

VOLTÓLISIS DEL ACEITE DE OLIVA

Por A. MORA, Jefe de la Sección de Química del Instituto Nacional de Técnica Aeronáutica,
y A. VIAN, Doctor en Ciencias Químicas, de la misma Sección.

PARTE BIBLIOGRAFICA

Desde los tiempos de Berthelot se conocen con cierto detalle algunas reacciones químicas provocadas por descargas eléctricas, de las cuales la mejor estudiada por este autor fué la descomposición de los hidrocarburos.

Las transformaciones químicas que se obtienen por acción de las descargas eléctricas alternas y de alta tensión apenas habían sido aplicadas más que a los gases hasta que el belga Hemptine (1), a principios del siglo actual, las extendió a los cuerpos líquidos. Resumiendo los estudios de Hemptine se obtiene la conclusión de que las citadas descargas disocian las moléculas, con la particularidad de que los productos de tal disociación pueden no ser los mismos cuando se trata de sustancias isómaras.

Sometiendo los aceites minerales y grasos a la acción de las descargas eléctricas silenciosas se obtiene una elevación de viscosidad; circunstancia que constituye la razón de nuestro estudio, orientado en el sentido de determinar las propiedades lubricantes de los productos finales de esta operación.

El primero en utilizar estos fenómenos con fines prácticos fué el mismo Hemptine (1), de la Rhenania Os-sag A. G. En el mismo sentido continuáronse los trabajos por parte de Siemens Halske A. G., propietaria de las patentes 463.643 y 46-6813 (alemanas), y por la I. G. F., que posee la D.R.P. 516.613. La firma Boehringer Soehne es propietaria de las D.R.P. 187.788 y 189.332.

El estudio teórico del proceso en virtud del cual tiene lugar el citado aumento de viscosidad ha sido emprendido, entre otros investigadores, por la escuela de Nernst (Stern, Hock, Vogel) (2), por Eichwald (3) y también por los químicos de la firma Siemens, Gerdien y Becker (4).

Es condición necesaria que la descarga eléctrica afecte al aceite, dispuesto en forma de capa muy fina, para lo cual se ha recurrido, en los aparatos de laboratorio, a formar una espuma del mismo, a través de la cual salta con más facilidad la descarga, o a distribuir el aceite por rotación en capas delgadas en los voltolizadores industriales. Para formar las espumas, por cuanto con ello se ceba la producción de las descargas, se utilizan gases diversos: hidrógeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, oxígeno, aire, gases nobles, etc.

Conviene aclarar que la presencia de estos gases no es necesaria en todos los casos, aunque sí conveniente, espe-

cialmente cuando se trabaja con productos de poca facilidad para formar estas espumas. Por lo demás, la finalidad postrera del empleo de un gas auxiliar se basa en la necesidad de activar la circulación del producto en el aparato; la mayor velocidad de circulación ha de conducir a productos finales de mayor homogeneidad, en cuanto a desarrollo molecular se refiere. Por otra parte, entre el producto que se voltoliza y el gas auxiliar se pueden producir reacciones secundarias que conducen a la formación de sustancias muy diversas, según la naturaleza de uno y otro. Así, empleando hidrógeno, gas que por su parte se produce durante la voltólisis de hidrocarburos y grasas, supónese que se hidrogenan estas sustancias, saturándose sus dobles enlaces, si los hay. Empleando oxígeno durante la voltólisis de la decalina, Fromadi (5) encuentra ozónidos en el producto final, mientras que la atmósfera de nitrógeno conduce a la presencia de derivados nitrogenados. De la misma forma, Hock y Nottebohm (6) acusan haber hallado un 4-6 por 100 de S en el producto de la voltólisis de los aceites de linaza o de colza con gas sulfhídrico. El oxígeno y el aire acentúan la oxidación de los productos tratados, por lo que, en el caso de las grasas, por ejemplo, sólo resulta adecuado su empleo si se pretende obtener productos finales que hayan de utilizarse para lacas.

La teoría admitida para explicar los fenómenos que tienen lugar en el proceso de la voltólisis es debida a fundamentalmente a Nernst, aunque modificada en detalle por Becker de acuerdo con los resultados de sus experiencias.

Se admite que la descarga eléctrica ioniza por choque eléctrico el gas auxiliar (o directamente el aceite), cuyos iones, fuertemente activados por el campo eléctrico creado por una tensión de varios miles de voltios, chocan contra las moléculas de aceite, de las que arranca algún átomo de hidrógeno; los radicales que así se forman se combinan entre sí—"polimerizándose"—(11). Si en la sustancia primaria existen dobles enlaces, éstos pueden ser saturados más o menos completamente por el hidrógeno desplazado del resto de la molécula. En realidad, está por aclarar si la ionización de la molécula tiene lugar efectivamente por la acción del choque de los iones gaseosos, si son los electrones, o si se trata de una ionización provocada por la radiación ultravioleta de la descarga—como supuso Warburg para la ozonización—, o es debida, y esto parece lo menos probable, al intenso efecto térmico local que acompaña a la descarga. En el estudio de la influencia de la atmósfera gaseosa sobre los productos obtenidos, L. Hock (7) llega a la conclusión de que el hidrógeno representa un papel excep-

cional, pues, dada su mayor ligereza, una vez ionizado y proyectado por la descarga, es capaz de penetrar más profundamente en la capa de aceite que los iones de mayor volumen y masa, como N, O, etc.

Admítase que las moléculas formadas según el proceso que antecede se dispersan coloidalmente en el seno de las que todavía permanecen inalteradas, a cuya circunstancia hay que atribuir las especiales propiedades de los "voltoles" (Hock).

La hipótesis enunciada ha sido comprobada, entre otros, por Eichwald (3), mediante la voltólisis del ácido oleico libre. Este investigador ha llegado a un grado de condensación de la molécula del ácido citado del orden de las 6.000 unidades de peso molecular; al mismo tiempo que tiene lugar este crecimiento del p. m. se observa una notable disminución del índice del iodo, formándose cantidades apreciables—más del 11 por 100—de ácido esteárico; y como esto ocurre aun operando con nitrógeno como gas auxiliar, hay que convenir que estamos en presencia de un fenómeno de hidrogenación, cuyo hidrógeno no puede provenir más que de la rotura de las moléculas del ácido graso por efecto de las descargas. En este sentido Becker (4) ha podido demostrar también la producción de hidrógeno purísimo y determinar su cantidad, que oscila alrededor de 10 litros, c. n., por cada Kwh. de energía. La formación de hidrógeno ha podido ser observada también en la voltólisis de productos inorgánicos que tienen hidrógeno en su molécula.

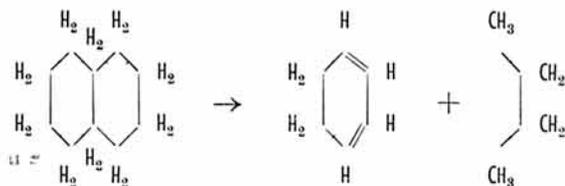
La marcha del proceso, principalmente en lo que se refiere a rapidez, depende de la facilidad con que se forman las espumas; esto, a su vez, varía con las características físicas, como son la viscosidad, tensión superficial y constante dieléctrica, entre otras; indudablemente, han de participar también en este efecto las características eléctricas con que se trabaja: tensión y frecuencia, además del tipo y condiciones del aparato empleado (distancia entre los electrodos, material metálico o de vidrio, etc.); pero, además, hay otros factores de orden químico que tienen una importancia considerable (12). Voltolizando aceites minerales tipo parafínico y aceites vegetales, y decalina y tetralina, se ha podido comprobar que todas las sustancias que contienen dobles enlaces espuman mucho menos que las de molécula saturada. Si advertimos la gran semejanza estructural y similitud de propiedades físicas y eléctricas de la decalina—compuesto saturado—y la tetralina—que posee dobles enlaces—, se concluye por atribuir a éstos la causa de la diferencia en las propiedades espumantes de una y otra.

	Temp. ebul.	Densidad (20°)	Din/cm.	K. dieléctr.
Decalina.	189-191	0,884	31,48	2,13
Tetralina.	205-207	0,976	34,21	2,66

El doble enlace actúa, pues, como depresor (Becker).

Hasta aquí sólo hemos hecho referencia a compuestos orgánicos de cadena abierta, cual los glicéridos o aceites minerales, saturados o no. Las cosas ocurren de manera distinta cuando se voltolizan productos de naturaleza cíclica. Considerando el caso de la decalina, saturada, pero cíclica, Becker ha podido observar, junto a un incremento gradual

de la viscosidad, la presencia de productos de mayor volatilidad que la decalina inicial; al mismo tiempo aumenta la proporción de dobles enlaces en el producto de la reacción. De los análisis y pruebas efectuadas por dicho investigador viene la conclusión de que la decalina se descompone por acción de la descarga en butano y dihidrobenceno, según la reacción



El butano, dada su volatilidad y las bajas presiones que reinan en el aparato, se elimina; el dihidrobenceno será el principal responsable del aumento progresivo observado para el índice de iodo y de la mayor volatilidad del producto final. No obstante, la reacción indicada es sólo parcial; también hay condensación, con la consiguiente formación de productos de elevada viscosidad y gran peso molecular.

Otro tipo de productos ha sido ensayado también: el caucho natural y el caucho artificial a base de isopreno. En el primer caso se ha empleado decalina como disolvente e hidrógeno como gas auxiliar; Hock y Nottebohm (6) han observado una isomerización unida a un aumento de la saturación de dobles enlaces—menor índice de iodo—, aumento también progresivo de la viscosidad, del peso molecular y de la temperatura de fusión—reblandecimiento—, llegando a un producto final que puede incluso tener estado sólido pulverulento, que, con la misma composición elemental que el producto de partida, se puede considerar como caucho cíclico. El caucho sintético ensayado, que por sus propiedades cabe considerar inicialmente como de carácter cíclico, se comporta de manera análoga, con la diferencia de que al principio la modificación de las características indicadas anteriormente tiene lugar en sentido contrario—decreciente—. Existe, pues, la posibilidad, según los citados autores, de establecer por este camino una cierta similitud desde el punto de vista físico y químico entre ambos productos.

Vistos los dos efectos—polimerización y reacción en el gas auxiliar—que puede producir la voltólisis, ha sido aplicada en ambas direcciones a problemas técnicos concretos. En la revisión de este punto circunscribimos nuestro comentario a las aplicaciones de más relieve dadas a las voltólisis de sustancias líquidas, y dentro de éstas, a los aceites y sus derivados inmediatos.

Sin duda, la aplicación que parece presentar perspectivas más amplias, desde el punto de vista técnico, es la utilización de las descargas eléctricas silenciosas para obtener lubricantes de síntesis partiendo de aceites minerales de poca viscosidad, de glicéridos o de mezclas de ambos productos, para llegar a productos finales de grado de viscosidad previamente elegido de acuerdo con las necesidades y en función del tiempo e intensidad del tratamiento.

Dentro del campo de los lubricantes, se utilizan también productos voltolizados, cual la ceresina, por ejemplo, llevada hasta un espesamiento de 190° E a 100° C, como depresores del punto de congelación. La adición de un 0,1 por 100 de este producto a un aceite que congele a 0° hace descen-

der esta característica hasta 25°, según la patente francesa 774.421.

Los japoneses han utilizado la voltólisis para la desodorización de los aceites de pescado sin alterar su contenido vitamínico.

Si la voltólisis de ciertas sustancias, como decalina, tetralina, aceites de linaza, colza, y aun del mismo de oliva, como hemos observado nosotros, se prolonga suficientemente, se llega a una complicación molecular en la que aparecen cuerpos típicamente *macromoleculares*, los que, por presentar en ciertos casos propiedades secantes y una gran insolubilidad, se comportan bien como material para la elaboración de lacas. Becker ha obtenido estos resultados partiendo de la tetralina, y Hock y Nottebohm partiendo de aceite de linaza—secante—y de aceite de colza—no secante—.

Hock, asimismo, utiliza los productos sólidos ("voltolfische") que se obtienen por una voltólisis a fondo del aceite de linaza, como material para *cargar* el caucho. Si la misma voltólisis se efectúa con sulfuro de hidrógeno como gas auxiliar, parte del azufre del mismo se fija sobre las moléculas del aceite, obteniéndose un *factis* de excelentes propiedades, pues mantiene su elasticidad aun cuando se le calienta a 200° en atmósfera de hidrógeno o de sulfhídrico, mientras los *factis* clásicos, productos de vulcanización, sufren descomposición en condiciones mucho menos enérgicas.

Iwamoto (8), voltolizando el ácido oleico en presencia de catalizadores y en atmósfera de hidrógeno, descubrió que la acción polimerizante de las descargas puede llegar a ser eliminada, quedando el fenómeno circunscrito a una simple hidrogenación. El procedimiento puede, pues, emplearse para la síntesis del ácido esteárico partiendo del oleico—idea inicial de Hemptine—o para endurecimiento de grasas. Pero parece que sea difícil hacer competir industrialmente este método con los que hoy día se utilizan para igual finalidad con gran rendimiento y economía.

Y por no alargar excesivamente estas líneas, sólo citaremos ya la vía de aplicación abierta a la voltólisis, mediante la condensación de gases, para llegar a obtener hidrocarburos líquidos del tipo de las gasolinas, Becker (4) y Ellis (9).

PARTE EXPERIMENTAL

Como se deduce del anterior resumen bibliográfico acerca de la aplicación de la voltólisis a la obtención de aceites lubricantes de elevada viscosidad, cabe esperar que con él se obtengan estos cuerpos en condiciones utilitarias excelentes partiendo del aceite de oliva, tan abundante en España.

En efecto, la baja viscosidad de este aceite lo hace inaplicable, en su estado normal, para ciertos usos, como, por ejemplo, para lubricantes de los motores de explosión de cilindrada media y grande. Los casos en que ha sido intentada su utilización, en el uso a que nos referimos, ha obligado a unas previas transformaciones para el aumento de la viscosidad.

Los procedimientos utilizados para este fin consisten fundamentalmente en el tratamiento con azufre o el soplado con aire, en caliente; en ambos casos se obtiene un lubricante con viscosidad muy superior al de oliva original, pero con variación notable en sus primitivas cualidades. En efecto, la oxidación y subsiguiente polimerización por efecto

combinado de la temperatura y del aire, da lugar a la formación de cuerpos de elevado peso molecular (resinas, asfaltos), que, por ser solubles en el aceite, originan una aparente elevación de aquella característica, al ser determinada en cualquier aparato de los utilizados normalmente.

Este soplado produce un envejecimiento artificial del aceite vegetal, al aumentar notablemente también su índice de acidez y su carbono fijo. En ello se funda justamente el sistema utilizado en nuestros laboratorios para la determinación de la facilidad al envejecimiento de un lubricante de aquel origen (13).

En lo que respecta a la adición de azufre para la formación de un *factis*, es procedimiento también conocido y da las consiguientes dificultades en su uso, derivadas de la presencia, en cantidades grandes, del cuerpo añadido.

Por el contrario, la acción de las descargas silenciosas de elevada tensión y frecuencia produce, como podrá observarse más adelante, un cuerpo que además de su elevada viscosidad tiene un elevado índice de la misma y una acidez perfectamente admisible.

Mezclas de este lubricante voltolizado con aceite mineral, sometido o no a esta misma acción, dan productos que unen las ventajas de ambos, sin que se observe apreciablemente los inconvenientes aislados de cada uno de ellos.

La disposición experimental adoptada para nuestro estudio es la que se indica en la figura 1. En la figura 2 se representa con mayor detalle el aparato voltolizador.

Toda la parte eléctrica ha sido construida con elasticidad suficiente para poder disponer de una gama de voltaje comprendida entre 5.000 y 9.000 V. de corriente alterna de 500 períodos. Para ello se dispone de un grupo de los siguientes elementos (fig. 1): un motor 1 de corriente continua a 220 V., con sus correspondientes reóstatos de arranque y regulación *a* y *b*. Este motor arrastra al alternador 2 y a la excitatriz 3, la cual, con su reóstato de campo *c*, permite regular la tensión generada en el alternador.

Variando los reóstatos *a* y *b*, podemos modificar la frecuencia de alimentación del transformador 5, del cual se alimenta a su vez el aparato del voltólisis.

Una dinamo taquimétrica, unida al eje del alternador, nos indica la frecuencia de la corriente; era imposible utilizar frecuencímetro de lengüetas, pues, por ser éstas demasiado largas, vibran con todas las armónicas de la vibración principal.

Los aparatos de medida son térmicos, para evitar ciertos errores de medida.

La parte que pudiéramos llamar química o aparato voltolizador consiste (fig. 2) en un juego de tubos concéntricos (1, 2 y 3); el 1 está lleno de agua, en el que se sumerge el electrodo de alta tensión 4. El espacio comprendido entre los tubos 2 y 3 permanece lleno de agua en circulación, y caliente o frío, según los casos, la cual entra por 5 y sale por 6; si ha de refrigerarse la cámara de reacción, se utiliza agua corriente; pero cuando ha habido necesidad de calentar se ha empleado en circuito cerrado la de un termóstato Höppler, convenientemente regulado. El agua en cuestión está conectada a tierra a través de la brida inferior de cierre del espacio que la contiene. La brida superior correspondiente da paso a un termómetro. Las cuatro bridas mar-

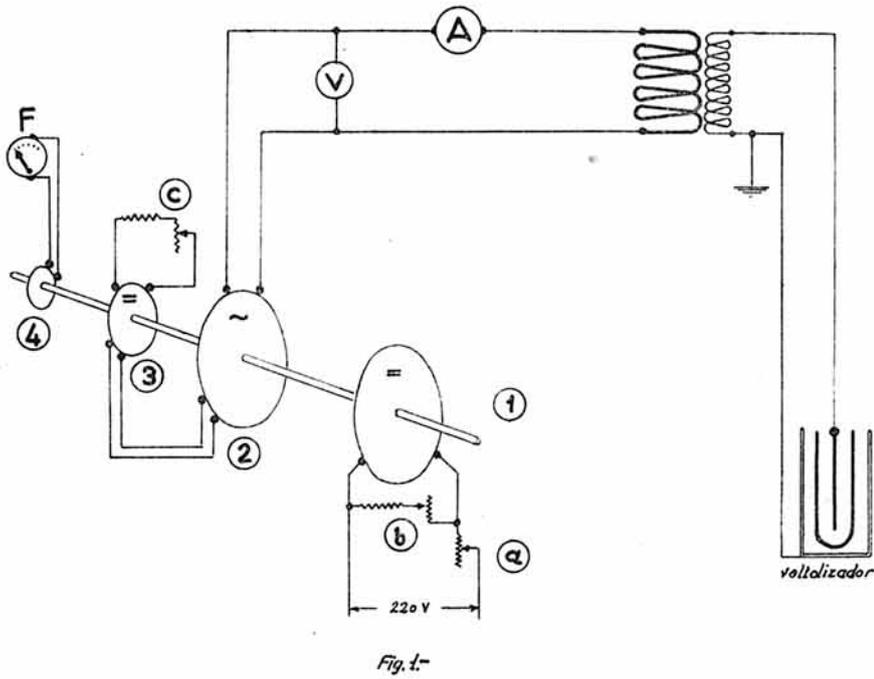


Fig. 1.-

cadras con el número 7 aseguran un cierre hermético del aparato, sin que esté exento de la elasticidad suficiente para prevenir toda rotura.

Cuando se conecta el electrodo de alta (4), se crea, a través del espacio anular que forman los tubos 1 y 2, la diferencia de potencial suficiente para que salte la descarga en la mezcla de aceite/gas que llena dicho espacio. La altura que alcanza aproximadamente el aceite en el aparato viene a ser la que corresponde a la parte inferior de la brida situada debajo de la bola 8.

Por la llave 12 se hace entrar hidrógeno puro (obtenido por reacción entre cinc y ácido sulfúrico y purificado por lavado con pirogalato potásico alcalino, permanganato potásico alcalino, ácido sulfúrico conc. y pentóxido de fósforo, sucesivamente), que, haciendo un efecto "mamut" en el aceite contenido en el tubo 2, lo hace pasar a la bola 8 y al tubo 9, donde se separan ambos cuerpos, escapando el hidrógeno a través de la bola 10 y del tubo 13, arrastrado por la bomba, mientras el aceite sigue su circuito para volver de nuevo al espacio denominado por la descarga eléctrica.

Cuando la acción de esta descarga es muy intensa, la espuma—emulsión—de aceite/hidrógeno es bastante persistente e intensa, por lo cual se dispone la bola 10, que se encarga de retenerla y evitar que sea arrastrada por la bomba de vacío. En tales casos conviene operar en caliente, para ayudar a que se rompan las espumas; además, esta persistencia grande de las emulsiones tiene lugar cuando el aceite ha alcanzado elevada viscosidad; circunstancia que también aconseja elevar la temperatura del aceite para activar la circulación en el aparato.

El vacío se vigila mediante un manómetro de mercurio (tubo en U de ramas cortas), instalado entre la llave 13 y la bomba de vacío (de aceite, centrífuga), ninguno de cuyos aparatos ha sido representado en la figura, así como tampoco el tren de purificación de hidrógeno.

Montado el aparato y convenientemente ajustado, se

hace una prueba de vacío. Si ésta es satisfactoria, se cauga el aparato con el aceite. Después se conecta la bomba de vacío para expulsar el aire disuelto en aquél. Cuando esto se la logrado, y sin interrumpir ya el vacío durante toda la operación, se pone en marcha el grupo generador, regulando mediante los reóstatos su velocidad hasta alcanzar en el voltímetro, instalado en el circuito primario del transformador, una tensión algo más baja que la que corresponde a la alta del secundario con la que vamos a trabajar. Al tiempo se manobra en los reóstatos para ajustar la frecuencia—500 periodos en nuestro caso actual—. Una vez así, se conecta el transformador para que comience a actuar la descarga. Entonces se da entrada al hidrógeno; cuando sus burbujas llegan al espacio anular 1-2, se produce a través de las mismas una descarga eléctrica, acompañada de bellos efectos luminosos, destruyéndose las burbujas y formándose un gran número de otras más pequeñas, que se emulsionan con el aceite.

En el momento en que comienzan las descargas, el amperímetro acusa un consumo de energía—inicialmente no

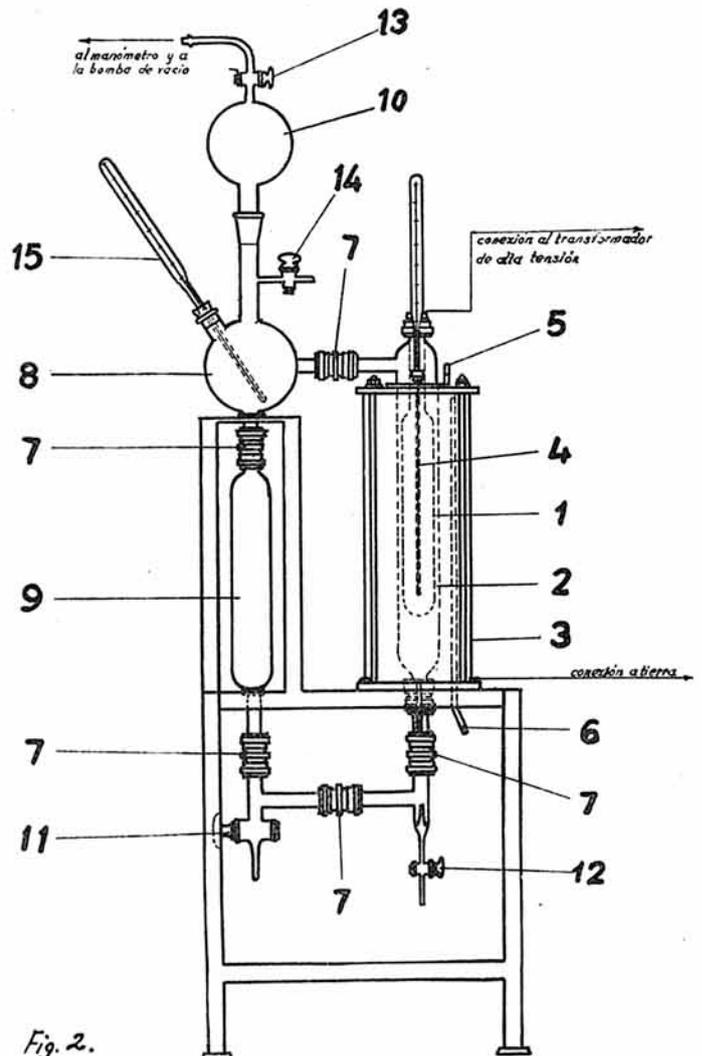


Fig. 2.-

superior a la que corresponde a 2-3 amperios—, que aumenta con la mayor extensión de las descargas. La producción de éstas, a su vez, resulta favorecida a medida que avanza la operación, tanto por ir disminuyendo la proporción de dobles enlaces (según las ideas de Becker), como por ir creciendo la viscosidad, que da lugar a una mayor retención del hidrógeno emulsionado, aparte de las modificaciones que puedan experimentar las propiedades dieléctricas y la tensión superficial del producto voltolizado.

Las condiciones en que hemos realizado nuestros ensayos son:

Cantidad de aceite introducida = 1.200 c. c. en cada operación.

Temperatura: Inicialmente 18°, que es preciso elevar gradualmente a lo largo del proceso hasta llegar a 60°, cuando ya el aceite es tan viscoso que no circula con facilidad y es muy difícil y lenta la separación de la emulsión en frío. La temperatura del termómetro 15 es siempre superior a la de la cámara de agua en unos 6/8 grados, debido al efecto térmico que acompaña al fenómeno.

Vacío: Entre 2 y 5 mm. de mercurio.

Tensión: 8.000 + 500 voltios.

Intensidad: Variable a lo largo del proceso. Inicialmente, 23 amperios; al final, 16 A.

Frecuencia: 500 + 20 períodos.

Cos φ: Aproximadamente, 0,3.

Energía consumida: A iguales intervalos de tiempo aumenta en el curso de la operación. Inicialmente, unos 12 wh/1; al final, cerca de 100 wh/1. En total se voltolizó el aceite hasta haber consumido 2,5 Kwh/1.

Corriente de hidrógeno: Ajustada a la energía consumida, llegando a anularla incluso cuando las espumas producidas son suficientes de por sí para mantener la circulación del aceite.

Se tomaron muestras a lo largo del proceso, prolongándose la operación hasta llegar a una viscosidad de unos 150° Engler a 50° C. Entonces, entre los tubos 1 y 2 se habían formado algunas adherencias de producto muy condensado ("voltolfische"), que, dada su insolubilidad, hubieron de ser eliminados, al limpiar el aparato, mediante mezcla crómica muy caliente. El aceite de oliva tratado tenía entonces el aspecto de un producto de gran viscosidad y color claro; su olor en nada recuerda al aroma característico del producto de partida. Este olor desaparece después de la primera sesión de voltólisis—unas cuatro horas—, así como su color verdoso inicial pasa rápidamente también al amarillo claro y brillante, para después irse intensificando progresivamente hasta llegar al pardo claro del producto final.

A continuación exponemos las características que se han determinado en cada una de las muestras extraídas.

Aceite inicial.

Olor característico.—Color verde amarillento:

$$n_D^{20} = 1,4689$$

$$d_{20} = 0,9188$$

Viscosidad:

17° C	=	12,5° E.
40° »	=	5,0° »
70° »	=	2,45° »
90° »	=	1,95° »
100° »	=	1,8° »

Polo de viscosidad = Menor que la unidad.

Coef. angular de la función $E^\circ = F(t^\circ)$, que representamos por $m = 2,6$.

Índice de viscosidad = 160.

Acidez (oleico) = 0,9 por 100.

Ind. de saponificación = 199.

Ind. de iodo (Hanus) = 92.

Peso molecular = 890 (crioscopía en benzol).

Punto de inflamación, superior a 300° C.

Punto de enturbiamiento = 13° C.

Aceite después de 10 h. 25 m. de voltólisis.

No huele a oliva.—Color amarillo claro, nada verdoso:

$$n_D = 1,4690$$

$$d_{20} = 0,9180$$

Viscosidad:

22° C	=	12° E.
50° »	=	4,35° »
80° »	=	2,36° »
90° »	=	2,1° »

Polo de viscosidad, menor que la unidad (pero mayor que el anterior).

$m = 2,6$.

Índice de viscosidad = 156.

Índice de saponificación = 198.

Acidez = 0,9 por 100.

Aceite después de treinta y dos horas de voltólisis.

Color amarillo ocre:

$$n_D^{20} = 1,4715$$

$$d_{20} = 0,9186$$

Viscosidad:

21° C	=	27° E.
28° »	=	20,8° »
40° »	=	12,5° »
58° »	=	6,85° »
70° »	=	4,9° »

Polo de viscosidad = 1.

$m = 2,2$.

Ind. de viscosidad = 145.

Acidez = 1,7 por 100.

Ind. de saponificación = 200.

Ind. de iodo = 82.

Punto de congelación = 1,6° C.

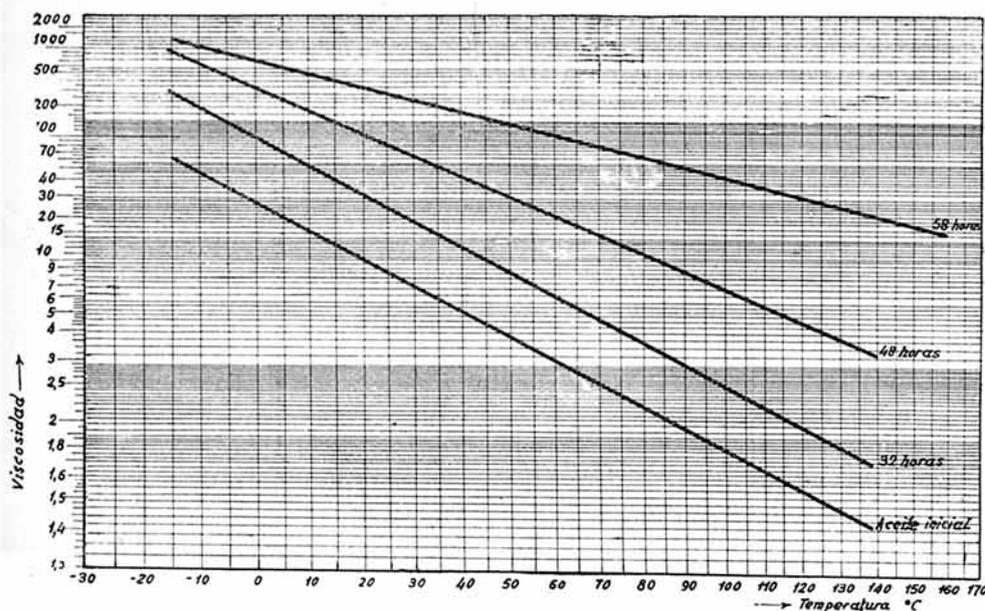


Fig. 3-

Aceite después de cuarenta y ocho horas de voltólisis.

Color algo más intenso que el anterior:

$$n_D^{20} = 1,4742$$

$$d_{20} = 0,925$$

Viscosidad:

$$27,5^\circ \text{ C} = 73^\circ \text{ E.}$$

$$60^\circ \text{ »} = 19,5^\circ \text{ »}$$

$$75^\circ \text{ »} = 12,4^\circ \text{ »}$$

$$87^\circ \text{ »} = 9,4^\circ \text{ »}$$

Polo de viscosidad, menor que la unidad.

m = menor que 2.

Ind. de viscosidad, 130, aprox.

Ind. de iodo = 77.

Ind. de saponificación = 198.

Acidez = 2,5 por 100.

Peso molecular = 1.650 (crioscopia en benzol).

Punto de congelación = 2,2° C.

Aceite final después de cincuenta y ocho horas de voltólisis.

Color pardo amarillento:

$$n_D^{20} = 1,4770$$

$$d_{20} = 0,929$$

Viscosidad:

$$50^\circ \text{ C} = 130^\circ \text{ E.}$$

$$75^\circ \text{ »} = 74^\circ \text{ »}$$

$$99^\circ \text{ »} = 48,5^\circ \text{ »}$$

$$120^\circ \text{ »} = 32^\circ \text{ »}$$

Polo de viscosidad, menor que 1 y menor que el del aceite anterior.

m = menor que 2.

Ind. de viscosidad, igual a 100, aprox.

Acidez = 3,3 por 100.

Ind. de saponificación = 197.

Ind. de iodo = 70.

Peso molecular = 1.860 (crioscopia en benzol).

Punto de inflamación: Superior a 300° C.

Punto de congelación = 5° C.

Las determinaciones que se citan han sido realizadas por los procedimientos descritos en las Normas oficiales en nuestro Servicio (10). Se confirmó la viscosidad valiéndose del viscosímetro de Jung, cuyos datos son los incluidos. El disolvente utilizado para la medida de los pesos mo-

leculares fué benceno puro Schering-Khlabaum, siguiéndose el método criscópico.

De la consideración de los resultados de estas determinaciones se deduce:

1.º La densidad, que desciende un poco en los primeros momentos, sigue después una marcha ascendente, de acuerdo con la explicación admitida para los fenómenos de voltólisis. El descenso inicial podría explicarse por la destrucción, en los primeros momentos, de alguno de los componentes menores del aceite de oliva.

2.º El índice de refracción aumenta gradualmente, con una diferencia entre los productos inicial y final de 0,0081 unidades.

3.º El índice de saponificación se mantiene sensiblemente constante, lo que parece indicar que no son afectados los grupos éster por la voltólisis, la cual sólo afectaría, en su acción primaria, a los grupos $-\text{CH}_2-$ de la cadena del oleico, arrancando de ellos un H y formándose así un radical capaz de polimerizarse.

4.º El índice de iodo desciende gradualmente al fijarse sobre el doble enlace átomos de hidrógeno. La diferencia de 22 unidades entre los correspondientes a los productos inicial y final, equivale, aproximadamente, a la formación de un 25 por 100 de ácido estearico por la saturación del oleico (en forma de glicéridos).

5.º La acidez aumenta en cierta medida, pero mucho menos que lo que se hubiera obtenido mediante la práctica del "soplado" para conseguir espesamientos mucho menores.

6.º Los pesos moleculares medios, en benzol, aumentan gradualmente, duplicándose el peso molecular inicial. Este punto será comentado posteriormente.

7.º En la figura 3 puede observarse el trazado de la función $E^\circ = F(t)$ para las distintas muestras ensayadas. Claramente se aprecia cómo las líneas obtenidas son cada vez más planas (menor coeficiente angular, m), y, por tanto, que los productos obtenidos, cuanto más viscosos, son tanto menos sensibles en lo relativo a variación de viscosidad con la temperatura. La importancia técnica de esta característica es tan conocida, que prescindimos de más comentarios sobre la misma.

8.º El punto de inflamación se mantiene dentro de las máximas condiciones de garantía que pueden exigirse a un lubricante para aviación.

9.º Los puntos de congelación se elevan gradualmente, como corresponde al contenido cada vez mayor de glicérido de ácido estearico. Hay correlación entre las curvas que expresan los aumentos de puntos de congelación y la correspondiente a los descensos de los índices de iodo.

(Continuará.)