en esa forma a las gotas de aceite a dispersarse en partículas muy pequeñas con un diámetro aproximado de 20 micrones.

b) Condensador de Sumner: Este método consiste en principio en la condensación de la fase oleaginosa al estado de vapor, en la solución de la fase acuosa. Ello requiere que la fase interna sea un líquido cuyo punto de ebullición sea menor que el del agua. El tamaño de los glóbulos obtenidos por inyección de vapor de aceite en la fase acuosa, depende de las siguientes condiciones: 1) Condiciones físicas de inyección, orificio de salida, flujo de vapor, etc. 2) Condiciones fisico-químicas de los ingredientes de la emulsión. 3) Temperatura y presión.

c) Agitación de Briggs: Este autor demuestra que la manera de agitar la mezcla introduce un nuevo factor de emulsificación. Así, una "agitación intermitente", esto es admitiendo intervalos de reposo a la mezcla, por cada golpe de batido es 600 a 1000 veces más efectiva que una "agitación continua", en igualdad de condiciones.

Benzol, en una solución acuosa de oleato de sodio al 1%, produce una emulsión de 90% de benzol en las siguientes condiciones:

Intervalos en segundos	Número total de golpes	Tiempo total en minutos
60	12	12
30	18	10
10	31	6
nulo	9900	mayor de 60

d) Dispersión por Pulverización: Se obtiene haciendo salir los ingredientes por pequeños orificios con presión en forma de rocío, ya sea utilizando aire comprimido o bien forzando el líquido a través de los orificios.

Factores que intervienen en la preparación de emulsiones:

- a) Temperatura. Un aumento de temperatura en general, facilita la emulsificación, ya por disminuir la viscosidad, ya por disminuir la tensión interfacial entre líquidos no-miscibles. Empero, hay excepciones en que la tensión interfacial aumenta con la temperatura, como en las interfases:  $S_2C/H_2O$  , éster/ $H_2O$  , Trietilamina/ $H_2O$  , alcohol oclílico/ $H_2O$  .
- b) Grado de Agitación. Empíricamente se sabe que una agitación violenta de las fases de aceite y agua dan lugar a pequeños glóbulos dispersos. Empero se debe establecer un límite óptimo por experiencia, puesto que un defecto o exceso de agitación puede dar lugar a una inversión de la emulsión y aún hasta destruir una emulsión dada.
- c) Características Mecánicas. La eficiencia de la agitación depende de: 1) La capacidad, forma y medidas del recipiente en que se lleva a cabo la emulsificación, 2) Tipo y tamaño de las hojas del agitador, 3) Velocidad del agitador, 4) Tiempo de agitación, 5) Orden y forma en que se agregan los ingredientes.

Aparatos emulsificadores de aplicación industrial.

a) Agitadores: En principio, un dispositivo simple denominado "mezclador", de alta velocidad, que consiste en dos hélices ajustadas a altura variables sobre un eje de rotación. Disponiendo las hélices en sentido contrario, girando el eje en un recipiente con la solución a emulsionar, se crean dos corrientes líquidas opuestas poderosas, entre el fondo y las paredes del recipiente, con una turbulencia tal que provoca la dispersión de la faz interna. Una modificación de este aparato consiste en colocar una malla fina de alambre tejido alrededor de las hélices, de modo de forzar el paso de la corriente líquida al través de la misma. El agitador gira a una velocidad de 2000 r.p.m.

b) Centrífugo: Este aparato, dentro de las innumerables variantes patentadas se compone de un eje vertical de rotación, en cuyo extremo superior existe un recipiente formado por anillos metálicos paralelos adaptados entre sí, dejando una luz que permite el paso forzado del líquido en finas láminas, por fuerza centrífuga. El centrífugo de Laval, más conocido, gira una velocidad de 10000 r.p.m. y entre los bordes de los discos o anillos se puede llegar a una fisura de 0,05 mm. de luz. El paso de las láminas líquidas por tales fisuras produce la emulsificación, favorecida por el violento choque contra las paredes que rodean a dicho centrífugo.

c) Atomizadores: La idea de este dispositivo supone el proyectar el líquido a emulsificar a través de orificios minúsculos, mediante alta presión y hacerlo incidir sobre el líquido dispersivo, sometido a violenta agitación.

El mismo efecto se obtiene al inyectar vapor de aceite comprimido, al entrar en contacto con el medio líquido dispersivo. En otros métodos se produce la inyección del material así llamado "atomizado"; con ayuda de vapor de agua o aire a presión.

d) Molinos coloidales: Las dispersiones mecánicas recibieron considerable ímpetu con el advenimiento de los llamados molinos coloidales.

Aún cuando se han patentado una cantidad enorme de tipos, el principio común a todos ellos es el paso del líquido a emulsificar por un juego de platos concéntricos, uno de los cuales es fijo, y el otro rotativo de alta velocidad. La dispersión ocurre cuando el líquido pasa en láminas entre el estativo y el rotativo, hacia la periferia, sometido a la fuerza centrífuga que lo impulsa. La superficie de la cara común en ambos platos es torneada y pulida con tal precisión que permite una luz de 0,05 mm. entre ellas, distancia que puede ser regulada desde el exterior. La cara que llamamos rotativa, es solidaria de una polea que gira a una velocidad de 9000 a 15000 r.p.m., impulsada por un motor eléctrico.

Existen variados tipos de discos; simples o múltiples, planos o cónicos, horizontales o verticales, de superficie lisa o estriada, con giro en sentido inverso o en paralelo, con alimentación interna o externa, con o sin camisa de refrigeración o calefacción, etc.

Aplicación de los molinos coloidales: En la construcción de los molinos coloidales de alta velocidad, deben tenerse en cuenta los límites mecánicos y la resistencia de los materiales o aleaciones usados. Los primeros trabajos del Ingeniero Plauson sobre equipos para dispersión, hacían mención del nombre "molino coloidal", lo cual ha sido lamentable ya que da la impresión de que tales molinos reducen la materia al estado coloidal, lo cual no es cierto, pero el uso de ese nombre se ha difundido tanto que hoy día los fabricantes siguen utilizándolo.

Sería preferible denominarlo "molino de dispersión" o también "homoginizador"; pero este último nombre no puede emplearse, porque se designa con ese nombre el modelo de dispositivo en que se utiliza la presión para producir un producto homogéneo.

Dentro de los distintos tipos de molinos coloidales debe elegirse aquel que mejor se adapte al caso en particular. En general el molino coloidal debe utilizarse siempre con un medio líquido, de modo tal que la materia a ser dispersada no entre en contacto con las paredes del cono formado por el rotativo y el estativo. Por tal motivo el tamaño de las partículas debe ser menor que la distancia existente entre las mencionadas paredes para preservar así la vida del aparato.

El material a ser emulsificado o dispersado es alimentado por gravedad a través de un embudo hacia el interior de la máquina; es preferible mantener el material en un tanque con agitador, de modo que se pueda alimentar la mezcla en la proporción deseada, aún cuando ocasionalmente se agreguen los ingredientes por separado. Así, por un lado se alimenta el aceite y por otro el agua conjuntamente con el agente emulsificante. Al agregar los ingredientes ha de evitarse atrapar aire, que es en general perjudicial.

Los ingredientes sólidos deben ser molidos antes de llegar al molino coloidal hasta alcanzar un tamaño menor que la luz existente entre los platos del mismo.

Por lo general un tamaño de partículas que pasen por un tamiz de 80 mallas por pulgada, es suficiente.

e) Homoginización: Las emulsiones que han sido preparadas en el laboratorio por escala industrial, contienen glóbulos dispersos de distintos tamaños. El proceso subsiguiente de reducir estos glóbulos a un diámetro uniformemente parejo más pequeño que el valor promedio anterior, se denomina homoginización, y el producto resultante es una emulsión homoginizada.

El homoginizador se basa en el principio de subdividir las gotas líquidas mediante el uso de presiones variables entre 100 a 200 atms., forzando el paso del líquido a través de válvulas con una abertura sumamente reducida.

Estos aparatos homoginizadores no deben confundirse con los molinos coloidales, debido a que estos últimos presentan diferencias mecánicas con aquellos.

En los molinos coloidales la emulsificación se produce por la formación de láminas líquidas, mientras que en los homoginizadores se produce una dispersión del material líquido por acción de alta presión.

De cualquier modo la emulsión obtenida es comparable en ambos casos, destacándose que la más insignificante obturación de las válvulas en los homoginizadores, reduce notablemente la eficacia de la emulsificación.

La subdivisión de los glóbulos requiere una fuerza que crece enormemente cuanto menor sea el tamaño de los glóbulos obtenidos. Con los homoginizadores de laboratorio, aunque no tan perfectos como aquellos empleados en la industria, puede reducirse el tamaño de las partículas a un diámetro variable de 25 a 5 micrones; una homoginización repetida puede llegar a disminuir el diámetro a 2 ó 3 micrones, formándose emulsiones con gran estabilidad.

En la manufactura de margarina, se obtienen buenas emulsiones haciendo pasar los ingredientes, a presión a través de un orificio. Otro procedimiento consiste en mezclar y subdividir finamente los ingredientes mediante una fricción inicial que se obtiene forzando el líquido entre una placa estacionaria y otra girando a alta velocidad.

Una variante de homoginizador, consiste en una bomba a pistón que obliga al líquido a pasar por una válvula formada por un asiento, sobre el que apoya una pieza regulada con resorte de acero. Así se pueden subdividir los glóbulos hasta tamaños de 0,5 micrones, con la ventaja de no producir arrastre de aire.

En la industria lechera se obtiene una leche tan perfectamente estabilizada por homogeneización, que la crema no se separa de la misma al ser posteriormente centrifugada .

Hoy día se utiliza mucho el homogeneizador en la industria farmacéutica, para preparar emulsiones de agar, aceites de hígado, cremas, etc.

Los homogeneizadores, aunque muy satisfactorios en su uso, deben ser cuidadosamente tratados ya que cualquier percance a la válvula de presión, redundará en una rápida disminución de su eficacia, cosa que no ocurre en los molinos coloidales.

El equipo usual del homogeneizador consiste en un tanque pre-calentador, donde se mezclan los ingredientes y son calentados a la temperatura deseada. En aquellos casos donde se preparan emulsiones de tipo aceite en agua, se coloca agua en el tanque y en ella se peptiza el agente emulsificante; luego se agrega el aceite en forma lenta y continua, bajo constante agitación a la temperatura requerida, quedando así la mezcla lista para ser homogeneizada. Este método se emplea con emulsificantes como jabón, aceites sulfonados, caseína, etc. En cambio, como excepción a la regla, en las emulsiones de uso farmacéutico, se coloca el aceite en el tanque y se agrega tragacanto con goma acacia insolubles en el aceite; después de agitarlo se agrega el agua, dando lugar a una perfecta dispersión por estar la goma bien repartida en el aceite. Se procede en esta forma, pues de lo contrario, peptizando la goma en el agua se pueden formar grumos de goma, impidiendo su apropiada dispersión en el agua. En cambio, dispersando la goma en el aceite en el que es insoluble, se obtiene una buena distribución, por las razones anteriormente expuestas.

#### Separación y destrucción de emulsiones:

El problema de producir emulsiones estables constituye la principal preocupación de muchas industrias; el problema inverso de destruir emulsiones, es también común en ciertos procesos técnicos, como ser: la separación de agua de petróleos crudos, la separación de aceite del agua de condensadores, la recuperación de lanolina de las aguas de curtiembres, etc.

Así como no existe un criterio absoluto de emulsificación, tampoco existe un método único para separar emulsiones, dependiendo cada problema específico de las dificultades que presentan.

Podemos mencionar en líneas generales: métodos químicos, métodos físicos, y métodos eléctricos, basándose todos ellos en la destrucción de la película que forma la interfase entre las dos zonas líquidas.

Los métodos químicos se basan en que una emulsión de agua en aceite, como petróleo, estabilizada por un coloide soluble en aceite (hidrófobo) se puede destruir por adición de un coloide soluble en agua (hidrófilo) que provoca la coalescencia del agua, al interferir en la formación del film que separa las dos fases. El mismo efecto se obtiene al agregar electrolitos que neutralizan las cargas de los glóbulos de agua provocando su coalescencia.

Entre los métodos físicos pueden mencionarse la separación de aceites livianos de sus emulsiones en agua por la diferencia de gravedad aún cuando ello se halla influenciado por la viscosidad.

En muchos casos un enfriamiento pronunciado destruye las emulsiones. También se utiliza un método combinado de sobrecalentamiento a temperaturas mayores a 100°C y su consiguiente centrifugación.

5 Los métodos por centrifugación se basan en la afinidad selectiva de ciertos materiales por el aceite, pudiéndose mencionar arcillas, tierras de diatomeas, etc.

Los métodos eléctricos consisten en el pasaje de una corriente alternada o continua de alto voltaje (15000 a 20000 volts) que produce la coalescencia del agua, dependiendo del potencial, y de la constante dieléctrica del medio dispersivo.

#### Mediciones físicas de las Emulsiones:

El estudio analítico de las emulsiones requiere el uso de métodos físicos para la determinación de:

- a) Tensión superficial e interfacial
- b) Naturaleza de la fase interna y externa
- c) Concentración de la fase dispersa
- d) Grado de dispersión

a) La tensión superficial e interfacial tienen fundamental importancia en los fenómenos coloidales en general y las emulsiones en particular; para su medición se conocen métodos estáticos y dinámicos.

El método del aumento capilar, permite obtener resultados exactos supuesto que se procede con extremado cuidado. Su determinación se basa en que cuando se sumerge un tubo de vidrio capilar, en un líquido, este sube por su interior hasta que el peso de la columna líquida equilibre la fuerza capilar de sostén, según la siguiente ecuación:

$$t = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot g (d - d')$$

siendo: t = tensión superficial del líquido  
 r = radio del tubo capilar  
 h = altura de la columna líquida sobre el nivel en el recipiente  
 d = densidad del líquido  
 g = aceleración de la gravedad  
 d' = densidad del vapor del líquido

Aún cuando se obtienen resultados muy exactos este método requiere una técnica muy delicada, que la hace inadecuada para resultados prácticos. La determinación de la tensión superficial por el método del tensiómetro de Noll; se basa en el principio de estirar una lámina líquida mediante un anillo metálico de platino-iridio.

Este método es muy práctico para laboratorios técnicos ya que un cm<sup>3</sup> de líquido alcanza para hacer determinaciones que llevan tan sólo 30 segundos de operación.

Por razones de orden teórico es necesario usar factores de corrección constantes para valores fijos del anillo, según tablas construidas por Harkins.

Mediante una adaptación del tensiómetro de Noll, se puede medir la tensión interfacial entre dos líquidos no miscibles.

El método de la gota, merece también atención por su exactitud. El peso (mg) de una gota de líquido lentamente desprendida del pico de una pipeta es proporcional al radio (r) del orificio de salida y a la tensión superficial (t):  $mg = \pi r \cdot t$

El aparato consiste en una pipeta calibrada con un orificio de medida standard.

La pipeta contiene la faz acuosa (A) y su extremo se sumerge en el medio líquido oleaginoso (O), haciéndose llegar el agua hasta su extremidad; luego se determina el volumen de una gota desprendida y se calcula la tensión interfacial con la siguiente fórmula:

$$t_{O/A} = \frac{v(D_A - D_O)g}{n \cdot r \cdot f}$$

siendo:

v = volumen de la gota en cm<sup>3</sup>  
 D<sub>A</sub> = densidad de la faz acuosa  
 D<sub>O</sub> = densidad de la faz oleaginoso  
 r = radio del orificio  
 f = factor empírico  
 n = número de gotas  
 g = aceleración de la gravedad

Una gota de líquido suspendida del extremo de la pipeta sumergida en otro líquido, se mantiene en equilibrio por la fuerza superficial que soporta su peso.

Dado un volumen V de líquido que escurre del tubo capilar dentro del otro líquido con un total de N gotas, su tensión superficial será inversamente proporcional al número de gotas.

Dados dos líquidos distintos, las relativas tensiones interfaciales con respecto a un tercer líquido serán inversamente proporcionales al número de gotas obtenidas por el método anterior, por tanto, una disminución de la tensión interfacial, producirá un aumento en el número de gotas y vice-versa.

**b) Determinación de las Fases:** Frecuentemente es necesario determinar en una emulsión, cuál de los dos líquidos es la fase dispersa, lo que se consigue de la siguiente manera:

- 1) Utilizando un indicador soluble en aceite e insoluble en agua, como los es el Sudán III; si el aceite constituye la faz continua, el indicador se distribuye por todo el sistema; si el agua es la faz continua, el indicador quedará solamente confinado a los glóbulos de aceite disperso.
- 2) Por dilución de una gota de emulsión mediante adición de la faz externa; el agregado de aceite tenderá a estabilizar una emulsión de agua en aceite. En cambio, el agregado de agua no producirá una dilución de la gota en cuestión.
- 3) La emulsión de aceite en agua, es conductora de la electricidad, mientras una emulsión de agua en aceite no lo es, ya que los glóbulos de agua quedan aislados por el aceite que constituye la faz externa.
- 4) Un haz paralelo de rayos luminosos que atraviesa una emulsión de aceite en agua, tiende a converger debido al mayor índice de refracción de las gotas de aceite. En cambio ese haz tiende a diverger, al pasar por gotas de agua dispersas en aceite.

**c) Concentración:** El contenido en aceite de una emulsión puede ser determinado por separación del mismo, mediante agregado de una sal de alumbre o ácidos, y posterior extracción con éter.

En ciertos casos, la concentración de emulsiones dadas puede compararse midiendo la turbidez de muestras bajo condiciones standard, usando turbidímetros o nefelómetros, según que la luz sea transmitida o dispersada por la emulsión. Para ello es

necesario aplicar la ley de Rayleigh.

El método se basa en la medida del brillo en una capa de emulsión vista en ángulo recto al rayo incidente, siendo producido el brillo por la luz reflejada en las partículas dispersas de la emulsión, variando su intensidad en proporción al número y diámetro de los glóbulos dispersos.

d) Grado de Dispersión: En una emulsión es de considerable importancia analítica la determinación estadística de la distribución del tamaño de las partículas dispersas.

Ello se consigue haciendo uso de equipos microscópicos con una magnificación de 500 a 1000 aumentos. Una gota de emulsión diluida se coloca en un ematocitómetro y se proyecta la imagen sobre una pantalla milimetrada de modo que cada división equivalga a un micrón proyectado.

En esa forma se puede medir el tamaño directamente de los distintos tipos de glóbulos existentes, y al mismo tiempo hacer su recuento.

Otra alternativa consiste en fotografiar la imagen y luego hacer un recuento sobre las fotografías.

Con los datos obtenidos en una u otra forma se construyen gráficos con curvas de porcentajes de glóbulos en función del diámetro.

Cuando el movimiento browniano molesta en el recuento, se puede detenerlo agregando gelatina a la emulsión, sin con ello variar el tamaño de los glóbulos.

Recientemente se ha utilizado un nuevo método para determinar la distribución de partículas, basándose en la separación por gravedad de la fase dispersa que tiende a acumularse en la zona superior o inferior, según cual sea el peso específico de la fase dispersa en la emulsión. Si el medio disperso es más pesado, obtendremos "sedimentación"; si en cambio es más liviano, se ascenderá a la superficie dando lugar a un "descremado".

Si todas las partículas dispersas en una emulsión fueran del mismo diámetro, subirían a la superficie con igual velocidad, pero siendo de distinto tamaño ascenderían a velocidad distinta, de modo que en una capa dada, la concentración varía en función del tiempo.

Ello permite construir "curvas de sedimentación" que sirven de base para el cálculo de la distribución del tamaño de las partículas, recurriendo a la fórmula de Stokes sobre el movimiento viscoso de esferas.

La ley de Stokes se basa en la resistencia de fricción  $F$  que ofrece un medio de viscosidad  $n$  y densidad  $d$ , al movimiento de una esfera de radio  $r$ , densidad  $d_1$  y de velocidad  $v$  sometida a la acción de la gravedad  $g$  en dinas :

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d - d_1) g}{n}$$

Otro método, aunque menos práctico, consiste en utilizar la ley de difusión de Fick :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot d^2 c}{dx^2}$$

donde  $c$  es igual a la concentración  
 $t$  es igual al tiempo,  $x$  representa la distancia perpendicular a planos de igual concentración,  $D$  es una constante igual a  $RT/NK$ , siendo  $K = 6\pi r n$ .

Combinando las ecuaciones de sedimentación y difusión se puede determinar el volumen por partícula y su peso molecular.

Existen innumerables métodos que permiten calcular el tamaño de las partículas:

- 1) Presión osmótica (número de partículas)
- 2) Adsorción (superficie total)
- 3) Ultrafiltración
- 4) Diálisis
- 5) Rayos X en difracción
- 6) Orificio de Langmuir (promedio de sección)
- 7) Efecto electroviscoso (Fórmula Smoluchowsky),

aunque su mayoría requieren una técnica muy especializada, careciendo de valor práctico para la industria.

En la práctica el tamaño de las partículas dispersas puede determinarse en forma cualitativa mediante el uso de filtros. Así, un papel de filtro ordinario impide el paso de partículas con diámetro mayor a 5 micrones. Un filtro de papel pergamino detendrá partículas de 2 micrones; filtros arcillosos retendrán partículas de 0,1 micrón. Para diámetros menores es necesario recurrir a ultrafiltros silíceos, gelatinosos, etc.

#### IV. P A R T E    E X P E R I M E N T A L

##### A) - MATERIAL DE EXPERIENCIA

El hilado rayon que se emplea como material de experiencia en el presente trabajo, es una fibra textil sintética constituida por celulosa regenerada. Para su elaboración se disuelve la celulosa natural obtenida de pulpa de madera, mediante un proceso químico resumido en las siguientes etapas:

- a) Mercerización de la celulosa en soda cáustica para la formación de álcali-celulosa.
- b) Desfibración y maduración de la álcali-celulosa
- c) Sulfuración con formación de xantato de celulosa.
- d) Disolución del xantato con formación de viscosa.
- e) Maduración de la viscosa.
- f) Regeneración de la celulosa mediante coagulación de la viscosa en baño ácido, en filamentos de rayon con espesor y cualidades físicas predeterminadas.

En la práctica actual, el rayon, proveniente de la coagulación de la viscosa, se recoge en recipientes cilíndricos de un diámetro aproximado de 20 cm. que giran sobre un eje vertical impulsado por un motor eléctrico a una velocidad de 7000 r.p.m.

En estos recipientes, se forman bobinas o paquetes cilíndricos con el hilado de rayon, que en la terminología fabril se denominan "tortas", y que contienen aproximadamente 400 grs. de hilado seco.

Una vez retiradas estas tortas de la máquina hiladora, son lavadas con agua blanda para eliminar el resto de ácido que las impregna. Después de haber recibido un proceso de secado, las tortas son devanadas a madejas con un peso aproximado de 100 gramos. Estas madejas son luego procesadas en máquinas purificadoras en cadena, para lo cual son suspendidas en varas que van pasando sucesivamente bajo lluvias de: solución desulfurante, que las despoja del azufre que quedara precipitado sobre el hilado en la etapa de coagulación, pasando luego bajo lluvias subsiguientes de agua, solución de blanqueo y encimaje. Después de ser secadas en un tunel a 60°C de temperatura, las madejas están en condiciones de ser tratadas por encolado.

##### B) - ENCOLADO POR EL METODO ACTUAL CON DISOLVENTES

a) OPERACION DE ENCOLADO: La primera fase de la experimentación consistió en la preparación de madejas encoladas según las normas actuales, con estricto control de los detalles operatorios.

Se utilizaron madejas de 100 denier, 40 filamentos, 120 torsiones por metro, de lustre brillante, procesadas en la forma anteriormente descripta. Las madejas se colocan en un paquete, envueltas con género de gasa, sumergiéndolas en una solución preparada con la siguiente fórmula:

- 35 % de aceite de lino cocido, de origen francés, previamente preparado con 0,03 % de naftenato de plomo como catalizador.
- 64,5% de nafta refinada de los Yacimientos Petrolíferos Fiscales, y
- 0,5% de cera, como suavizante.

La solución de inmersión se preparó calentando la cera a 70°C, conjuntamente con el aceite de lino. Esta mezcla a su vez se disolvió en frío en la nafta.

Las madejas se dejaron sumergidas en la solución durante 30 minutos a una temperatura de 25°C, que se mantuvo constante mediante un termóstato que actuaba sobre un sistema de calefacción a vapor. Una vez retiradas las madejas de la batea de inmersión, se escurrieron en un centrífugo tipo Tolhurst, de 95 cm. de diámetro, a una velocidad de 700 r.p.m. durante dos minutos, hasta dejar un residuo en las madejas correspondiente a un aumento de 23 % sobre el peso original.

Esta operación se repitió exactamente utilizando aceite de lino local, en reemplazo del aceite de lino francés.

Una vez centrifugados, se abrieron los paquetes y se desplegaron las madejas sobre un soporte o brazo de madera sobre el cual se sacudieron las madejas separando los hilos de modo que no se adhirieran entre sí. Hecho esto, se colocaron las madejas sobre varas, introduciéndolas en secaderos, para eliminar por evaporación el exceso de disolvente del hilado sometiéndolas a una corriente de aire caliente a 60°C durante un período de 16 horas. Posteriormente, las madejas se expusieron a la acción del aire ambiente en estantes, sometidas a una temperatura variable entre 20°C y 25°C. con circulación libre de aire por entre las mismas durante un "período de secado" de 7 días.

b) PERIODO DE SECADO: Consideraciones teóricas.

Esta operación en la práctica llamada de "secado" o "acondicionamiento" es muy compleja en sus fundamentos teóricos y aún no ha sido definitivamente aclarada.

Una vez que el disolvente utilizado como vehículo solubilizante del aceite ha si-

do evaporado, queda sobre cada hilo una película superficial de aceite líquido que se estabiliza al estado sólido por reacciones sucesivas de oxidación y polimerización.

El aceite de lino que compone el material de encolado es un aceite de la serie secante constituido por una mezcla de glicéridos de ácidos oléico, linólico y linolénico, todos ellos no-saturados y diferenciados entre sí por la posición y número de sus dobles ligaduras.

El aceite tiende a solidificarse en las siguientes etapas de transición:

- 1) Período de inducción, durante el que se realiza una oxidación con formación de cuerpos polares sobre las ligaduras no saturadas (ozónidos)
- 2) Asociación, de aquellos, con formación de cuerpos micelares de mayor peso molecular.
- 3) Imbibición, por estas partículas coloidales del líquido remanente, con la consiguiente gelatinización de la masa total.
- 4) Oxidación ulterior, y solidificación de la película formada por arreglo interno de los peróxidos, con radicales no oxidados.

El efecto de oxidación puede ser retardado mediante adiciones de difenilamina, alfa y beta-naftol, naftilamina, anilina, etc. Un método analítico para determinar la cantidad de peróxido formado, consiste en reducir aquel en una atmósfera de anhídrido carbónico con cloruro estannoso, titulando el exceso por retorno con iodometría.

La polimerización acarrea consigo un aumento en viscosidad y densidad, conjuntamente con un decrecimiento del índice de iodo y refracción específica. Este proceso de secado, es acelerado por presencia en el aceite de ínfimas cantidades de cationes metálicos, como plomo, manganeso, cobalto, etc., que actúan como catalizadores en concentraciones de 0,5 % a 0,005 %.

El aceite de lino fija oxígeno sobre sus dobles ligaduras durante la formación de ozónidos, dando lugar a un glicérido de ácido linólico y linolénico de fórmula empírica  $C_{57}H_{96}O_{20}$ , llamado "linoxina", del cual se tiene poco conocimiento en sus fundamentos teóricos y aún no ha sido definitivamente aclarada.

La teoría del secado de una película de aceite, es discutida en su clásica concepción, porque si bien es cierto de que el oxígeno del aire actúa en la solidificación del film, se han hecho experiencias en ausencia de aquel, en ambientes de nitrógeno o anhídrido carbónico, cumpliéndose un proceso de secado similar, demostrando que no es imprescindible la presencia de oxígeno en la reacción. Aunque no se han fijado definitivamente los conceptos, se supone que debe verificarse un proceso de polimerización exclusivamente.

Durante y después de la etapa de polimerización, la película del aceite se descompone, con formación de productos volátiles, tales como anhídrido carbónico, ácido fórmico, butírico y acrílico, cuyo olor característico se percibe durante el período de secado de las madejas.

En nuestra experiencia se utilizó aceite de lino previamente cocido, con una concentración de 0,05 % de naftenato de plomo, que presenta la ventaja sobre los otros cationes de dar películas más consistentes y resistentes a las variaciones de ambiente.

5 El cobalto es de todos ellos el acelerador más activo, promoviendo un rápido secado por oxidación y gelación de la película superficial, pero presenta el inconveniente de producir una superficie rugosa sensible a la acumulación de humedad con la consiguiente degradación de la película al cabo de un tiempo relativamente corto.

El manganeso es menos poderoso que el cobalto, aunque similar en su rápida acción y si bien no presenta superficies rugosas, tiene el inconveniente de ponerse amarillento y no secar bien en ambientes húmedos y a baja temperatura.

El plomo presenta la ventaja de secar uniformemente la masa en todo su espesor, no formando una película superficial en el comienzo, aún cuando no sea tan rápido su secado. Su superficie no es sensible a la humedad, lo que se explica suponiendo que los grupos polares hidrofílicos se hallan orientados hacia el interior del film, donde promueven la oxidación y su posterior gelación. Pequeñas variaciones de ambiente no afectan la condición de la película formada, razón por la que esta es óptima para trabajar a temperatura y humedad variables, dentro de límites razonables.

Los aceleradores mencionados se agregan como cationes de sales tales como resيناتos, oleatos, naftenatos, teniendo decisiva influencia sobre el secado la valencia que lleva el catión en dicha sal.

Los factores que tienen marcada acción sobre la velocidad de formación y la con-

sistencia de la película son:

- a) Adición de resinas
- b) Empleo de disolventes
- c) Variación de la temperatura ambiente

- a) Las resinas pueden encontrarse disueltas en el aceite, combinadas como glicéridos, o combinadas en las dobles ligaduras, y actúan alterando el proceso de polimerización.
- b) Los disolventes empleados se evaporan dando lugar a dos efectos sobre el film del aceite. El grado de volatilidad tiene efecto sobre la naturaleza física del film. La naturaleza química del disolvente tiene influencia sobre el curso de la oxidación no conviniendo que el disolvente se evapore en forma excesivamente rápida, porque se reseca la película, pero tampoco conviene que lo sea en forma excesivamente lenta porque puede quedar ocluido disolvente dentro de la masa, bajo la película formada, con los consiguientes inconvenientes posteriores. Experimentalmente se ha determinado que la evaporación óptima corresponde a la trementina.

Los disolventes más utilizados son: trementina, nafta, xilol, toluol, benzol, derivados hidrogenados tales como hexalina (hexahidronaftalene), y su acción varía según que sean compuestos saturados o que formen peróxidos, que a su vez actúan sobre el aceite.

- c) Las películas formadas a temperatura elevada son productos de reacción en las que prevalecen la polimerización, particularmente con el aceite de Tung, al que se han añadido resinas fenólicas.

Las películas formadas a temperatura ambiente, en cambio, son productos de reacción en las que prevalece la oxidación especialmente en presencia de catalizadores de cobalto.

Como es de suponer, el grado de polimerización u oxidación de la película formada sobre el hilado depende directamente de la cantidad de aceite de lino depositada sobre unidad de superficie, lo cual varía en función de la concentración de dicho ingrediente en la solución de encolado.

Siendo la concentración de aceite de 35 % en la solución de inmersión, y centrifugando posteriormente las madejas hasta retener un 23 % de la solución de encolado en base al peso original de las madejas, evaporando el exceso de disolvente de las mismas, quedará un residuo seco sobre las madejas equivalente a:

$$\frac{23 \times 35}{100} = 8,05 \%$$

Este dato teórico fué confirmado sobre muestras de las madejas encoladas, secas y acondicionadas por el siguiente método de análisis:

200 gramos representativos de varias madejas se llevaron a sequedad en estufa, para eliminar la humedad, cuyo dato (C), se registró;

Posteriormente se le dió un baño de "descrudado", con una solución de carbonato de sodio al 0,1 % adicionado de 0,5 % de jabón de maní. Dicho baño fué aplicado durante media hora a una temperatura de 90°C agitando la muestra de hilado colocada en una bolsita de malla mediante una máquina eléctrica rotativa de lavado.

Después de enjuagar con agua tibia y caliente, la muestra fué centrifugada y llevada a sequedad completa en estufa a 110°C.

La diferencia de peso entre la pesada original (A) antes del lavado, y la actual (B) después del lavado, referido a la pesada A, todo ello menos el valor de la humedad (C), indica el residuo de aceite remanente en el hilado:

$$\frac{A - B}{A} - C = \text{Porcentaje de encolado residual}$$

El rayon así encolado "al aceite de lino", es sin duda alguna conveniente porque produce una película sobre cada hilo individual, que es flexible, elástica, resistente, fácilmente adaptable a todos los movimientos bruscos que pueda sufrir durante el proceso mecánico posterior en los telares, satisfaciendo casi todas las condiciones ideales que debe reunir un hilado encolado.

La desventaja importante que presenta en cambio, es que aquella película de aceite de lino reacciona íntimamente con la celulosa constitutiva del hilado, formando compuestos insolubles en disolventes orgánicos y que sólo pueden ser extraídos de la fibra celulósica mediante enérgicos tratamientos químicos. De esta manera el género tejido sobre una cadena o urdimbre de rayon encolado al aceite de lino, debe ser descrudado en un baño alcalino con hidróxido de sodio o carbonato de sodio en concentraciones a uno por mil. Se ha comprobado categóricamente que concentraciones mayores de solución cáustica afectan las características físicas del hilado encolado, razón por la cual se toman precauciones para no dañar al hilado.

El hilado ya libre de encolado queda afectado por la formación de hidro y oxice-lulosas cuya severidad depende del tiempo que haya estado estacionado el hilado encolado antes de ser utilizado, y del grado de oxidación del mismo, dependiente de las condiciones a que haya estado expuesto (aislamiento del aire por la envoltura de papel, humedad y calor del aire ambiente). En la práctica se determina la for-

mación de oxixelulosa en la fibra, con ensayos colorimétricos usando rodamina B-extra y nitrato de plata.

En la prueba se determinó la variación de las características físicas del hilado encolado, durante su estacionamiento mediante un proceso térmico acelerado. Las madejas se devanaron a carretelitos para facilitar su manipulación, y hecho eso fueron colocados en una estufa a 60°C de calor seco, durante un período de 6 meses, controlando las propiedades físicas del hilado al fin de cada mes. En esa forma se obtenía, mediante una temperatura mayor que la ambiente, el efecto equivalente a un tiempo prolongado de estacionamiento.

En el gráfico N°5 se puede apreciar la variación de los valores de tenacidad y elongación del hilado en función del "tiempo de envejecimiento". La tenacidad está expresada en gramos por denier, y la elongación en porcentaje con respecto a la longitud original.

Para facilitar la comprensión de dicha prueba física, conviene mencionar que se entiende por "denier" una medida convencional empleada para expresar el grosor de un filamento en base a su propio peso, consistiendo la unidad de denier, en el peso de un gramo por cada 9.000 metros de hilado.- El hilado consta de 40 filamentos, cada uno de los cuales representa un denier de 2,5, por lo que el denier total del hilado es:  $2,5 \times 40 = 100$  denier. El denier del hilado, originariamente 100, después del hilado aumenta hasta 110, debido al material que ha quedado depositado sobre su superficie.

La tenacidad se determina con un tipo de dinamómetro de Scott, consistente en un aparato provisto de dos grampas entre las que se sujeta un trozo medido del hilado a estudiar. Aflojando un gancho, oase un embolo vertical que arrastra la grampa inferior con movimiento uniforme, regulado por un dispositivo hidráulico. El hilo sometido a la tracción, se estira hasta alcanzar el punto de rotura, momento en que, al romperse el hilo, queda detenido un fiel sobre el dial graduado en gramos. El número de gramos obtenido en una determinada lectura se divide por el denier real correspondiente, obteniéndose un valor de tenacidad expresado en gramos por denier. Simultáneamente, sobre una escala vertical, otro fiel mide el alargamiento que ha sufrido el hilado, indicando directamente el porcentaje de elongación en base a la longitud del trozo original de hilado.

Las determinaciones hechas sobre rayon encolado con aceite de lino permiten construir una curva descendente de pendiente muy pronunciada. Los puntos de cada curva representan el promedio de 5 roturas en 10 muestras, esto es, sobre un total de 50 determinaciones mensuales reunidas en la tabla adjunta. Simultáneamente van indicados los resultados obtenidos con encolados preparados con aceites de lino de origen francés y de origen local.

TABLA DE PRUEBAS FISICAS DE HILADO ENCOLADO CON ACEITE DE LINO												
FECHA	ACEITE LOCAL						ACEITE IMPORTADO					
	TENACIDAD			ELONGACION			TENACIDAD			ELONGACION		
	Gramos/denier			% del original			Gramos/denier			% del original		
	Mín.	Máx.	Prom.	Mín.	Máx.	Prom.	Mín.	Máx.	Prom.	Mín.	Máx.	Prom.
17-10-39	1,50	1,85	1,74	15,00	20,50	18,10	1,60	1,90	1,77	15,00	21,00	18,49
27-11-39	1,10	1,75	1,40	9,00	17,50	13,46	1,00	1,56	1,38	8,00	17,00	12,97
19-12-39	1,20	1,50	1,34	10,00	14,50	12,24	1,10	1,50	1,30	9,00	14,50	11,64
27- 1-40	0,85	1,40	1,12	4,00	15,00	8,33	0,90	1,40	1,13	4,00	13,00	8,89
27- 2-40	1,05	1,40	1,17	5,50	13,50	9,52	1,00	1,35	1,09	4,50	11,75	7,41
27- 3-40	0,80	1,48	1,06	2,50	13,50	7,39	0,75	1,45	0,97	2,00	13,00	6,00
27- 4-40	0,80	1,35	1,02	3,50	15,00	8,07	0,80	1,20	0,95	3,00	12,00	7,09

La tenacidad del rayon con encolado local, en un comienzo es ligeramente menor que el de encolado con aceite francés, aunque posteriormente se mantiene mayor en todos los puntos. En ambas curvas el valor de tenacidad inicial, aproximadamente 1,75 grs. por denier, sufre un descenso brusco al primer mes, y al cabo de seis meses la tenacidad ya se encuentra en 1,02 grs. por denier y 0,95 grs. por denier para el aceite local y francés respectivamente, valores tan bajos que hacen innecesaria la continuación de la prueba. Como se comprenderá, es de pronunciado decrecimiento en la resistencia del hilado en un período de tiempo tan reducido, y trae aparejado inconvenientes de carácter comercial, ya que transcurridos algunos meses, el hilado no puede ser utilizado en los telares para elaboración de tejidos.

Para salvar ese inconveniente, en la práctica se empaqueta el rayon inmediatamente después de encolado, con papel parafinado, que lo protege de la acción oxidante del aire ambiente, siendo luego despachado en la medida que lo requiere el consumo del mercado, evitando un almacenamiento excesivamente prolongado.

En la descripción anterior se ha hecho una recapitulación completa del proceso conocido de elaboración con las ventajas y desventajas que presenta. Como corolario de esta parte experimental, se acompañan fotomicrografías, cuya técnica y comentarios van detalladas en otra parte del presente trabajo.

C) - ENCOLADO POR METODO MODIFICADO CON EMULSIONES

1) SELECCION DE INGREDIENTES:

Como se expresara anteriormente, es el propósito del presente trabajo evitar los inconvenientes que presenta la práctica actual de encolado con disolventes, y mejorar asimismo la calidad del producto encolado mediante el uso de materiales emulsionables con agua.

Como primera medida, antes de encauzar el trabajo, se procedió a seleccionar los materiales convenientes para nuestro propósito, teniendo en cuenta las fuentes de materia prima y sus facilidades económicas en nuestro país.

Los productos fundamentales para la práctica de encolado, almidón, caseína, gelatina y colas, son obtenibles en nuestro país sin restricción de naturaleza alguna. El precio de costo de dichos materiales nos impone razones de carácter económico para seleccionar el ingrediente básico a utilizar en la prueba. En tiempos normales, los precios aproximados, en el mercado local, son, por kilo:

Almidón y dextrinas	\$0,40
Caseína	\$0,40
Colas (de pescado o hueso)	\$0,80
Gelatinas	\$1,20

Por razones de mejor precio elegiremos de aquellos el almidón o la caseína; pero si bien el almidón es un material económico, presenta características más apropiadas para el encolado de algodón y lana, mientras que la caseína se adapta mejor para hilados delicados. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que un encolado de caseína mal preparado puede resultar sumamente perjudicial para el hilado rayon.

Por razones de mejor conveniencia para la experiencia, se eligió como materia prima la caseína láctica, proveniente de nuestra industria lechera y abundante en el mercado local, a un costo inicial reducido.

Como ya lo detalláramos anteriormente, de los cuatro tipos de caseína conocidos: al "cuajo", al ácido clorhídrico, al ácido sulfúrico y al ácido láctico, este último es el que presenta mejores cualidades por su bajo contenido en ceniza y la viscosidad moderada de sus soluciones.

Como norma inicial de trabajo, se procedió a determinar la escala de concentración óptima de caseína para la fórmula de encolado a usar. Ello se realizó preparando soluciones acuosas de caseína en concentraciones de 15 %, 10 %, 5 %, 3 % y 1 %, a efectos de ensayar con concentraciones decrecientes a partir de una concentración elevada de caseína.

Dentro de la enorme variación de fórmulas descriptas en los tratados, se eligió la siguiente técnica para la dispersión de la caseína:

- Se pesaron 100 gramos de caseína, dejándolos en remojo en 650 grs. de agua dulce fría, durante un período aproximado de 10 horas.
- Al cabo de ellas, se agregaron 19 grs. de hidróxido de sodio al 20%, agitando constantemente el contenido para facilitar la disolución de la caseína.
- Finalmente se calentó a baño maría durante media hora a 80°C, para completar la dispersión.
- Una vez obtenida una solución relativamente clara, se agregó un gramo de polvo preservativo "Dowicide", que es un derivado fenólico (pentaclorofenato), para evitar la putrefacción de la solución concentrada de caseína.

Utilizando el método indicado se prepararon 3½ kilos de esa solución concentrada al 14,3 % de caseína, lo suficiente para realizar las siguientes pruebas de orientación:

a)	1 kilo de caseína concentrada sin diluir	Concentración: 14,3 %
b)	0,670 ks. " " diluida con agua a 1 litro	" 10,0 %
c)	0,335 " " " " " " " "	" 5,0 %
d)	0,201 " " " " " " " "	" 3,0 %
e)	0,067 " " " " " " " "	" 1,0 %

En cada una de las soluciones así preparadas a temperatura de 30°C, se sumergió un trozo de género de batista de algodón (10 cm. x 25 cm.) durante un período de 30 minutos. Una vez retirados de la solución se dejaron secar los trozos de género al aire ambiente durante una noche, probándose cualitativamente la rigidez de

los mismos, mediante ensayos manuales de tacto y flexibilidad.

Los géneros sumergidos en concentraciones de 15 % , 10 % y 5 % , resultaban excesivamente tiesos, razón por la que se eligieron como más convenientes, las concentraciones comprendidas entre 1 % y 5 % de caseína.

Una vez terminado ese ensayo, se procedió a confirmar el resultado obtenido, con madejitas de rayon de 100 grs. cada una con objeto de verificar el efecto de adhesión entre los hilos de rayon. Como la concentración de 5 % producía aún madejas con hilos excesivamente pegados entre sí, se decidió elegir definitivamente una concentración entre 3 y 1 % de caseína, para obtener la adhesión óptima de los filamentos constitutivos de cada hilo. Simultáneamente se eligieron los demás constituyentes de la fórmula a usarse en la prueba, aprovechando la experiencia de otros autores en técnicas similares.

En la especialidad de pinturas se utiliza la cualidad adhesiva de la caseína, para preparar pinturas conocidas como "resistentes al agua", que forman una película inalterable sobre la superficie donde son aplicadas.

Dentro de la variedad de dichas pinturas, se conocen aquellas que contienen aceite secante de lino estabilizado por adiciones de resina natural, en proporciones de 1 a 1 . Con esta modificación se obtienen excelentes resultados.

Dichas pinturas son elaboradas a base de emulsiones acuosas, favorecidas por el agregado de emulsificantes, con linoleato de amonio, trietanolamina, etc. Una típica fórmula de pintura al agua presenta la siguiente composición:

Caseína	9,0	%
Bórax	1,0	%
Aceite de lino	3,0	%
Resina	3,0	%
Humectantes	0,5	%
Jabón	1,0	%
Preservativo	0,5	%
Agua	82,0	%

Procuramos emplear dicha fórmula con las modificaciones apropiadas para adaptarla a nuestro problema. Hemos de considerar que la mencionada composición se aplica con pincel o a soplete sobre superficies lisas, de materiales metálicos, maderas o mampostería, para cubrirlas y protegerlas con una película continua que debe resistir el roce y la acción de agentes naturales; agua, sol, calor.

El rayon, objeto de nuestro trabajo, es una materia de constitución celulósica, cuya superficie delicada es luego sometida a un enérgico tratamiento durante el proceso mecánico textil. Ello hace necesario recubrirla con una película que si bien resiste la fricción manteniendo adheridos los filamentos, ha de ser lo suficientemente elástica para acompañar al movimiento del hilado. Como se comprende, dicha película comparable a una capa protectora de pintura, ha de ser más fina y de menor consistencia, por las siguientes razones: a) No deben dañar el hilado por exceso de ingredientes, b) Debe ser fácilmente removible en el descruado posterior,

Al proceder a elegir los ingredientes necesarios, hemos de recordar que las altas concentraciones de aceite de lino en los encolados con disolvente, dejan un excesivo residuo de materia seca sobre el hilado, que resulta dañina por el ataque a la celulosa. En consecuencia, decidimos reducir la concentración de aceite de lino en la nueva fórmula, a un valor de 0,2 % , que mantendremos constante durante el curso de la experiencia, modificando las otras variables según lo exijan las necesidades experimentadas.

En esta oportunidad habremos de favorecer la polimerización del aceite de lino con una concentración constante de 0,2 % de resina, recordando la relación de 1 a 1 vista en las pinturas anteriores.

De la experiencia recogida en el estudio de las emulsiones, sabemos que la concentración de jabón necesaria para obtener una buena emulsificación, es de 0,5 % ; en todas nuestras emulsiones emplearemos 0,5 % de un jabón de maní que contiene 30 % de humedad, dato que tendremos en cuenta al calcular la composición de los ingredientes.

El aceite de lino, la resina abiótica y el jabón de aceite de maní mantendrán su concentración constante en todas las fórmulas a estudiar; los ingredientes cuya concentración óptima hemos de determinar serán la caseína o adhesivo, y la cera de abejas u otros agentes suavizantes.

De acuerdo a lo determinado en las pruebas de orientación, se ensayaron las siguientes concentraciones de caseína: 1,5 % , 2,0 % , 2,5 % , 3,0 % .

La cera produce efecto antagónico a la rigidez que confiere la caseína. Hemos de reducir su concentración de 0,5 % empleada en los encolados con disolvente, a 0,2 % y 0,1 % , dado que la concentración del aceite de lino ha sido también rebajada.

En esa forma, se elaboró la siguiente tabla de fórmulas:

FORMULA N°	51	52	53	54	55	56	57	58
% Caseína Láctica	1,5	2,0	2,5	3,0	1,5	2,0	2,5	3,0
% Resina Abiética	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
% Aceite de Lino	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
% Cera	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-
% Jabón Aceite de Maní	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
% Aceite Maní Sulfonado	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5
% Ingredientes Activos	2,5	3,0	3,5	4,0	2,9	3,4	3,9	4,4
% Agua	97,5	97,0	96,5	96,0	97,1	96,6	96,1	95,6

Las fórmulas 55, 56, 57 y 58 son respectivamente iguales a las fórmulas 51, 52, 53 y 54, con la diferencia de que contienen 0,5 % de aceite de maní sulfonado en reemplazo de la anterior 0,1 % de cera de abejas. La razón de este cambio se basa en que las tortas tratadas con las fórmulas 51, 52, 53 y 54 carecían de suficiente suavidad, inconveniente que se propuso subsanar incluyendo el aceite de maní sulfonado como agente humectante, para favorecer la penetración de los ingredientes de encolado en las fibras y conferir al hilado la suavidad deseada.

Las tortas tratadas con las fórmulas iniciales, indicaron que la óptima adhesión de los filamentos en el hilado se obtenía con una concentración de 2,0 % de caseína, ya que una concentración mayor daba lugar a que cada hilo individual se adheriera al resto del hilado en la misma torta o paquete. En cambio, una concentración menor era insuficiente por cuanto en la parte interna de la torta los filamentos del hilado presentaban tendencia a desprenderse uno de otro.

Se estudiaron las características físicas del hilado, tenacidad y elongación, en toda la serie de fórmulas, 51 a 58, completándose pruebas de envejecimiento durante un período posterior de 9 meses.

Los valores detallados en la tabla adjunta indican una elevada resistencia y tenacidad por igual en el hilado tratado con las fórmulas del 51 al 58.

TABLA DE PRUEBAS FISICAS DE HILADO ENCOLADO CON EMULSIONES ACUOSAS		DENIER	TENACIDAD grs/denier	ELONGACION % del original
Fórmula N° 51	Mínimo	102	1,83	18,00
	Máximo	104	2,01	20,50
	Promedio	103	1,92	19,33
Fórmula N° 52	Mínimo	102,5	1,80	18,00
	Máximo	104	1,92	21,50
	Promedio	103,3	1,86	19,70
Fórmula N° 53	Mínimo	104	1,82	18,00
	Máximo	104,5	1,97	21,00
	Promedio	104,2	1,90	19,93
Fórmula N° 54	Mínimo	103	1,84	18,50
	Máximo	104	1,97	21,50
	Promedio	103,5	1,92	20,20
Fórmula N° 55	Mínimo	102,5	1,84	19,00
	Máximo	103	2,00	21,00
	Promedio	102,8	1,92	20,15
Fórmula N° 56	Mínimo	102	1,82	19,50
	Máximo	104,5	1,96	21,00
	Promedio	103,3	1,88	20,50
Fórmula N° 57	Mínimo	100,5	1,86	19,00
	Máximo	102	1,99	21,50
	Promedio	101,3	1,93	20,40
Fórmula N° 58	Mínimo	101,5	1,89	19,00
	Máximo	103	1,99	21,50
	Promedio	102,3	1,96	20,35

Habiéndose comprobado la excelencia de las mencionadas fórmulas con respecto al comportamiento del hilado después del encolado, se procedió a corregir el devanado defectuoso que presentaban las tortas por causa de la insuficiente lubricación o suavidad del hilado.

Con aquel propósito se alteraron las fórmulas anteriores aumentando la concentración de cera desde 0,1 % a 0,2 %, valor que se mantuvo constante mientras que se ensayó el aceite de maní sulfonado con las siguientes concentraciones: 0,5 %,

1,0 % , 2,0 % , 3,0 % ; como última variante se reemplazó el aceite sulfonado por trietanolamina, con el propósito de obtener una mejor dispersión de los componentes grasos de la emulsión.

Con los cambios mencionados se establecieron las siguientes fórmulas finales:

FORMULA N°	59	60	61	62	63
% Caseína Láctica	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
% Resina Abiética	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
% Aceite de Lino	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
% Cera	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
% Jabón de Aceite de Maní	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
% Aceite de Maní sulfonado	0,5	1,0	2,0	3,0	-
% Ingredientes activos	3,6	4,1	5,1	6,1	5,1
% Agua	96,4	95,9	94,9	93,9	94,9
% Trietanolamina	-	-	-	-	2,0

La apreciación de la calidad del hilado encolado mediante pruebas textiles, según se detalla más adelante, permitió determinar la similitud de las fórmulas N° 60 , 61 y 62 , sin definir preferencia por alguna de ellas en especial.

## 2) METODO DE OPERACION:

a) Preparación de la emulsión: La solución concentrada de caseína fué preparada por vía húmeda, esto es, añadiendo directamente el agua al comienzo. Para ello se empleó la fórmula siguiente:

Caseína ..... 100 grs.  
 OHNa al 100% ..... 3,76 grs. (18,5 grs. al 20,3 %)  
 Agua ..... 650 grs.  
 Preservativo ..... 1 gr.

El agua empleada en todas las etapas del trabajo procedía de un sistema de agua blanda por tratamiento con zeolita, para privarla de los cationes alcalino-térreos perjudiciales para la estabilidad de las emulsiones,

Se preparó suficiente cantidad de esta solución concentrada al 14,3 % de caseína, para obtener 15 litros de solución de cada una de las fórmulas estudiadas. De dicha solución concentrada se pesaron porciones de 1,730 kgs, 2,883 kgs , 2,307 kgs. , y 3,460 kgs , que dan lugar, respectivamente, a las concentraciones de 1,5 % , 2,0 % , 2,5 % , 3,0 % , deseadas en las soluciones de inmersión.

Dicha solución de caseína se preparó con caseína láctica de marca "Dayrico", en polvo, pasada por tamiz de 80 mallas por pulgada.

La caseína fué empapada con agua blanda, durante varias horas, para facilitar la operación; luego se agregó la cantidad especificada de hidróxido de sodio al 20%. Se agregó un derivado pentaclorofenólico, que actúa como preservativo, y posteriormente se calentó la mezcla en un recipiente de Monel, en baño maría a 65°C de temperatura, mezclando el contenido con un agitador eléctrico portátil, durante media hora. Luego se continuó calentando hasta 85°C , sin agitación. Una vez preparada se dejó enfriar la solución, formándose entonces una película endurecida sobre la superficie del líquido.

Como observación secundaria, es de destacar que la solución alcalina atacaba al recipiente, como era visible por el ennegrecimiento de las paredes metálicas; en la práctica esta operación conviene efectuarla en recipientes vidriados, esmaltados, o de acero inoxidable, que toleran mejor soluciones cáusticas calientes.

Independientemente se preparó solución concentrada al 20% de jabón de maní, disolviendo este en agua blanda a 85°C . De dicha solución se pesaban 375 grs. , correspondientes a 15 litros de la solución de inmersión al 0,5 % de jabón. Dicho jabón contenía 30 % de humedad, por lo que no conviene mantener el jabón sólido en recipientes abiertos para que no se altere su humedad.

La mezcla de aceite de lino y resina abiética se obtuvo calentando partes iguales de ambos hasta 110°C - 120°C , con agitación intermitente. En la práctica conviene calentar dicha mezcla en un recipiente con camisa de vapor sobrecalentado para evitar peligros de inflamación. Una vez fría, la solución quedaba espesa y límpida, sin que hubiera separación en la resina. Cada solución de 15 litros requería 60 gramos de la mezcla aceite-resina.

Simultáneamente se fundía, a 72°C a 75°C , a baño maría, cera de abejas de la

que se tomaban porciones de 15 gramos para cada 15 litros de solución. El producto usado era cera virgen de abejas, por lo que era necesaria una filtración previa de la cera fundida para eliminar los restos que la impurificaban.

Una vez dispuestos los ingredientes se procedió a su mezcla según la tabla al pie:

FORMULA	INGREDIENTES, en kilogramos							TOTAL	AGUA (Kgs)
	Caseína Láctica	Resina Abiética	Aceite de Lino	Cera de Abeja	Jabón de Maní	Aceite Sulfo-nado	Trieta-nol-amina		
Nº 51	0,225	0,030	0,030	0,015	0,075	-	-	0,375	14,625
Nº 52	0,300	0,030	0,030	0,015	0,075	-	-	0,450	14,550
Nº 53	0,375	0,030	0,030	0,015	0,075	-	-	0,525	14,475
Nº 54	0,450	0,030	0,030	0,015	0,075	-	-	0,600	14,400
Nº 55	0,225	0,030	0,030	-	0,075	0,075	-	0,435	14,565
Nº 56	0,300	0,030	0,030	-	0,075	0,075	-	0,510	14,490
Nº 57	0,375	0,030	0,030	-	0,075	0,075	-	0,585	14,415
Nº 58	0,450	0,030	0,030	-	0,075	0,075	-	0,660	14,340
Nº 59	0,300	0,030	0,030	0,030	0,075	0,075	-	0,540	14,460
Nº 60	0,300	0,030	0,030	0,030	0,075	0,150	-	0,615	14,385
Nº 61	0,300	0,030	0,030	0,030	0,075	0,300	-	0,765	14,235
Nº 62	0,300	0,030	0,030	0,030	0,075	0,450	-	0,915	14,085
Nº 63	0,300	0,030	0,030	0,030	0,075	-	0,300	0,765	14,235

En un recipiente con los 375 gramos de la solución de jabón al 20% caliente a 85°C, se iba agregando lentamente mediante un embudo de decantación, los 60 gramos de aceite-resina a 100°C, con ayuda de un agitador; luego se agregó la cera a 75°C y posteriormente la caseína a 85°C. Toda la operación de adiciones se llevó a cabo durante un total de una hora, con agitación continua.

La emulsión obtenida en esta etapa del trabajo era excelente, si bien demasiado espesa para ser vertida de un recipiente a otro; por ello se le agregaron 7 litros de agua caliente a 60°C., para diluirla convenientemente.

A continuación se homogeneizó la emulsión para reducir a un tamaño uniforme los glóbulos oleaginosos. Ello se efectuó utilizando un equipo "Hurrel" (Fotogr. Nº 2), denominado "molino coloidal", consistente en un desintegrador de alta velocidad que sirve para emulsificar líquidos y homogeneizar pastas con sólidos en suspensión.

Se puede observar en la fotografía Nº 1, de un corte transversal, que dicho aparato consta en principio, de dos aros de acero inoxidable, cónicos concéntricos, torneados a alta precisión, de modo tal que puede obtenerse una luz mínima entre los mismos de 0,09 mm., la que puede graduarse hasta un máximo de 0,6 mm., por translación del rotor mediante un tornillo sinfín (5).

El aro externo o "estativo" es fijo, mientras que el interno o "rotor", gira a 10000 r.p.m., impulsado por un motor de 3 HP que transmite el movimiento mediante correa triple a un eje (12) solidario con el rotor.

El estativo es fácilmente removible, pudiendo ser repuesto en caso de ser gastado por alguna partícula de material abrasivo arrastrado por el líquido tratado.

Después de haber filtrado a través de un tamiz de 80 mallas por pulgada que retiene cualquier partícula de mayor tamaño, la emulsión es alimentada por un embudo (1) en el centro del disco interno, de donde (3) es impulsado por fuerza centrífuga y presión hidráulica a través del intersticio que queda entre los aros estativo y rotor (2 y 10).

La fuerza centrífuga, la formación de láminas líquidas en acción conjunta con el impacto producido por el choque de las partículas de aceite contra las paredes, producen el efecto de dispersión deseado. Finalmente la emulsión obtenida sale por el tubo (7). Existen tres factores en la operación que determinan el grado de dispersión.

La dispersión es mayor (el tamaño de las partículas menor) cuando:

- a) La velocidad del rotor es mayor.
- b) el tiempo del pasaje del líquido es mayor,
- y c) La luz entre los aros es menor.

La emulsión finamente homogeneizada es diluida a su volumen final de 15 litros, quedando lista para ser utilizada. Para poder apreciar el grado de penetración

del líquido en el interior de la masa de rayon, que constituye una torta, se disuelve una porción de 0,10 gramos/litro de tinta fugaz, que coloreando el líquido, dejará marcado hasta donde haya penetrado en la torta. Si se deseara, dicha tinta puede removerse del hilado mediante un lavado con agua jabonosa templada.

Para apreciar el efecto de homogeneización, se realizó una observación microscópica con el objeto de determinar el tamaño de las partículas de aceite dispersas; la determinación se llevó a cabo con un microscopio "Spencer" binocular, utilizando un objetivo de 4mm. (45X) y una lente graduada adaptada a un ocular 10X, con vernier micrométrico; en la platina se colocó un portaobjetos graduado (Fotogr. N°3) dividido en partes de 0,01 mm. con el que se pudo determinar el valor de cada división del ocular, equivalente a 5 micrones. Una vez calibrado el ocular, se determinó el grado de dispersión de la emulsión preparada, antes de ser homogeneizada.

Dicha emulsión presentaba glóbulos de tamaño variable entre 2 y 8 micrones, mientras que después de haber pasado por el homogeneizador, los glóbulos presentaban un diámetro uniforme de 2 - 3 , como se pudo comprobar con las fotomicrografías, según se detallará posteriormente.

La emulsión presentaba una estabilidad sumamente satisfactoria; dejando una porción expuesta al aire ambiente, a medida que transcurría el tiempo, se descremaba la emulsión, esto es, las partículas de aceite ascendían a la superficie del líquido, formando una capa de menor densidad; la superficie, en contacto directo con el aire ambiente, se deshidratava dando lugar a una costra seca, ello no obstante, era fácilmente reducida a su estado original, calentando, y mezclando por agitación el total de la emulsión.

Así, emulsiones abandonadas por espacio de 30 días pudieron ser utilizadas nuevamente sin inconveniente alguno, según se puede observar en las fotonicrografías N° 6 y N° 6a , en las que se nota la aglomeración de las partículas grasas, mientras que en la foto N°7 ya se observa la emulsión nuevamente acondicionada para su uso.

b) Proceso de las tortas: En las emulsiones diluídas para la inmersión de las tortas, se determinaron analíticamente los siguientes datos:

- 1) Alcalinidad, expresada en HONa % , por titulación con ácido clorhídrico  $\frac{N}{10}$  utilizando rojo-metilo como indicador.
- 2) Materias grasas, expresada en % de ácidos grasos libres, determinados por el método butirométrico de "Babcock".
- 3) Valor de pH, determinado mediante un comparador "Hellige", con discos tipo de vidrio coloreado, utilizando los reactivos azul-de-bromo-timol y timol-ftaleína.

La tabla siguiente expresa los valores determinados en las emulsiones preparadas con las fórmulas iniciales:

FORMULA	% HONa	% Aceite Babcock	pH
51	0,071	0,60	8,4
52	0,078	0,68	8,4
53	0,091	0,60	8,4
54	0,104	0,58	8,4
55	0,089	1,00	8,3
56	0,078	0,80	8,2
57	0,098	1,20	8,2
58	0,098	1,00	8,2

Como dato complementario se ha determinado la tensión superficial de las emulsiones preparadas, utilizando el método del "tensiómetro de Nott", por la conveniencia que presenta su rápido y sencillo manejo.

Como ya se explicara anteriormente, se midió la tensión superficial por el trabajo necesario para aumentar una superficie líquida dada.

$$\text{Tensión superficial } \gamma = \frac{\text{Trabajo}}{\Delta \text{ Superficie}} = \frac{m \cdot l \cdot t^{-2} \cdot l}{l^2} = m \cdot t^{-2} = \frac{\text{ergio}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}}$$

siendo: m = masa , t = tiempo , l = espacio

En el tensiómetro de Nott, se mide la fuerza necesaria para separar un anillo de alambre de platino de la superficie de un líquido que lo moja.

El peso ejercido por el líquido suspendido del anillo, es medido en m gramos, valor que multiplicado por la aceleración de la gravedad, g, expresa la fuerza en dinas. Dividiendo el producto mg por la longitud l en centímetros, de la circunferencia del anillo, obtendremos la tensión superficial P en dinas por centímetro.

Siendo dos las caras del film que actúan sobre el anillo, se debe dividir el valor obtenido por 2.

$$P = \frac{m \cdot g}{2 \cdot l} = \frac{m \cdot g}{2 \cdot 2\pi R}$$

En realidad, Harkins determinó que hay que multiplicar dicha fórmula por un factor de corrección  $F$ , que es función de la relación existente entre las dimensiones del anillo y el volumen máximo del líquido elevado por el anillo, sobre el nivel libre del líquido:

$$\text{Tensión superficial corregida: } \gamma = P \cdot F, \quad F = f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$$

Los valores de  $\frac{R^3}{V}$  se determinan según las constantes del aparato, con ayuda de tablas construidas por Harkins. (Consultar Journ. Amer. Chem. Soc., 52, pág. 1751).

$$\gamma = \frac{m \cdot g}{4\pi R} \cdot f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right)$$

La aceleración de la gravedad  $g$ , en Buenos Aires, es igual a 979,7 cm/seg.<sup>2</sup>  
 El radio del anillo de platino es:  $R = 6,37$  mm.  
 El radio del alambre de platino :  $r = 0,164$  mm.  
 El volumen del líquido elevado por el anillo:  $V = \frac{m}{D - d}$ , siendo  $D =$  densidad del líquido, y  $d =$  densidad del aire saturado por el vapor del líquido.

$$\frac{R}{r} = \frac{6,37 \text{ mm.}}{0,164 \text{ mm.}} = 38,9$$

Una vez tarado el aparato, se estableció que cada división del cuadrante valía 3,84 miligramos. Se realizaron determinaciones de la tensión superficial, en solución de jabón de aceite de maní al 5 por mil, a las temperaturas de 23°C y 60°C, encontrándose respectivamente valores de 62 y 59 divisiones.

Determinaciones sobre una emulsión preparada con la fórmula N°51, a 23°C registraron 67 divisiones.

Con las determinaciones hechas y aplicando la fórmula anteriormente vista, podemos hacer los siguientes cálculos:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{m \cdot g}{4\pi R} \cdot f\left(\frac{R^3}{V}, \frac{R}{r}\right) = \frac{M \cdot 979,7 \text{ cm. seg}^{-2}}{4 \cdot 3,1416 \cdot 0,637 \text{ cm}} \cdot F = \frac{M \cdot 979,7 \text{ cm. seg}^{-2}}{8,0 \text{ cm}} \cdot F = \frac{M \cdot 979,7 \text{ seg}^{-2}}{8,0} \cdot F = \\ &= M \cdot 122,5 F \text{ dinas/cm} \end{aligned}$$

Determinando los factores de corrección, mediante las tablas de Harkins, obtenemos las siguientes tensiones superficiales:

Solución de jabón de maní, al 5 %:

a 23°C : 62 divisiones x 0,00384 grs. = 0,2381 grs.

$$\left. \begin{aligned} \frac{R}{r} &= \frac{6,37 \text{ mm.}}{0,164 \text{ mm.}} = 38,9 \\ \frac{R^3}{V} &= \frac{258,5 \text{ mm}^3}{238,1 \text{ mm}^3} = 1,086 \end{aligned} \right\} F = 0,895$$

$$\gamma = 0,2381 \times 122,5 \times 0,895 = \underline{\underline{26,09 \text{ dinas/cm}}}$$

a 60°C : 59 divisiones x 0,00384 grs. = 0,2265 grs.

$$\left. \begin{aligned} \frac{R}{r} &= \frac{6,37 \text{ mm.}}{0,164 \text{ mm.}} = 38,9 \\ \frac{R^3}{V} &= \frac{258,5 \text{ mm}^3}{226,5 \text{ mm}^3} = 1,141 \end{aligned} \right\} F = 0,890$$

$$\gamma = 0,2265 \times 122,5 \times 0,890 = \underline{\underline{24,63 \text{ dinas/cm}}}$$

Emulsión Fórmula N°51:

a 23°C: 67 divisiones x 0,00384 grs. = 0,257 grs.

$$\left. \begin{aligned} \frac{R}{r} &= \frac{6,37 \text{ mm.}}{0,164 \text{ mm.}} = 38,9 \\ \frac{R^3}{V} &= \frac{258,5 \text{ mm}^3}{257,2 \text{ mm}^3} = 1,004 \end{aligned} \right\} F = 0,902$$

$$\gamma = 0,257 \times 122,5 \times 0,902 = \underline{\underline{28,39 \text{ dinas/cm}}}$$

Como es dable observar, la adición del 5% de jabón de maní, ha disminuído la tensión superficial del agua a 23°C, de 72,29 dinas/cm a 26,09 dinas/cm, y a 60°C, de 66,18 dinas/cm a 24,63 dinas/cm.

Al preparar la Fórmula N°51, además del jabón, se han agregado una serie de ingredientes, obteniéndose un decrecimiento final de la tensión superficial de

72,29 dinas/cm a 31,48 dinas/cm. , lo cual, como ya visto anteriormente, facilita una mejor penetración del líquido en el interior de la fibra.

c) Inmersión de las tortas: La emulsión, en cada caso particular, se mantenía a la temperatura deseada de 60°C, utilizando un recipiente con camisa de vapor cuyo control térmico se mantenía mediante un termógrafo automático. Las "tortas" de rayon utilizadas, pesaban aproximadamente 400 gramos, siendo previamente acondicionadas durante un período de 12 horas en un ambiente a temperatura de 25°C con 60% de humedad relativa. En esa forma se trataban las tortas en igualdad de condiciones con un contenido de 12 % de humedad expresada en base seca.

Al ser colocadas las tortas, (5 por cada 15 litros) en el recipiente, eran previamente ablandadas con las manos, con el objeto de evitar una masa rígida y compacta de hilado que impediría la buena penetración del líquido en el interior de aquellas.

La inmersión de las tortas en el líquido de emulsión se efectuaba en un ciclo de media hora, suficiente para permitir la completa impregnación del hilado.

Una vez retiradas las tortas del líquido de inmersión, eran colocadas en baldes centrífugos, para extraer el exceso de líquido, llevándolo a un peso de 800 gramos por torta, lo que representa un aumento del 100 por ciento del peso original.

El centrífugo operaba a 7000 r.p.m. durante dos minutos.

Posteriormente las tortas se secaban, por comodidad, en tuneles secadores que operaban con aire forzado mediante ventiladores, a una temperatura seca de 70°C durante un ciclo total de 50 horas.

Las tortas se transportaban colgadas de varas de madera movidas por una cinta sinfín. Ello traía el inconveniente de que la parte interna de las tortas, apoyada sobre la vara, se deformaba, creando posteriores dificultades en su devanado.

Dicho inconveniente se corrigió invirtiendo la posición de las tortas transcurridas las primeras 4 horas de secado, con lo que las tortas aún húmedas conservaban su forma.

Una vez secas las tortas eran nuevamente acondicionadas en un ambiente a 25°C y con 60 % de humedad relativa.

### 3) ENSAYOS FISICOS Y QUIMICOS DEL HILADO:

a) Análisis del hilado: En la operación ya descrita de centrifugación, quedaba sobre las tortas un resto de líquido de inmersión.

Por evaporación posterior del agua, queda un residuo seco (encolado), correspondiente a los ingredientes activos de las fórmulas ya vistas.

Un control analítico consistía en lavar dicho encolado y determinar por diferencia de peso la cantidad de materia seca existente.

En líneas generales, el método consistía en lo siguiente:

- 1) Pesar, aproximadamente, 200 grs. de hilado correspondiente al exterior, medio e interior de las tortas. Colocar esa muestra en una bolsita hecha con género de trama abierta, para facilitar el lavado.
- 2) Colocar la bolsita en una máquina eléctrica para lavar, rotativa, ya preparada con solución de HONa, (35 grs. por litro) a temperatura de 90°C a 100°C. Hacer girar la máquina durante 15 minutos.
- 3) Enjuagar con agua fría.
- 4) Enjuagar con agua ligeramente ácida. ( HCl 1/1000)
- 5) Lavar nuevamente con una solución de jabón de maní (2 grs. por litro) y CO<sub>3</sub>Na (1 gr. por litro) durante media hora a ebullición.
- 6) Enjuagar, con agua caliente y fría; finalmente, centrifugar.
- 7) Llevar la muestra a sequedad mediante una corriente de aire caliente a 110°C. Se pesa y se determina el encolado residual previa corrección del dato correspondiente a la humedad.

Empleando el mencionado método, se encontraron los siguientes valores:

FORMULAS	% Lavado	% Humedad	% Encolado (por diferencia)
Nº 51 Azul	11,8	10,0	1,8
Nº 52 Rojo	12,1	10,0	2,1
Nº 53 Verde	12,5	10,2	2,3
Nº 54 Negro	12,5	10,2	2,3
Nº 55 Marrón	13,0	10,7	2,3
Nº 56 Blanco	13,3	10,9	2,4
Nº 57 Amarillo	13,1	11,6	1,5
Nº 58 Naranja	13,8	10,9	2,9

En el juego de fórmulas N°51 a N°54 y N°55 a N°58 , se observa la variación creciente de encolado residual, correspondiente a las fórmulas teóricas, con la excepción de las fórmulas N°54 y N°57, en que el tanto por ciento de materia seca es menor de lo que correspondería, lo cual, es atribuible a fallas de operación.

b) Pruebas Físicas: De la observación de los valores detallados en la página 43, resalta la superioridad de las características físicas del hilado encolado con emulsiones, con respecto al hilado encolado con disolventes, según detalle de la página 40.

El denier promedio del hilado encolado con las distintas fórmulas de emulsión es 103, valor mucho menor que el denier 110 correspondiente a las fórmulas de encolado con disolvente. El valor promedio de la tenacidad, 1,91 , es mayor que el valor 1,75 encolado con disolvente, siendo asimismo la elongación 20,0 % mayor que la elongación 18,20 % del encolado con disolvente.

Todo lo anterior indica que el hilado encolado con emulsiones tiene menor cantidad de materia residual, es más tenaz y es más elástico; características que lo hacen más ventajoso en sus aplicaciones textiles. Por otro lado, las pruebas de envejecimiento fueron estudiadas durante un período de 9 meses en la misma forma en que se hiciera con el hilado encolado con disolvente, esto es, en una estufa a 60°C, de temperatura seca. Estudiando el gráfico de propiedades físicas N°5, se observa que el hilado encolado con disolvente al cabo de 6 meses sufre un decrecimiento en tenacidad, de 1,75 gr/denier a 0,95 gr/denier, y en elongación, de 18,5 % a 7 %. En cambio, en el grupo de gráficos N° 1, 2, 3 y 4 , correspondientes a las fórmulas con emulsiones, la tenacidad desciende de 2,0 gr/denier a 1,75 gr/denier, y la elongación, de 20 % a 16,5 % .

Resumiendo, en el rayón encolado con aceite de lino mediante disolventes, al cabo de 6 meses se redujo la tenacidad en 45 % de su valor original , y la elongación en 62 % de su valor original.

En contraste con esos valores, el hilado encolado con emulsiones sufrió tan sólo un decrecimiento de 12,5 % de la tenacidad original, y 17,5 % de la elongación original, apesar de haber sido el período de envejecimiento de 3 meses mayor. Ello es prueba concluyente de que el hilado encolado con emulsiones es superior desde el punto de vista físico.

c) Control fotomicrográfico de la distribución de encolado: Una propiedad característica de los encolados es el poder cubriente, esto es, la medida en que cubren la superficie del hilado y la distribución del material de encolado entre los filamentos que forman el hilado.

El método para determinar dicha distribución, consiste en observar al microscopio cortes transversales del hilado que ha sido previamente tratado para hacer visible por contraste aquella zona cortical en que se encuentra ubicado el encolado.

La técnica de preparación de inclusiones del corte microtómico y de la fotomicrografía depende esencialmente de los ingredientes utilizados en la preparación del encolado, como también del tipo de hilado tratado.

En principio, el tratamiento consiste en teñir con colorantes el material de encolado que rodea al filamento o fibra, dejando inalterado el resto de la fibra, de modo que por contraste se pueda observar el grado de penetración de los ingredientes en el interior del hilado, determinando así la bondad de un tipo de material con respecto a otro.

El método fotomicrográfico no es absolutamente perfecto, ya que se encuentra limitado por factores que reducen la posibilidad de estudiar la distribución del encolado.

1°) Muestra representativas del hilado encolado son difíciles de obtener ya que la cantidad de hilos incluidos y observados al microscopio representan una parte ínfima del total de hilos que puede obtenerse de distintas porciones de la producción.

2°) En un corte transversal no es posible evaluar la cantidad de material que ha penetrado en el hilado, sino que sólo se puede apreciar la distribución, o cualitativamente, la forma en que aquel ha penetrado.

3°) En la técnica de la fotomicrografía existen numerosos detalles que pueden crear falsas impresiones si no son cuidadosamente controlados durante la marcha de la operación.

#### Procedimiento operatorio: (W. Yelland Textile Research)

Las técnicas de operación comprenden principalmente el estudio de encolado de gelatina, almidón y aceite de lino.

1°) El encolado con gelatina se puede determinar mediante el uso de una solución acuosa de ácido tánico al 1%. Para ello, se toman trozos de hilo que se sumergen en ácido tánico al 1 % durante 5 minutos, luego se dejan 2 mi-



nutos en alcohol etílico al 95%, y finalmente 2 minutos en xilol. Se forma un precipitado de tanato de gelatina sobre la superficie, que es opaco a la luz y permite distinguirlo al microscopio. Habiendo dificultad, se usará, al 1%, ácido tánico en alcohol absoluto directamente. Otras variantes para teñir la gelatina consiste en tratarla con colorantes ácidos en alcohol absoluto o bien con la siguiente solución (A y B por partes iguales) mezcladas antes de usar: A) Fucsina ácida o verde ácido: 0,5 gr , más 98 gr. de agua.

B) Cloruro mercuríco, 5 grs, más ácido acético, 5 Gr., más 90 gr. de agua.

Se colocan los hilos encolados en una solución de formaldehído al 40% durante dos horas, para insolubilizar la gelatina. Se retiran los hilos y, colocados sobre un portaobjetos, se les agrega unas gotas del reactivo; después de 5 minutos se los enjuaga con agua durante 15 minutos y luego se examinan al microscopio, observándose una coloración verde o violeta, según el colorante usado.

Habiéndose ensayado los dos métodos indicados, no se obtuvieron pruebas satisfactorias debido a causas no determinadas.

2°) El encolado con almidón puede ser identificado con soluciones de iodo, que producen color azul con el almidón y color marrón o rojo con los almidones hidrolizados convertidos o dextrinas. El inconveniente que presenta esta reacción es de que no se forma un precipitado, existiendo así el riesgo de arrastrar con el reactivo el almidón depositado en la superficie del hilado.

Un método para evitar ese inconveniente consiste en incluir el hilado en resina, hacer cortes transversales que se exponen a vapores de iodo hasta colorear el almidón, sin temor a removerlo.

Este método fué probado con franco éxito, obteniéndose el resultado que se observa en la fotomicrografía N° 11, en que se notan las partes oscuras de almidón recubriendo los filamentos.

3°) El encolado con aceite de lino se puede reconocer tratándolo con Sudan Rojo (0,2 gr. de Sudan Rojo disuelto en 50 cc. de alcohol metílico, más 50 cc. de glicerina). El hilado encolado, cuyos filamentos adheridos por la película de aceite de lino se observan en el corte transversal (Foto N° 12) es tratado con ácido sulfúrico al 72% .

El ácido ataca la base celulósica, como se observa en las fotomicrografías N° 13, 14 y 15 , una destrucción progresiva de aquella hasta la desaparición total de los filamentos, quedando sólo visibles los residuos de aceite de lino.

Con un papel de filtro se retira el ácido del portaobjeto y se substituye por unas gotas de la solución de Sudan Rojo. Las partículas del aceite de lino se colorean en anaranjado.

Para poder determinar exactamente la distribución del encolado en el hilado, se deben hacer secciones transversales de espesor constante, variable entre 10 a 25 micrones. Ello se consigue preparando inclusiones del hilado en bloqueo de parafina, goma arábiga, resina sintética, colodio, y cortando secciones del espesor deseado mediante el uso de microtomos de precisión.

Recientemente se ha aconsejado el empleo de resina preparada según la siguiente fórmula, con buenos resultados, excepto para rayon acetato.

- Monómero: metacrilato de metilo ..... 100 grs.
- Plastificante: metil-etil-glicolato de ftalilo ..... 75 grs.
- Catalizador: peróxido de benzoilo ..... 1,75 grs.

Esta mezcla se coloca en un molde con la muestra de hilado y calentando a 55°C se forma la resina que incluye la muestra, después de 6 horas.

Esta mezcla preparada puede mantenerse líquida durante varios días, guardándola en una heladera a baja temperatura o a temperatura ambiente 3 ó 4 días.

Después de haber hecho el bloque de hilado con la resina, se procede a hacer cortes microtómicos de 10 a 25 micrones de espesor. Se toman los cortes con una pinza y se monatan sobre un portaobjetos con aceite de cedro para inmersión, de índice de refracción nD = 1,55. Se coloca un cubreobjetos y se observa al microscopio con un aumento de 200 diámetros. Con luz transmitida no se percibe el encolado, pero, observando con luz incidente mediante un dispositivo de iluminación como el "Ultropak" de Leitz, se puede apreciar en detalle la zona de encolado.

Un método rápido para determinar si sobre un hilado quedan restos de encolado, consiste en sumergir el mismo en una solución de azul de metileno al 0,01 % durante 5 minutos; luego se enjuaga con agua fría y se busca la coloración. Las gelatinas y aceites tienen gran afinidad por dicho colorante.

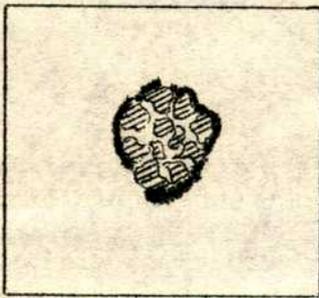
Para observar la caseína se colorea con benzopurpurina en solución saturada de agua. )Microscopic Methods used in identifying commercial fibers.- National Bureau of Standards # C423)

La fotomicrografía revela que existe una diferencia pronunciada entre materiales de encolado elaborados con gelatina o almidón.

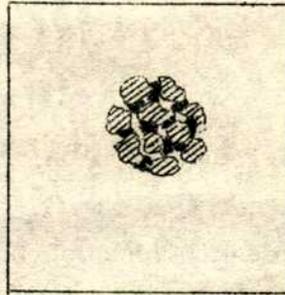
En principio se ha establecido que en igualdad de condiciones, el encolado con gelatina tiende a cubrir el hilado en su totalidad, mientras que el encolado con almidón penetra por entre los filamentos del hilo formando masas irregularmente distribuidas entre los repliegues festoneados de la superficie de los filamentos (Fotomicrografía N°11) Cuando aumenta la viscosidad del encolado de almidón, tiende a formarse una capa alrededor del hilado, con menor distribución entre los filamentos. A la inversa, cuando la viscosidad es menor, la tendencia es mayor a penetrar entre los filamentos y a cubrir menos el hilado en total.

Preparando un encolado con: 97,05 % de agua  
1,25 % de gelatina  
1,25 % de almidón clorinado  
0,45 % de glicerina , se observa el efecto tratando dos muestras de hilado rayon viscosa impregnadas en la solución y secadas en la forma standard, esto es, durante uno a dos días a 60°C.

Se trata una muestra de 20 trozos de hilo, con ácido tánico en alcohol absoluto y se prepara un corte microtómico. A otra muestra de hilado se la prepara en bloque y se hace un corte, al que se coloca en una vasija con vapores de yodo. Observando al microscopio, se notan las siguientes características



Distribución superficial de gelatina



Distribución intersticial de almidón

Las fotomicrografías fueron obtenidas con un equipo especialmente adaptado para el trabajo, consistente en un microscopio "Reichert" con ocular 10X periplanático y objetivo  $\frac{1}{12}$  de inmersión con A.N = 1,30.

La iluminación, provista por una lámpara "Spencer" de 125 watts, con filtro azul.

En un principio se ensayó tomar las fotografías con una cámara a fuelle usando placas Polychrome Eastman (12x18 cm) pero se carecía de la rapidez y definición necesaria, por lo que se aplicó al microscopio un aparato fotográfico "Leica" Leitz, mediante un adaptador intermediario "Ibso".

Dicha disposición permite obtener fotografías sobre el negativo Leica (2,5 por 3,8 cm.) con una intensidad de luz 25 veces mayor que la que se obtendría con las placas anteriores.

La intensidad de la luz decrece con el cuadrado del tamaño del negativo.

Ampliando dicho negativo Leica 4 veces, se obtiene una imagen del objeto correspondiente a la observación visual.

En la cámara fotográfica se utilizó un rollo de película sumamente sensible, de 35 mm. (Super-XX Panchromatic Kodak, High Speed) que tiene una velocidad de 32 grados Scheiner.

Para los cortes transversales y longitudinales del hilado se utilizó una exposición de un segundo, se utilizó aceite de cedro para la inmersión del objeto.

Con el mismo equipo fotomicrográfico se realizaron las fotos de las emulsiones, efectuándose una serie de ensayos del tiempo de exposición hasta determinar el óptimo de 1/5 de segundo. Exposiciones más lentas no servían por causa del rápido desplazamiento de las partículas, obedeciendo al movimiento "browniano". Exposiciones más rápidas no presentaban suficiente definición por la poca luminosidad del sistema óptico correspondiente a un aumento de 1000 diámetros.

Para facilitar la medida de las partículas de las emulsiones se intercaló en el ocular un disco de vidrio reticulado que se calibró mediante un portaobjetos micro-métrico (según fotografía N°3) en que cada división equivale a 7,8 micrones. La mencionada fotografía N°3 se puede utilizar como regla de medición para comparar el tamaño de las partículas fotografiadas.

#### 4°) PRUEBAS TEXTILES:

El hilado encolado queda preparado para la última operación textil; la tejeduría. De su bondad depende el éxito o fracaso de la misma.

El mejor índice para apreciar la calidad de un hilado encolado durante la operación de tejeduría, es el número de interrupciones causadas por la formación de pelusa y filamentos no adheridos que, impidiendo el libre paso, provocan la detención del telar, por rotura de los hilos.

Por tanto, el método final y concluyente para determinar la bondad de procedimientos e ingredientes de encolado, lo constituye la prueba de tejeduría en el telar. Como método preliminar de orientación, se puede recurrir a pruebas sencillas que, después de adquirida cierta práctica, permiten apreciar las características de un hilado encolado. Así, se corta un hilo de modo que los filamentos estén separados y tomando un filamento individual con una pinza, se tira del mismo. Si el encolado lo ha adherido suficientemente para evitar que se separe más de 3 cms., podemos decir que el encolado es bueno.

También se acostumbra hacer ojales con el hilado en forma de Q, de modo que permite valorar en principio la rigidez del hilado. Ultimamente, en EE.UU. se ha ideado un dispositivo que permite medir en forma empírica, con bastante exactitud, el grado de rigidez de un hilado encolado. Para ello, se colocan 50 trozos medidos del hilado, de 5 a 10 cms. de longitud, tomados por ambos extremos entre las mandíbulas de una agarradera fija sobre un eje de giro horizontal. Apoyando el juego de hilos sobre el plato de una balanza analítica, se puede precisar en miligramos la fuerza necesaria para desviar los hilos de su posición horizontal.

Por falta de telares disponibles, hubo que probar con una faja angosta de los hilos encolados con emulsión, que si bien no constituyó una prueba definitiva, permitió establecer resultados de orientación satisfactorios.

Las características buscadas en la tejeduría son: ausencia de pelusas, mínimo posible de interrupciones o paradas del telar, ausencia de hilos estirados debido al encogimiento residual.

El hilado encolado se entrega a la urdidora en forma de carreteles, cuando proviene de madejas encoladas con aceite de lino en disolvente. En el caso del hilado encolado con emulsiones, se prefiere hacerlo en conos, que presentan la ventaja de contener mayor cantidad de hilado por unidad, al mismo tiempo que permiten una operación continua, sin interrupciones por el cambio de conos, ya que el cono en operación se halla unido al cono en reserva por el final del hilado en el centro adyacente al núcleo.

Los conos, en la práctica actual, se devanan a partir de las tortas, utilizando máquinas "Leesona" Universal, a una velocidad de huso de 2500 r.p.m., hasta completar un paquete de  $1\frac{1}{2}$  kilos. Para facilitar dicho devanado, el hilo se desliza sobre un rollo aceitador que lubrica el hilado durante su carrera.

En el caso de las tortas encoladas se omitió el aceite, que hubiera alterado las características de la película que cubre el hilado, con lo que aumentaron las dificultades propias del devanado a conos.

Las tortas con 1,5 % a 2,0 % de caseína corrían satisfactoriamente en la máquina, formando un cono compacto, bien construido, de dureza adecuada, aunque la parte externa del cono, correspondiente al interior de las tortas, dió lugar a la formación de mayor cantidad de nudos. Dicho inconveniente deberá estudiarse con mayor detalle para salvar las dificultades que ello puede acarrear. Las tortas con mayor porcentaje de caseína daban lugar a un mayor número de roturas, debido a la excesiva rigidez del hilado encolado.

En lo que al teñido se refiere, se prepararon madejas del hilado encolado con emulsiones y se descrudaron mediante un lavado en baño de agua con 1gr/litro de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y un gr/litro de jabón, a 80°C durante 10 minutos.

Después de varios enjuagues con agua caliente y fría, se sumergieron en una batea con un colorante directo, Azul cielo Pontamina 6BK, en concentración de 150 gramos disueltos en 1000 litros de agua.

El procedimiento de teñido consiste en agregar el colorante en pequeñas adiciones, sumergir las madejas haciéndolas girar en bastones, elevando la temperatura del baño gradualmente hasta llegar a 80°C, durante un período total de media hora, centrifugar y secar.

El mencionado colorante tiene la ventaja de destacar en forma pronunciada los defectos propios del hilado, haciendo visibles las partes que no han sido bien descrudadas. En el caso de las madejas mencionadas, el teñido era uniforme, sin encontrarse estrias o manchas provenientes del encolado residual sobre la fibra, característica que se mantuvo inalterada después de 9 meses de exposición al medio ambiente.

Las muestras adjuntas permiten comparar:

- A) El hilado de rayon en su estado original, antes de ser encolado
- B) El hilado encolado con aceite de lino en disolvente
- C) El hilado encolado con caseína en emulsión acuosa de aceite
- D) El hilado último(C), después de descrudado y teñido.

## V. CONCLUSIONES

Resumiendo las observaciones hechas durante el transcurso del trabajo, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

El encolado a base de emulsiones presenta, sobre el encolado a base de disolventes, ventajas que lo hacen acreedor a un estudio más completo con vistas a una aplicación de carácter industrial.

Desde el punto de vista técnico, presenta:

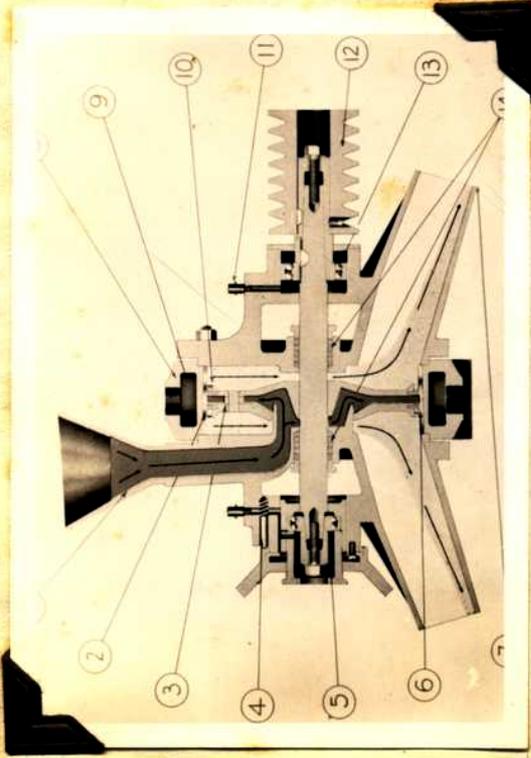
- a) mayor tenacidad y elongación iniciales,
- b) mayor resistencia a la acción de agentes externos (aire, luz y humedad)
- c) un hilado encolado cuya estructura celulósica queda inalterada.

Desde el punto de vista económico:

- a) permite estacionar el hilado durante un tiempo ilimitado, antes de ser utilizado.
- b) permite entregar el hilado encolado empaquetado en conos, lo que además de proveer mayor cantidad de hilado por unidad de paquete, facilita la operación del urdido continuo sin interrupción por cambio de conos y en consecuencia, una operación a alta velocidad (300 mts. por minuto) que rinde mayor eficiencia sin afectar la calidad

Desde el punto de vista fabril:

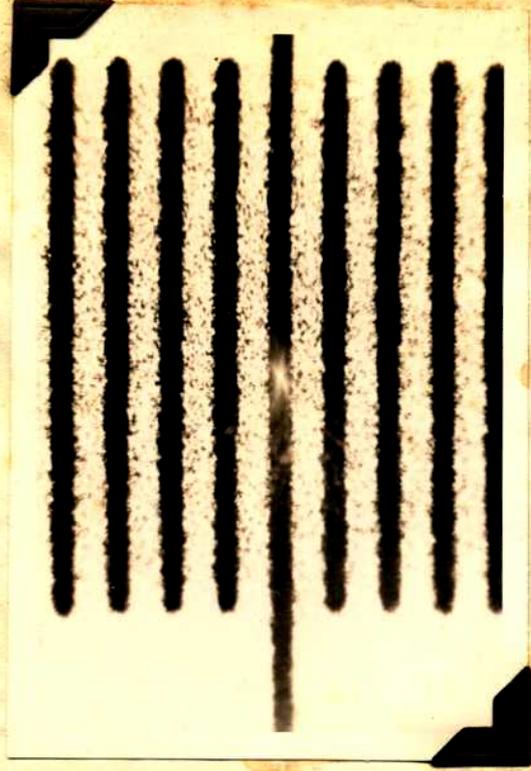
- a) permite el empleo de agua como medio dispersivo, reduciendo con ello el costo de la operación.
- b) favorece las condiciones de trabajo en su aspecto higiénico y elimina el peligro de incendios o explosiones debidos a nafta u otros disolventes.
- c) permite el encolado del rayon sobre las tortas originales, con eliminación de las etapas intermedias del devanado de tortas a madejas y de madejas a carretes, con la consiguiente economía de mano de obra y de maquinaria textil, por lo tanto innecesaria.



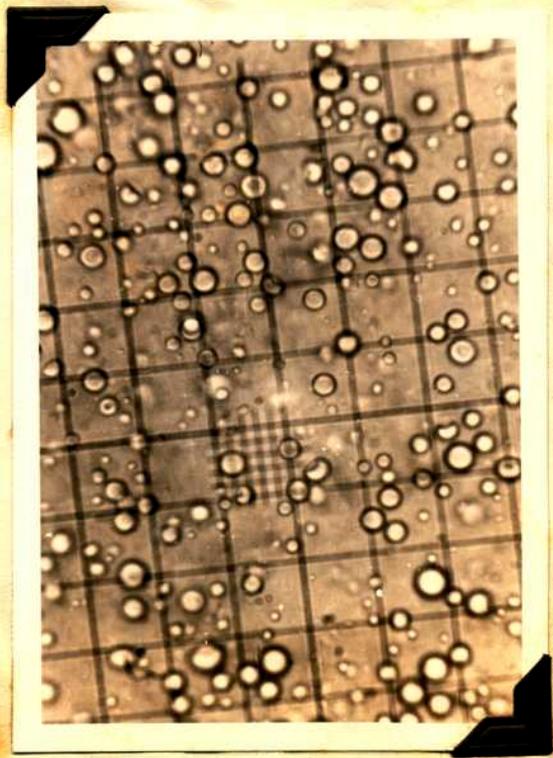
Nº 1 - Corte transversal de homogeneizador



Nº 2 - Equipo "Hurrell" para homogeneizar



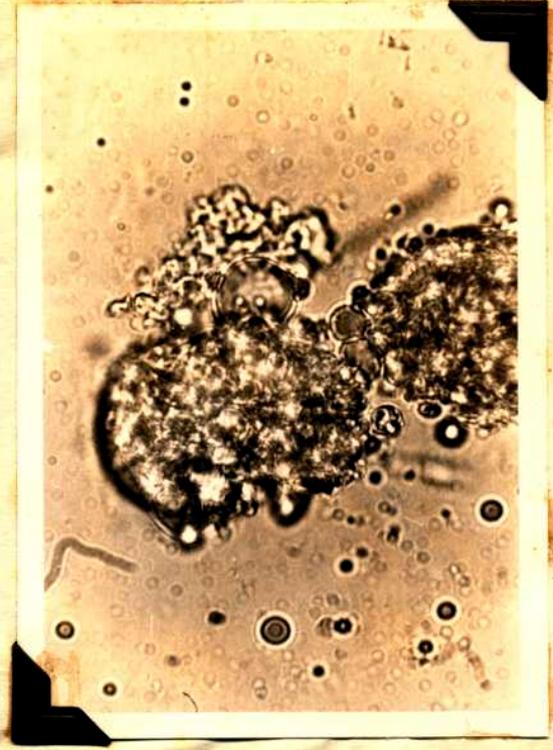
Nº 3 - Porta objeto micrométrico (Aumento 750 veces)



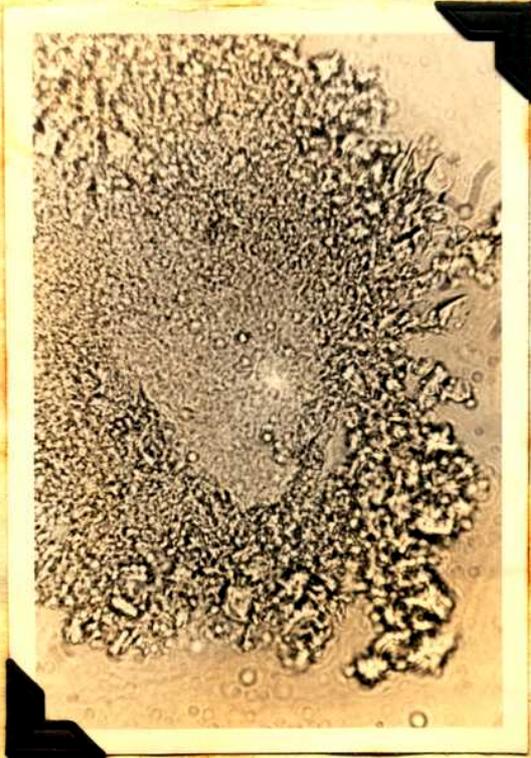
Nº 4 - Emulsión antes de homogeneizar



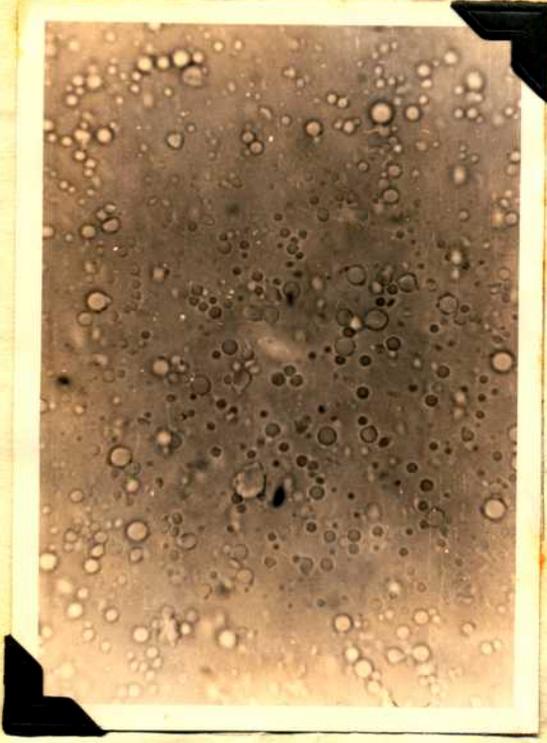
Nº 5 - Emulsión homogeneizada



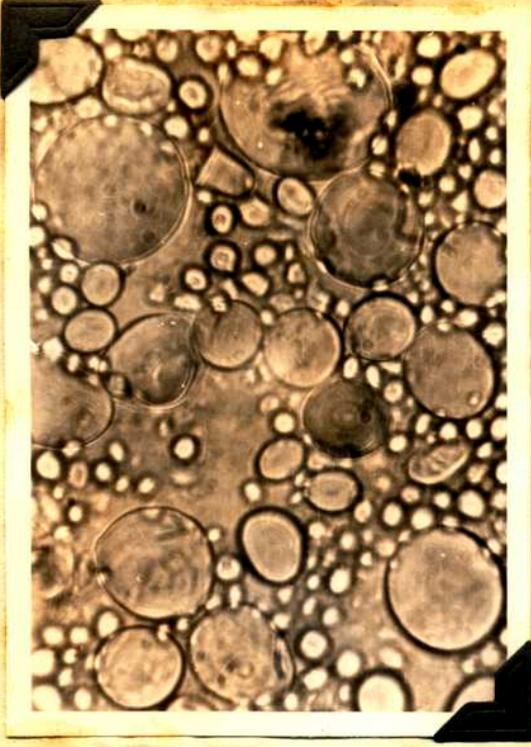
Nº 6 - Emulsión estacionada



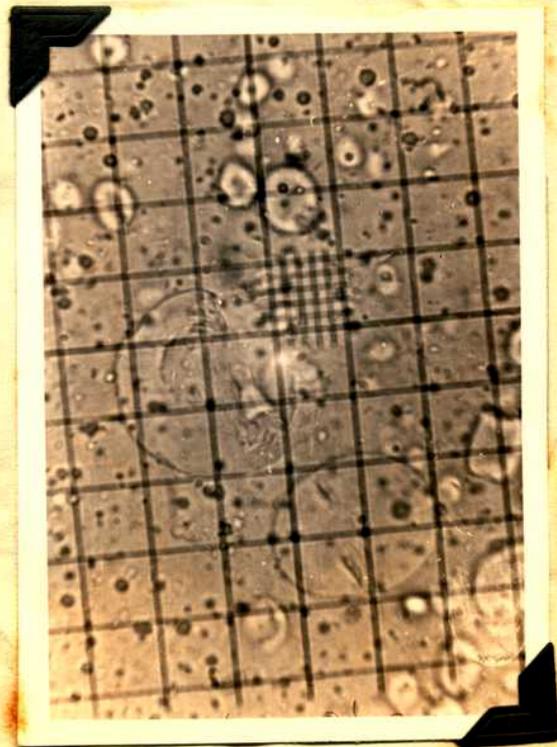
Nº 7 - Emulsión estacionada



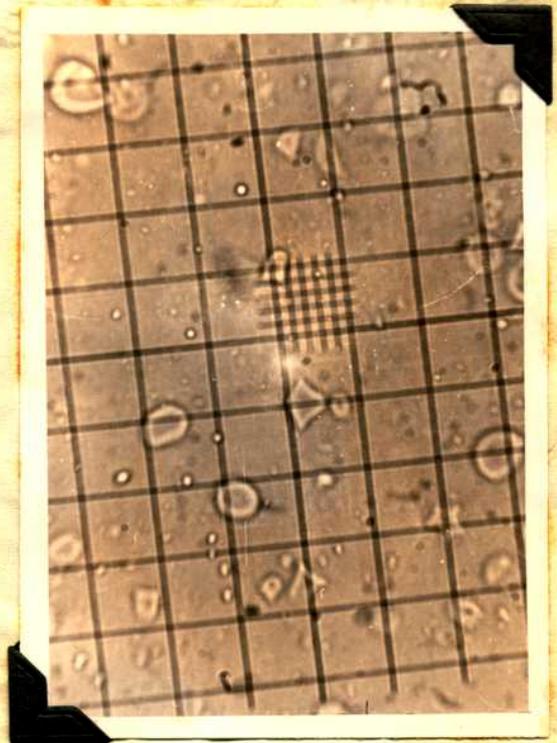
Nº 8 - Emulsión estacionada después de rea-  
condicionar



Nº 9 - Almidón desleído en agua



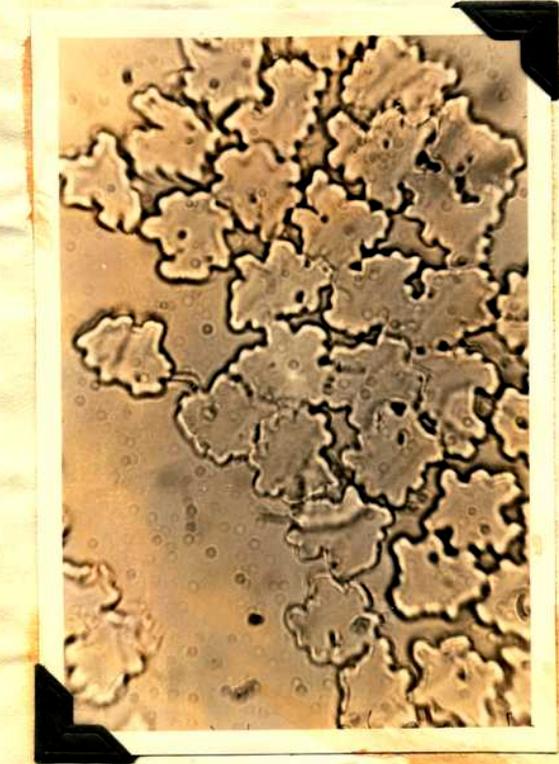
Nº 10 - Almidón desleído en emulsión



Nº 11 - Almidón desleído en emulsión y  
homogeneizado



Nº 12 - Hilado encolado con almidón iden-  
tificado con Iodo



Nº 13 - Hilado encolado con aceite de lino  
(corte transversal)



Nº 14 - Hilado encolado con aceite de lino atacado  
con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (corte longitudinal)

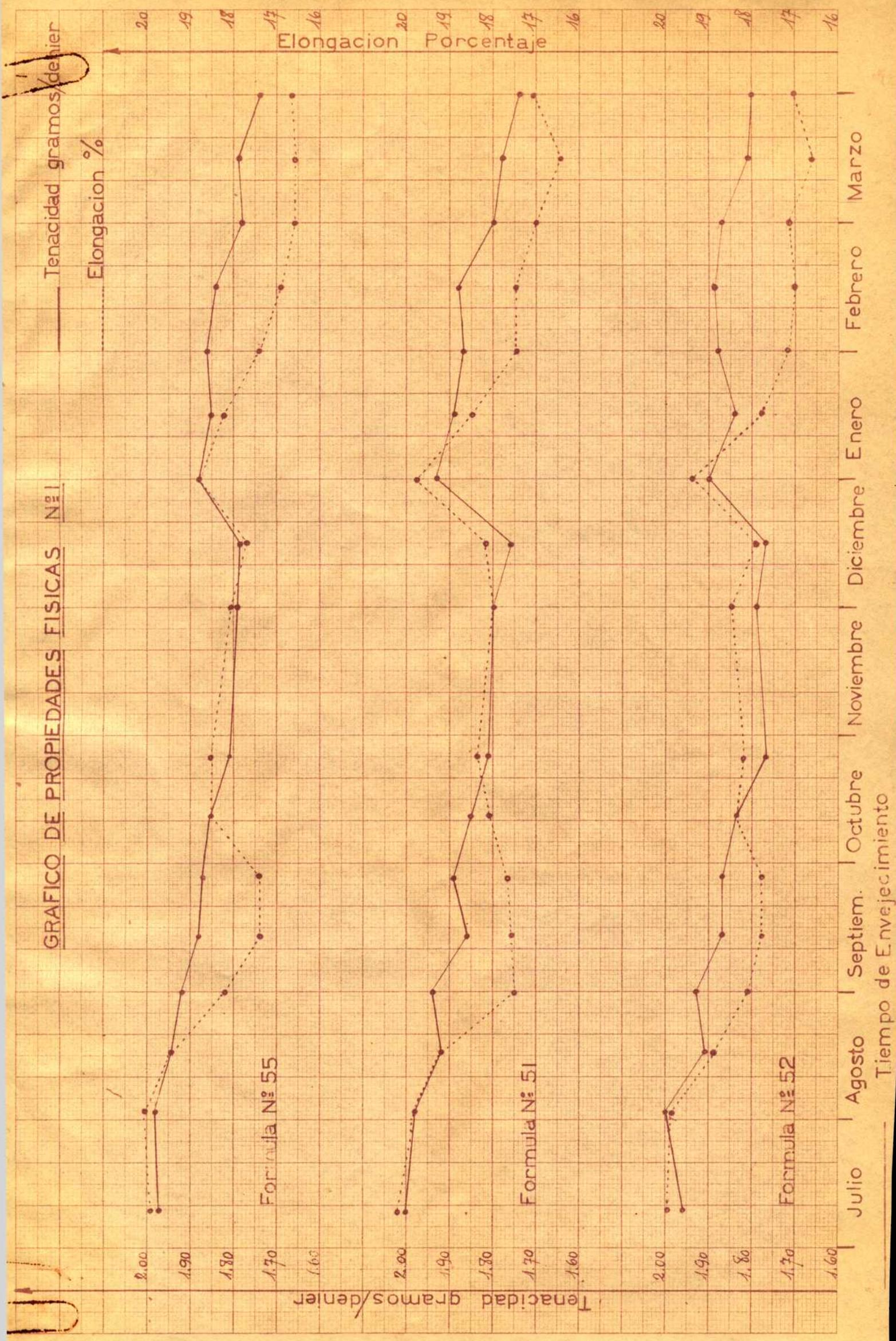


Nº 15 - Destrucción progresiva del hilado encolado



Nº 16 - Destrucción total del hilado encolado

GRAFICO DE PROPIEDADES FISICAS N°1



Tiempo de Envejecimiento

GRAFICO DE PROPIEDADES FISICAS Nº 2

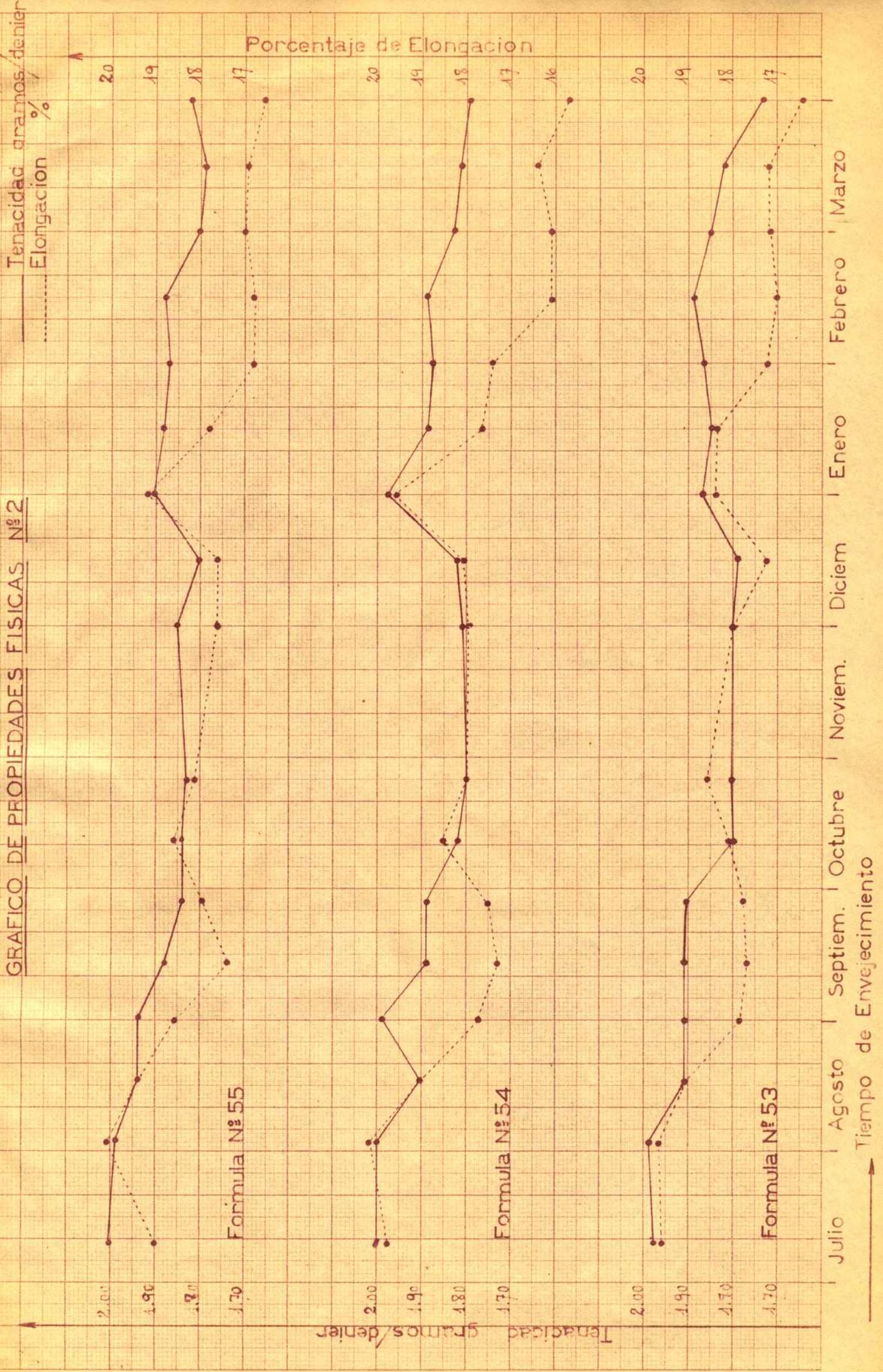


GRAFICO DE PROPIEDADES FISICAS N:3

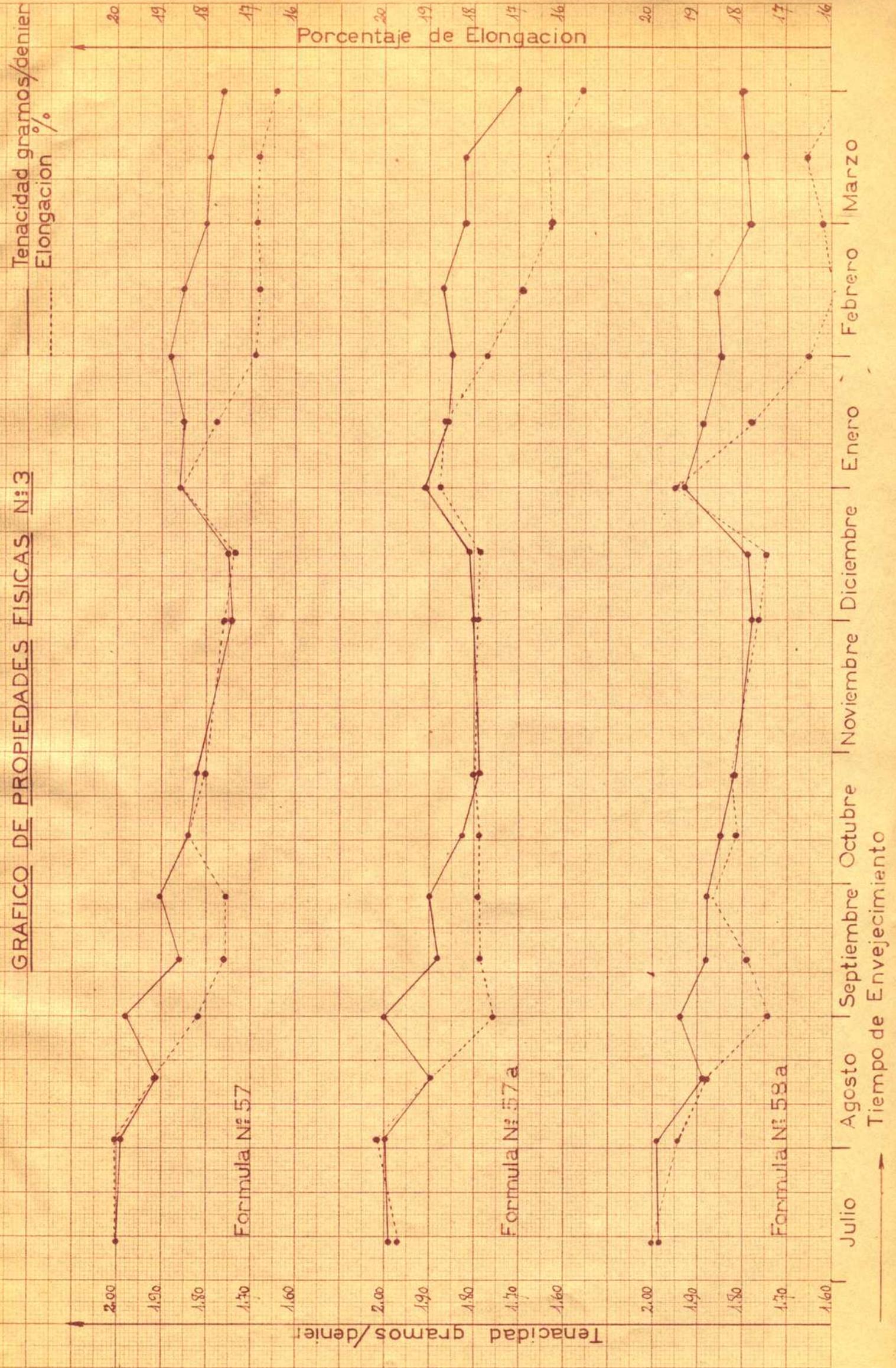
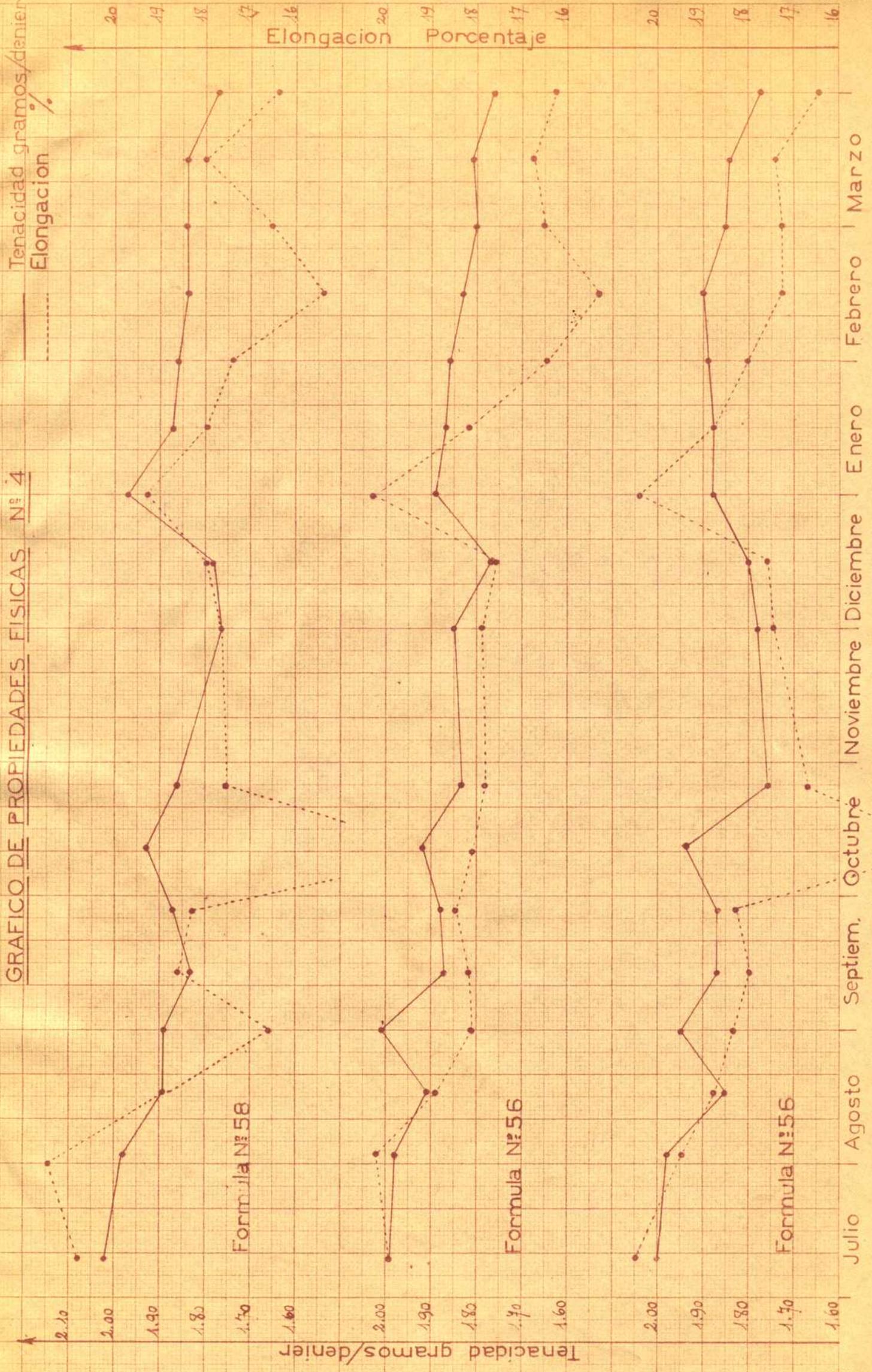


GRAFICO DE PROPIEDADES FISICAS N° 4



Tiempo de Envejecimiento

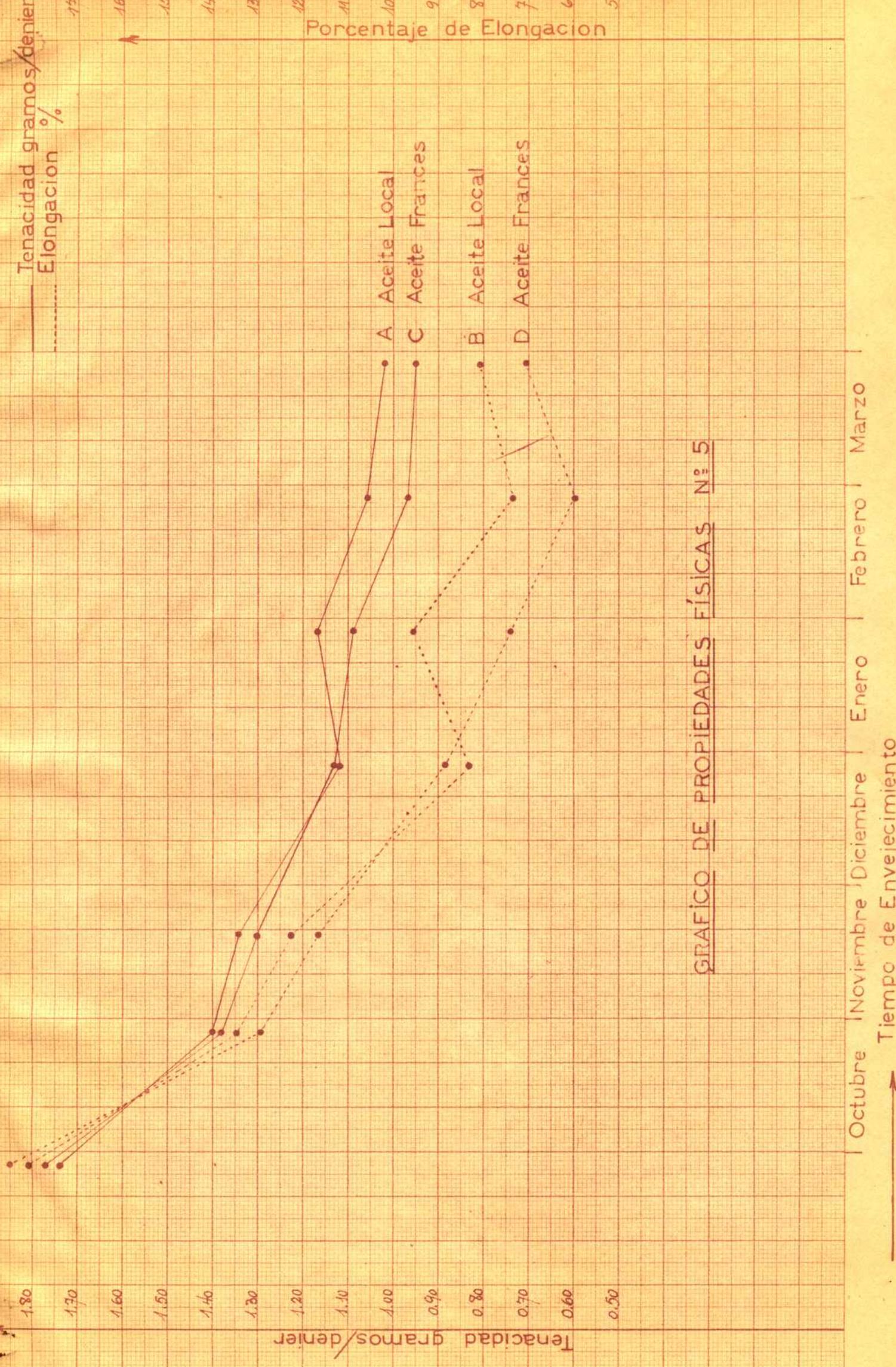


GRAFICO DE PROPIEDADES FÍSICAS N° 5

→ Tiempo de Envejecimiento