

Tesis de Posgrado

Fijación de nuevo límite de impurezas y grado alcohólico de alcoholes desnaturalizados destinados a la calefacción

Quiñones, Eduardo M.

1951

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Quiñones, Eduardo M.. (1951). Fijación de nuevo límite de impurezas y grado alcohólico de alcoholes desnaturalizados destinados a la calefacción. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0686_Quinones.pdf

Cita tipo Chicago:

Quiñones, Eduardo M.. "Fijación de nuevo límite de impurezas y grado alcohólico de alcoholes desnaturalizados destinados a la calefacción". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1951.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0686_Quinones.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Fijación de Nuevo Límite de Impurezas y Grado Alcohólico de Alcoholes
Denaturalizados Destinados a la Calefacción

TESIS

de

EDUARDO M. QUIFONES

Para Optar al Título de

Doctor en Química

TESIS: 686

AÑO 1951

Este trabajo se realizó en la Dirección Nacional de Química, en los laboratorios de la Divisional Capital, siendo Director General Dr. A.I. Menéndez y Director de la Divisional Capital, Dr. A. Ruspini a quienes expreso mi gratitud por la atención que han tenido.-

Igualmente quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. A. Corso, por haberlo dirigido, a los Dres. A. Montes y J. Donato como asimismo al Sr. José Cupite, por la colaboración prestada.-

INDICE

	pág
Palabras Previas	1
Alcohol Etilico, Determinación	4
Bibliografía	12
Impurezas, Aldehidos	13
Alcohol Metilico	17
Alcoholes Superiores	19
Esteres	22
Acidez	22
Furfurol	22
Acetona	22
Extracto	22
Extracción Salina	23
Bibliografía	25
Punto de Inflamación	26
Bibliografía	28
Poder Calorífico	29
Bibliografía	38
Corrosión	40
Bibliografía	51
Conclusiones	52

Palabras Previas

En el presente trabajo se trata de establecer nuevo límite de impurezas y graduación alcohólica, según lo dispuesto por el Poder Ejecutivo, de los alcoholes desnaturalizados destinados a la calefacción.-

Ya a fines del siglo pasado se legisló sobre este punto.- En efecto de acuerdo con la ley 3761 del 21 de enero de 1899, el artículo 85 dice:

"Sólo serán desnaturalizables los alcoholes en la calefacción, preparación de betunes y otros destinos análogos cuando ellos tengan una proporción de cabeza y cola no inferior al 20 %"

Al fijar el límite inferior de impurezas tan elevado, se hacía con el propósito de aumentar las dificultades en la posible "revivificación" de los alcoholes desnaturalizados.-

El actual límite de impurezas de los alcoholes desnaturalizados, tiene su origen en el informe presentado por el Director de la Oficina Química Nacional, Dr. L. Ruiz Huidobro, al ministro de Hacienda de la Nación, el 29 de diciembre de 1904.-

En aquel informe se recomendaba que se estableciera como límite de impurezas el 1%, sin contar entre estas el agua y con una graduación mínima de 90° Gay Lussac, tanto para los "alcoholes directos" como para los "indirectos", destinados a la desnaturalización.-

Se clasificaba como "alcoholes directos" a los obtenidos por destilación directa de líquidos que tienen un azúcar fermentescible: jugos de frutas, caña de azúcar, melazas diluidas, etc.-

Los "alcoholes indirectos" eran los procedentes de la fermentación de cereales, tubérculos, glucosas comerciales, etc., así llamados por requerirse una hidrólisis previa de las sustancias amiláceas.-

Al recomendar aquel límite, sostenía la hipótesis que la presencia de impurezas, ya sean de cabeza o de cola, disminuían la eficiencia del agente desnaturalizante, dado la semejanza de sabor, que dichas impurezas le conferían al alcohol, con bebidas como la ginebra, la grapa, etc.-

El mal olor tampoco resultaba eficaz, pues es de fácil

eliminación por filtración con carbón de madera de nogal.-

Pero a juicio del Dr. Ruiz Huidobro, el contenido elevado en impurezas, perjudicaría a los fabricantes de alcohol obtenido por fermentación de melazas, orujos, etc., que no podrían presentar un alcohol con un contenido grande en impurezas; dependerían por lo tanto de los destiladores de alcoholes de cereales, que podrían obtenerlo con muchas impurezas.- Estos serían los beneficiados a pesar de no poder competir con la producción, ni en calidad ni en cantidad con aquéllos.-

Las consideraciones hechas, en la actualidad, no tienen razón de ser desde el punto de vista enfocado, ya que el agente desnaturalizante, actualmente en uso, ofrece un margen de garantía casi absoluto, pues no se conocen métodos que puedan eliminarlo; por otra parte los motivos proteccionistas hacia el producto noble, tampoco tienen validez, por ser la demanda superior a la oferta.

Pero considerando las cosas del actual punto de vista se notará que aquel límite, no está lejos del que se propondrá, teniendo en cuenta otras circunstancias.

Habiendo recibido cinco muestras de alcohol de mal gusto, cuatro de la Zona Libre Alcohólica y uno de Tucumán, que denominaremos en lo sucesivo como sigue:

Nº1: Al alcohol mal gusto proveniente de la Destilería Paganotto

Nº2: Al alcohol mal gusto proveniente de la columna desmetilizadora, destilería Orandi y Massera.

Nº3: Al conjunto de diferentes desmetalizaciones de flegmas, provenientes del plato superior de concentración de la desmetilizadora, Cazenave, perteneciente a la Destilería Alcovide S.R.L.

Nº4: Al alcohol de mal gusto proveniente de la columna desmetilizadora, de la Destilería Caico

Nº5: Al alcohol de mal gusto de melazas, Tucumán

Nº6: Al alcohol actualmente empleado, con menos de 1% de impurezas y que hemos tomado como tipo de comparación.

Los cuatro primeros alcoholes por sus características deben ser considerados como desechos industriales e inaptos para su desnatu-

realización, pues sus caracteres organolépticos como el de los gases que se desprenden por combustión son de olor desagradable y de acción irritante de los ojos; su elevada acidez ejerce una acción corrosiva muy grande, tanto en los recipientes que lo contienen como en los artefactos que lo queman.- En este caso el efecto destructivo se aumenta grandemente por acción del calor y los productos intermedios que se forman en su combustión: aldehídos y ácidos.-

Por otra parte su elevado contenido en aldehídos, por resinificación de estos, ocasionarán dificultades en quemadores que lo empleen.- Aparatos estos de uso muy frecuente en regiones que no tienen gas de alumbrado.-

Al encarar el presente estudio, se ha tratado de establecer el contenido real en alcohol etílico y relacionar todas las propiedades que se creyó conveniente, con el alcohol conteniendo menos de 1 % de impurezas.

Se ha considerado para tal fin el punto de inflamación, su acción corrosiva y su poder calorífico.- Con respecto a este punto, se ha creído conveniente no modificar el actual poder calorífico de los alcoholes de 87°, que es el límite inferior tolerable por las reglamentaciones vigentes, para los alcoholes denaturalizados, dado que los artefactos que lo queman, han sido contruidos teniendo en cuenta esa circunstancia.-

ALCOHOL ETILICO

El nombre de alcohol, con anterioridad al siglo XVI, se aplicaba a los cuerpos reducidos a polvo muy fino, más tarde se consideraba como "alcohol" al constituyente más importante de cada cuerpo; al ácido sulfúrico se lo llamaba "alcohol sulfuris" por considerárselo como esencia del azufre.-

A fines del siglo XVIII Lowitz obtuvo el alcohol absoluto y en 1808 Saussure, estableció su composición.-

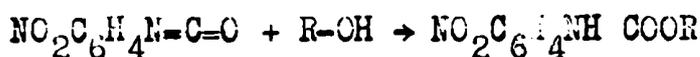
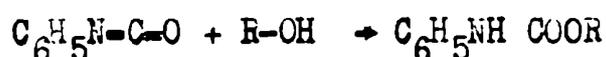
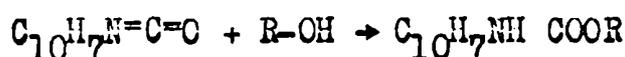
Reacciones de identificación.- Su determinación cualitativa no ofrece dificultades y son muy diversos los métodos establecidos para su identificación.-

El alcohol etílico con Br H de densidad 1,48, de bromuro de etilo (1) compuesto muy volátil, pues tiene un punto de ebullición de 39°, que permite su reconocimiento y determinación por ser de una gran sensibilidad.- Se puede determinar alcohol en soluciones con una concentración de 0,0025 %.-

También se pueden, los derivados cristalinos que de el alcohol, utilizar para su identificación por su punto de fusión.-

Los derivados más empleados para la caracterización de alcoholes primarios y secundarios son: (2)

Los α naftil - , p nitro fenil -, y fenil uretanos que se forman al ser tratados el alcohol con α naftil, p nitro fenil y fenil isocianato:



En cambio su dosificación, en mezclas complejas, es un problema que aun no está resuelto para todos los casos.-

El empleo de soluciones salinas saturadas, las más usadas $ClNa$, Cl_2Ca , al ser añadidas a las mezclas alcohólicas simplifica el problema al obtenerse dos fases: la salina en la que se encuentra el alcohol etílico y la superior en la que están presentes los

ésteres, aldehídos, alcoholes superiores.-

Pero esta separación no es neta, dado que la fase salina solubiliza pequeñas porciones de alcoholes superiores.- Recíprocamente en la capa superior se encuentran fracciones de alcohol etílico.-

De la fase salina se obtiene el alcohol etílico por destilación el que puede dosificar mediante:

- 1º) El peso específico de la solución hidro-alcohólica y recurriendo a tablas que dan el contenido de alcohol en función de su peso específico,
- 2º) Por el índice de refracción de la mezcla hidro-alcohólica y como en el caso anterior recurriendo a tablas;
- 3º) Por oxidación a ácido acético.-

Estos métodos dan resultados exactos cuando la mezcla hidro-alcohólica está constituida exclusivamente por agua y etanol, pero este es el caso menos frecuente ya que en los destilados pasan, juntamente con el alcohol, aldehídos, metanol, etc., que falsean grandemente los resultados.-

Son muy diversos los agentes oxidantes empleados en la oxidación del etanol:

Con dicromato de potasio y ácido sulfúrico durante 7 horas a 100° (3); con permanganato de potasio e hidróxido de sodio (4) a 100° y se titula el exceso de oxidante con yodo; con dicromato de potasio y ácido orto fósforico al 85 % (5).-

Werkman y Osburn se han inclinado por este último por ser el que en soluciones diluidas de alcohol, la oxidación es cuantitativa, mientras que en los otros el rendimiento alcanza a un 98 % de ácido acético formado.-

El alcohol metílico por oxidación con $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y PO_4H_3 se oxida a CO_2 y agua pero una pequeña proporción queda como ácido fórmico.-

El isopropanol de acetona y un 5 % de ácido acético.-

El alcohol butírico normal de ácido butírico y un 9 % de ácido acético.-

La aldehído acética pasa a ácido acético.- La mayoría de los alcoholes superiores dan también por oxidación pequeñas cantidades de ácido acético.-

Como se ve el problema se complica con la presencia de sustancias extrañas, de allí que para solucionar estas cuestiones se requiere el conocimiento previo de la composición cualitativa de la mezcla, para obtener datos aceptables.-

Así, por ejemplo, Werkman y Osburn (5) resuelven el problema para mezclas de butílico y etílico; Yoshinori Tomoda (6) da la solución para mezclas de aldehído acético y etanol por el sistema de aeración, basado en el procedimiento propuesto por Dox y Lamb (7) para la determinación de alcohol.- Tomoda ha ideado un aparato que permite separar el acetilalcohol.- Es una operación larga, pues se necesitan 6 horas para que sea completa.-

En la bibliografía son numerosos los métodos descritos para mezclas binarias y terciarias.-

Una vez oxidada la mezcla hidro-alcohólica hay que proceder a la determinación de los ácidos existentes, para ellos se pueden seguir dos caminos:

1º) Determinación de las constantes de destilación;

2º) Determinación de las constantes de partición.-

El primero de ellos fué ideado por Duclaux (8) y estudiado por Dyer (9), Virtanen y Pulki (10) y (11)

Según Werkman, este procedimiento, a pesar de ser laborioso no da resultados satisfactorios, por ser las constantes de destilación de algunos ácidos muy próximas entre sí.- Estas fueron determinadas por Wiegner y Magasanik (12).-

El método de partición en disolventes, aventaja al ideado por Duclaux, por ser más seguro, más económico, más rápido, se requieren

menos aparatos y son cálculos más simples.- (13)

Determinación de ácidos volátiles.- Método de partición.- Está basado en el principio de que la distribución de los ácidos grasos, entre dos disolventes inmiscibles entre sí es diferente y se define como la cantidad de ml de alcali 0,1 N necesario para neutralizar a la fenolftaleína, 25 ml de la fase acuosa, cuando 30 ml de la solución ácida desconocida 0,1 normal, son particionados con 20 ml de disolvente inmiscible.-

Las constantes de partición de los ácidos grasos tienen validez cuando las soluciones de estos varían entre 0,12 y 0,08 normal.-

Para el fórmico y el acético es inadecuado este procedimiento, por ser muy cercanas sus constantes.-

Osburn y Berkman (14) han desarrollado un método rápido y seguro para la determinación de ácidos grasos, de bajo peso molecular.- Sus autores aseguran que, con cuidado, se pueden obtener resultados con un error menor del 5 % para cada ácido.-

En la conducción para su determinación cuantitativa la solución ácida es particionada con éter isopropílico, previamente purificado por adición de una solución al 5 % de HClNa.- La porción que destila a temperatura constante se recoge.-

En la determinación cuantitativa de dos ácidos, sólo se requiere el conocimiento de una constante, mientras que para tres ácidos se deben conocer tres constantes.-

Con diversos los caminos que se pueden utilizar para las determinaciones de las constantes.-

Behrens (15) empleaba la partición en serie.- Una vez hecha la primera partición, se particionaba una de las fases en otro disolvente, obteniéndose un nuevo valor, este método según Berkman, no es recomendable.-

Otro procedimiento usado es el de la partición sucesiva de los ácidos entre agua y un disolvente inmiscible adecuado, agua y un segundo disolvente inmiscible.- Esta técnica es aplicable para identifi-

cación de la mezcla de dos ácidos.- (16)

Pero a juicio de Berkman, el sistema de partición más conveniente por dar resultados mas satisfactorios y que se elige generalmente para la determinación de tres ácidos, es el de dos particiones separadas de soluciones acuosas de ácidos usando un disolvente inmiscible, pero en proporciones distintas.-

Así para una mezcla terciaria: ácidos acético, propiónico y butírico se procede de la siguiente forma.-

$$K_1 = \frac{M'}{M} \cdot 100$$

K_1 = porcentaje de ácido en la fase acuosa, cuando 30 ml de la solución desconocida ajustada a normalidad entre 0,12 y 0,08 son particionadas con 60 ml de éter isopropílico a 25°C

M = número de ml de álcali 0,1 N necesarios para neutralizar 25 ml de la solución desconocida

M' = número de ml de álcali 0,1 N necesarios para neutralizar 25 ml de la fase acuosa, después de la partición

K_2 Se determina igual que K_1 , pero usando 30 ml de solución ácida y 15 ml de éter isopropílico.-

Las constantes son:

Acido acético: $K_1 = 91,5$; $K_2 = 73,5$

" propiónico: $K_1 = 70,5$; $K_2 = 38,8$

" butírico: $K_1 = 39,8$; $K_2 = 15,0$

Siendo:

A = por ciento de ácido acético

P = " " " " propiónico

B = " " " " Butírico

se tiene un sistema de tres ecuaciones que permite resolver el problema:

$$K_1 = 0,915 A + 0,705 P + 0,398 B$$

$$K_2 = 0,735 A + 0,388 P + 0,15 B$$

$$100 = A + P + B$$

TABLA I

	P. Mol	n	Tensión	P. de E.	Solubilidad en gr/100	
					Agua	Sol. sat. ClNa 20°
Metanol	32,04	1,33118 14,5	0,7928 ₂₀ 4	64,65	∞	∞
Etanol	46,07	1,36242 18,35	0,7893 ₂₀ 4	78,5	∞	∞
Isopropanol	60,09	1,37757	0,7854 ₂₀ 4	82,3	∞	7,5
Butilico n	74,12	1,39931	0,8097 ₂₀ 4	117,71	7,9 ₂₀	0,8
Isobutilico (1)	74,12	1,3968 17,5	0,8169 ₂₀ 4	108,3	9,5 ₁₈	0,9
Isoamflico (2)	88,15	1,4084 17,8	0,812 ₂₀ 4	130,5	2,672 22	0,2
Formol	30,03		0,815 ₂₀ 4	-21	sol.	
Etanol	44,05	1,3316	0,7834 ₁₈ 4	21	∞	
Acetato de etilo	88,10	1,37216 18,9	0,901 ₈₀ 4	77,15	8,6 ₂₀	
Acetato de metilo	74,08	1,35935	0,9274 ₂₅ 4	57,1	31,9 ₂₀	

(1) 2 metil propanol 1

(2) 3 metil butanol 1

Los datos de la tabla I fueron sacados del "Handbook of Chemistry and Physics" de Hodgman, con excepción de las solubilidades en solución saturada de $ClNa$ que corresponden al trabajo de E. Leporati: "Contribución al estudio de la determinación de alcohol etílico contenido en mezclas de carácter industrial".-

Como se puede ver el alcohol metílico lo mismo que el alcohol etílico pasan totalmente a la fase salina y una parte apreciable del isopropanol.-

Los ésteres son muy poco soluble en agua y aunque no se consignan datos, son menos aún en soluciones salinas.-

Con todos estos antecedentes se ha tratado de establecer el porcentaje de alcohol etílico de las muestras que nos ocupa.-

Para ello se ha tratado de adaptar la técnica descrita por Werkman y Osburn (5) para mezclas de etanol y butanol, que oxidan con dicromato de potasio y ácido orto fosfórico, aplicando el sistema de partición, con buenos resultados

Se trataron 100 ml de alcohol con solución saturada de $ClNa$ se separó la fase salina y se neutralizó con $HClNa$ usando fenolftaleína sólida, como indicador.- Se destiló y este destilado se lo trató con m fenilendiamina (17) y se la dejó actuar hasta el día siguiente que se procedió a su destilación, con este tratamiento no se logró una eliminación cuantitativa de los aldehídos, pues el reactivo de Schiff daba una pequeña coloración rosada.-

Se aplicó la siguiente técnica: (5)

50 ml del destilado se colocan en un balón de 200 ml conteniendo 10 gr. de dicromato de potasio y 25 ml de ácido ortofosfórico al 85%. - Al balón se le adapta un refrigerante a reflujo con tubo condensador en espiral y se le agregan unos trocitos de piedra pómez, se calienta la mezcla en tal forma que hierva en 90° y a ebullición

sueve se continúa durante 3 minutos.-

El tubo condensador, se lava dos ó tres veces, durante el calentamiento, con 5 ml. de agua.-

Los autores aseguran que si el proceso es llevado cuidadosamente y el condensador es eficiente, no hay pérdidas de los constituyentes volátiles.- Se enfría rápidamente el balón por inmersión en agua, con el refrigerante aún conectado.- Tan pronto como el es enfriado, con el objeto de evitar pérdidas de ácidos volátiles, el condensador es lavado nuevamente con 15 ml de agua.-

Al balón se le desconecta el refrigerante y se le adapta uno de Liebig y la mezcla se destila hasta comienzos de formación de espuma.- Esta no tiene tendencia a saltar y la destilación continúa suave.- Cuando la espuma asciende hasta la mitad del balón, el calentamiento es reducido hasta que la espuma es mantenida.- Si el calentamiento se continúa durante tres minutos todos los ácidos orgánicos son destilados, pero no el ácido, fósfórico; el destilado debe pasar incoloro y se recogerán 85 ml.- Este volumen se lleva a 100 ml. con agua destilada.- El alcohol etílico se ha oxidado totalmente a ácido acético y se procede a su titulación, obteniéndose los siguientes resultados:

ALCOHOL	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5
Acético gr/100 ml	27,0	55,8	69,0	63,9	93,6
Alcoholéti- co gr/100 ml	21	43	53	49	72

Bibliografía

- (1) Gettler, Niederl, Benedetti y Fichler.- J. Am. Chem. Soc. 54.
1476-1485 (1932)
- (2) Shriner y Fuson.- Identification of Organic Compounds pg.133, 2 Ed.
- (3) Frankland y Frew.- J. Chem. Soc., 59, 93 (1891).-
- (4) Friedman y Klaas.- J. Biol. Chem., 115, 47-61 (1936).-
- (5) C.H. Werkman y O.L. Osburn.- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 3, 387 (1931).-
- (6) Y. Tomoda.- J. Soc. Chem. Ind. Trans., 48, 77 (1929).-
- (7) Dox y Lamb.- J. Am. Chem. Soc., 38, 2561 (1916).-
- (8) Duclaux.- Ann. Chim. Phys., 2, 289 (1874).-
- (9) Dyer.- J. Biol. Chem., 28, 445 (1917).-
- (10) Virtanen y Pulki.- J. Am. Chem. Soc., 50, 3138 (1928).-
- (11) Virtanen y Pulki.- Ann. Acad. Sci. Fennicae, 29A, No 25 (1927).-
- (12) Wiegner y Magasanik.- Mitt. Lebesm. Hyg., 10, 156 (1919).-
- (13) Werkman.- Ind. Eng. Chem. An. Ed., 2, 302 (1930).-
- (14) Osburn y Werkman.- Ind. Eng. Chem. An. Ed., 3, 264 (1931).-
- (15) Behrens.- Z. Anal. Chem., 69, 97 (1926).-
- (16) Werkman.- Ibid., 6, 121 (1931).-
- (17) Neuberg y Hirsch.- Ibid 98, 141 (1919).-

IMPUREZAS

Aldehídos.- En los procesos de la fermentación, la producción de aldehídos ocupa un lugar preponderante.- Se ha estimado que el aldehído acético debe ser considerada como una sustancia intermedia de la fermentación alcohólica.- Esto se ha puesto en evidencia por los trabajos de Neuberg y sus colaboradores (1) quienes han aislado del acetal, aldehído sus formas intermedias, derivados perfectamente identificables.- Ellos han operado por "captación" introduciendo en el medio de fermentación, una sustancia que al combinarse con el aldehído, inhibe a éste como aceptor de H₂.-

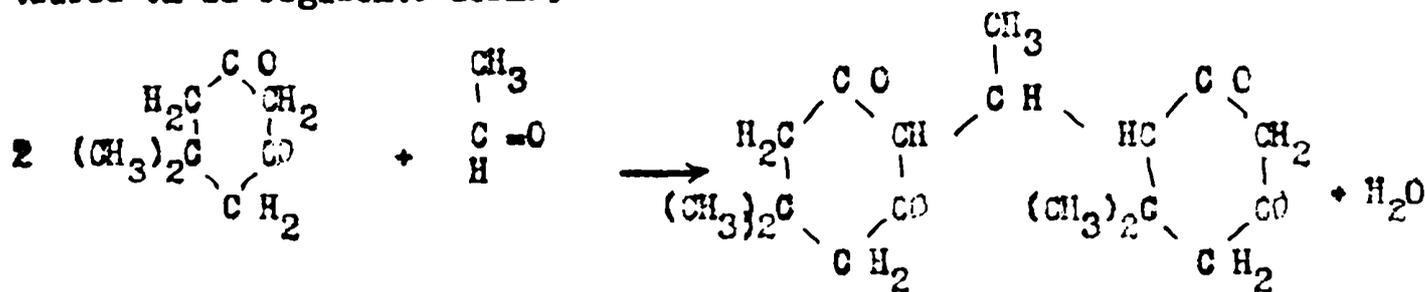
Entre las muchas testigos que se pueden emplear para tal fin, Neuberg ha usado los bisulfitos alcalinos, el "dimezon" (di metil di hidro resorcina) y el mismo aldehído acético.-

El empleo del bisulfito se basa en la afinidad del grupo sulfito frente al etanal, afinidad que provoca la formación de un complejo: CH₃.CHOH - C-SC₂-Me, que puede ser aislado fácilmente.-

Por este procedimiento se provoca una cantidad apreciable de glicerina.- El bisulfito sólo puede actuar sobre sustancias que tengan funciones aldehydicas o cetónicas.-

Se ha comprobado que la combinación bisulfítica (2) y (3) del ácido pirúvico es perfectamente capaz de hacer subir la acción de la carboxilasa.- En cambio la glucosa en presencia del bisulfito (4) es apta para fermentar.- Por la tanto el bisulfito actúa como agente específico, en este caso para captar el aldehído.-

El dimezon(5) con aldehído naciente del medio de fermentación, actuaría en la siguiente forma:



El etanal introducido en el medio de fermentación puede actuar como capador de aldehído acético naciente, por descarboxilación del ácido pirúvico.- Una molécula del aldehído agregado se une a otra naciente dando una cetona: $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCH}\cdot\text{CH}_3$.- La reacción puede hacerse con aldehído benzoico. Suberg ha comprobado que el responsable de esta ligadura es un fermento: carboligasa.-

Por lo tanto en las fermentaciones alcohólicas por levaduras, el papel del etanal es tomar parte en una reacción de óxido reducción.-

Reacciones de identificación.- Ensayo de Liebig - Mezclando cantidades iguales del alcohol a ensayar y potasa al 20%, en un tubo de ensayo y calentando a temperatura cercana a ebullición, el alcohol puro no se colorea, el que contiene aldehídos se colorea del amarillo al rojo oscuro.-

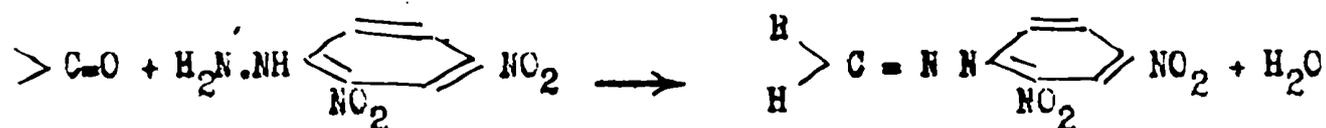
Reactivo de Schiff.- 10 cc de alcohol llevado a 50° se mezclan con 4 cc de reactivo de Schiff, una coloración rosada más o menos intensa observada los 20 minutos, indica la presencia de aldehídos.-

Reacción de Minish.- 10 cc de alcohol puesto en una cápsula de porcelana se le agregan gota a gota 1 cc de una solución al 10 % de clorhidrato de fenilendiamina, una coloración amarilla observada entre los 2 y 4 minutos que vira al rojo anaranjado con fluorescencia verdosa, denuncia presencia de aldehídos.-

Se pueden identificar los aldehídos mediante la obtención de derivados cristalinos.- Los más usados son:

fenil -, p bromo fenil -, p nitro fenil -, y 2,4 di nitro fenil hidrazonas.-

Algunos derivados de la fenil hidrazina son líquidos mientras que los de la 2,4 di nitro fenil hidrazonas, son todos sólidos (6).-



Determinación cuantitativa.- Muchos son los procedimientos que se han ideado para la determinación de aldehídos, algunos son excelentes pero aplicables solo al etanal, tal el Ripper(7) modificado por Y. Tomoda (8).-

El primitivo método de Ripper está basado en que los compuestos bisulfídicos de los aldehídos no son oxidables por solución de I_2 .- Una cantidad

onocida de bisulfito de X, se agregaba a la solución acuosa de acetal al-
ehido y se titulaba con iodo el exceso de bisulfito.- Paralelamente se ha-
fa un ensayo en blanco y con la diferencia de las dos titulaciones se calcu-
aba la cantidad de etanal.-

Este proceso no ofrece garantías ya que en las manipulaciones se pier-
e bisulfito.- Para evitar tales inconvenientes, Tomoda modificó este método
atisfactoriamente, estudiando las curvas de disociación, aplicando la ley
e acción de masas para el compuesto bisulfito-etanal, que se puede expresar
e la siguiente forma:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = K + \left(\frac{K_1}{K}\right) [H^+] + \frac{K K_2}{[H^+]}, \text{ donde}$$

α es el grado de disociación del compuesto bisulfito-acetal aldehído,
K es la constante de disociación del compuesto,

- 1 primer constante de disociación del ácido sulfuroso
- 2 2ª " " " " " "

Representando gráficamente el pH en función de α , se tiene que para un
pH 6-8, la disociación del compuesto bisulfitico no es apreciable, a pH 10
hay un 50% de disociación y a pH mayores de 12 el compuesto está totalmente
disociado.-

En base a estos conocimientos Tomoda ha ideado su método que consis-
te en lo siguiente:

A un volumen conocido de solución acuosa de acetal aldehído, se mez-
cla con un ligero exceso de bisulfito de sodio o potasio y se deja actuar
5 minutos. Se agregan unas gotas de solución de almidón y se añade solución
de iodo 0.1 N hasta que aparezca coloración azul. Se agrega bicarbonato de
sodio hasta que quede un pequeño exceso sólido en el fondo. El color azul
desaparece. Se titula con solución 0.1N I₂ hasta aparición de color azul que
persista unos segundos. Con esta titulación se calcula la cantidad de alde-
hído.-

Por este procedimiento las pérdidas de bisulfito ó SO₂ oxidado por
acción del aire no afectan los resultados, no requiriendo la separación pre-
via de bisulfito, en los casos en que éste está presente.-



La técnica de Bryant Smith (9) que consiste en hacer actuar al cloruro de hidroxilamina con el aldehído, titulando el ácido liberado, con solución N/2 de HONa en solución alcohólica de 90°, usando azul de bromo fenol como indicador en solución de piridina y alcohol.-

Nosotros hemos usado el método de Schiff que emplea fucsina decolorada con bisulfito de sodio y que en presencia de aldehídos da coloración rosada.-

El alcohol a ensayar es llevado a 50°, se toman se toman 10 cc de la muestra e igual cantidad del alcohol tipo agregándose a ambos 4 ml del reactivo de Schiff y se comparan las coloraciones a los 15 minutos.- Si hay muchos aldehídos se diluye previamente ~~se~~ con alcohol de 50°, libre de aldehídos, hasta que la coloración sea parecida a la del tipo.- (15)

Concentración del tipo 0,05 gr/l de aldehído acético.-

Alcohol Metílico.- Se encuentra al estado libre en pequeñas cantidades en hojas y frutos de cierto vegetales: Heralcum, Tilleul, etc., al estado de éster (salicilato de metilo) en la esencia de Gaultheria (10).-

Es integrante de las pectinas (ésteres metílicos de ácidos poli galacturónicos) y puede hallarse en alcohol proveniente de materias primas que lo contenga (cognacs, grappas, etc.).-

Es tóxico en concentraciones superiores a 100 parte por millón (12) teniendo un efecto preponderante sobre el nervio óptico, ya sea por ingestión o inhalación, en cantidades suficientes, puede causar ceguera y aun la muerte.-

El alcohol metílico presenta las propiedades de los alcoholes primarios, el HO⁻ es el de todos los alcoholes el que presenta mayor movilidad; el ClH lo esterifica lentamente a 0°, en esto se aproxima a los alcoholes secundarios y terciarios (11).-

Por tratamiento con Cl₂Zn fundido, que en otros alcoholes da una mezcla de hidrocarburos etilénicos, conduce aquí a un resultado muy complejo.-

Se ha puesto en evidencia la existencia de hidrocarburos saturados, no saturados y aromáticos; en particular se forma metano y metil benceno.- El etileno que parecería el acomodamiento más simple del radical metileno, puesto en libertad, no se ha encontrado ni trazas.-

Caracteres Analíticos.- Para pequeñas cantidades puede llevarse a metanal, dando una reacción coloreada muy sensible, con el reactivo de Schiff.- Esta coloración se intensifica por adición de ClH, con un exceso de éste desaparece la coloración.-

El metanol se distingue del etanol en que no da la reacción del yodoformo en presencia de I₂ y carbonato de Na.-

Se puede fosificar metanol calentándolo en presencia de IH en solución acuosa o yoduro de fósforo el gas liberado arrastrado por una corriente de aire se recibe en una solución alcohólica de nitrato de plata.- En estas condiciones el metanol se transforma en ICH₃ líquido volátil que precipita IAg.- Se usa en ausencia de etanol.- (13).-

Una variación de la reacción de Schiff, constituyen los métodos Jephcott (14) y el de Deniges (19) modificado por Villavecchia.-

Nosotros hemos usado el de Deniges-Villeviechia que permite dosificar metanol aun en presencia de etanol y está basado en que el aldehído fórmico formado, sólo él, mantiene la coloración en medio ácido, en presencia del reactivo de Schiff.-

Para ello se lleva a 9° la concentración alcohólica del alcohol a ensayar, se toma 1 ml de esta solución y se le añade 5 ml de solución de permanganato de potasio al 1 % y 1 ml de ácido sulfúrico diluido (20 ml de CO_4H_2 concentrado + 80 ml de agua) agitándose y después de un minuto se agrega un ml de oxálico al 8 % y se agita, se agrega nuevamente un ml del CO_4H_2 diluido y cuando el líquido se ha decolorado totalmente, se añaden 5 ml del reactivo de Schiff.- Se observe la coloración entre las 5 y 6 horas, tiempo en el cual desaparece la coloración del aldehído acético permaneciendo solamente la correspondiente al aldehído fórmico.-

Paralelamente se hace lo mismo con los tipos de comparación que tienen la siguiente concentración:

0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %, 1,5 %, 2,0 %

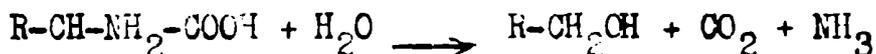
Si el alcohol en cuestión tuviera mayor cantidad de metílico que la de los tipos, se diluye previamente con alcohol de 9°.-

Alcoholes superiores.- Se llaman alcoholes superiores a todos los homólogos superiores al etanol.-

Según los trabajos de Ehrlich (16) estos alcoholes se forman por degradación de amino ácidos, provenientes de las proteínas que se encuentran presente en los medios de fermentación.-

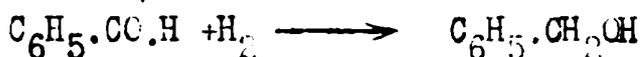
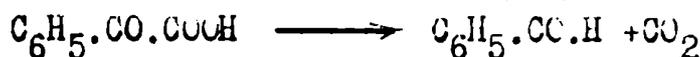
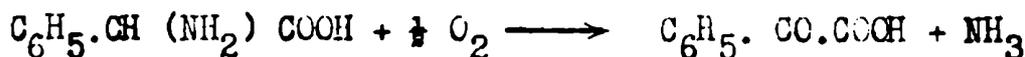
Esto se confirma por lo siguiente: Si a un medio de fermentación se le agregan sustancias nitrogenadas, la producción de alcoholes superiores aumenta.-

La forma más simple de representar el mecanismo de formación de estos alcoholes, llamado comunmente aceite de fusel, sería:



El hecho de haber encontrado una serie de sustancias intermediarias, entre el amino ácido y el alcohol correspondiente, demuestra que la ecuación de arriba es demasiado simple para explicar este fenómeno.- Hay una tendencia a creer que el mecanismo es debido a reacciones de óxido reducción.-

En la transformación de la fenil glicocola en alcohol bencilico el proceso se desarrollaría en la forma siguiente: (17)



Según Wieland (18) el mecanismo sería distinto.-

La primera parte estaría constituida por una deshidrogenación con nacimiento del ácido imino y probable formación del aldehído acético.-



Esta teoría fué comprobada "in vitro", mediante la intervención del

origeno como aceptor de hidrógeno, en presencia de catalizadores (negro de paladio).- De esta forma se pudo poner de manifiesto una cierta cantidad de aldehidos formados, producción de amoniaco y CO₂ como asimismo la existencia de imino ácidos, sin encontrar trazas de ácidos cetónicos.-

Este mecanismo ocurriría in vitro; pero en sistemas biológicos o de origen biológico, donde prima sobre todo la influencia de las levaduras, el proceso sería dis. tinto.-

Se citan algunos casos (20) donde las transformaciones son originadas por hongos inferiores del tipo mucor.-

La composición del aceite de fusel varía entre límites amplios, cosa que no debe sorprender dado lo complicado del mecanismo que los origina

Casi siempre el alcohol predominante es el iso amílico, siguiéndole el butanol normal y el iso butanol; también se encuentran pequeñas cantidades de alcohol alílico que contribuyen a dar un olor desagradable y una acción fisiológica marcada.-

Los alcoholes provenientes de papas y maíz son los más ricos en alcoholes superiores.-

Delbrücki ha establecido la siguiente composición de los alcoholes superiores, de un alcohol obtenido por fermentación de papas:

Alcohol amílico	68,76 %
" isobutílico	24,35 %
" propílico n	6,85 %
Acidos, ésteres y furfurool	0,04 %

Todos los alcoholes superiores son tóxicos y sus efectos aumentan con el aumento del peso molecular.- Esto se pone de manifiesto aún en los medios de fermentación, donde las levaduras son a veces inhibidas por acción de estos alcoholes (21)

Determinación cuantitativa.- Con muy diversos los procedimientos empleados, pero ninguno de ellos es específico, pudiéndose agrupar de la siguiente forma:

Métodos Físicos.- Con los menos empleados de todos, porque al inconveniente anotado arriba hay que agregarle el empleo de aparatos costosos.- Se pueden citar los siguientes:

Método de Rose.- Tiene en cuenta la variación de volumen de un disolvente, generalmente cloroformo.-

Método de Traube.- Tiene en cuenta la variación de la tensión superficial

Método de Leithe.- Tiene en cuenta el índice de refracción

Métodos Químicos. Entre estos mencionaremos los siguientes:

Oxidación.- Se extraen los alcoholes superiores con un disolvente adecuado y se oxidan a ácidos.-

Gravimétricos.- (Fellenberg).- Se aprovecha la propiedad que tienen los alcoholes superiores de precipitar con la vainillina en presencia de ácido sulfúrico concentrado.-

Colorimétricos.- Son los más usados por ser más rápidos y de mayor sensibilidad.- Están basados la mayoría de ellos en la coloración producida por condensación de los alcoholes superiores y un aldehído cíclicos en presencia de ácido sulfúrico concentrado ya sea en frío o en caliente en baño maría.-

El método de Rocques está basado en la coloración pardo-amarillenta desarrollada por estos alcoholes por acción del ácido sulfúrico concentrado.

Todos estos métodos colorimétricos requieren la separación previa de los aldehídos, para ello son los más convenientes aquellos que transforman el aldehído en un compuesto no volátil, separables fácilmente por destilación.- Entre estos se pueden citar el empleo del óxido mercuríco (22), el de la solución de Fehling (23), el del clorhidrato de *m*-fenilendiamina (24), el del óxido de plata (25).

Se ha usado en este trabajo el método de Komarowsky-Fellenberg cuya técnica es la siguiente: (15) pág. 375.

El alcohol a analizar se destila de modo que 100 ml del destilado contengan el 30% del alcohol en volumen. Al destilado se le agrega 0,2 ml de ácido sulfúrico (1:1) y se deja actuar 5 minutos, se neutraliza con potasa cáustica al 30%, usando fenolftaleína como indicador, se

añaden de solución N de nitrato de plata y 2 de HCl se hierve media hora con refrigerante a reflujo (este tratamiento se repitió) se destila a llama directa llevando el destilado a 100 ml.-

Cinco ml del destilado se colocan en un baloncito de 100 ml con 2,5 ml de solución al 1% de aldehído salicílico en alcohol y 2,5 ml de agua.- Se deja escurrir por las paredes, dando una cierta inclinación al baloncito, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado y se agita con cuidado.-

Tipo: Solución alcohólica a 30° con un contenido en alcoholes superiores 0,2 % (80 % de isoamílico y 20 % de iso butílico).-

Después de 45 minutos del agregado del ácido sulfúrico, se diluyen con 50 ml de ácido sulfúrico 1:1 en volumen y se comparan las coloraciones en un colorímetro.-

ESTERES.- Técnica - El alcohol previamente neutralizado se introduce en un balón de 250 ml, se agregan una cantidad medida de HCl y unos trocitos de piedras pómez y se le adapta al balón un refrigerante ascendente y se hierve durante una hora.- Se añade igual cantidad de ácido sulfúrico que de HCl de la misma normalidad y se titula el exceso de ácido sulfúrico con HCl.- Con este gasto de álcali se calculan los ésteres presentes.- Paralelamente se hace un ensayo en blanco y se restan los ml de HCl gastados en esta titulación a la primera.-

ACIENES.- Corresponde a la acidez original de los alcoholes.- Se titula con HCl N/10 e indicador fenolftaleína.-

FURFUROL.- Se ha empleado la siguiente técnica:

10 ml de alcohol + 8 gotas de anilina recién destilada + 2 ml de ácido acético, si hay furfural se produce una coloración rosada.-

ACETONA.- Reacción de Benzolát: 10 ml de la muestra, previamente eliminados los aldehídos, más 10 ml de solución alcohólica al 10 % de aldehído o nitro benzoico más 10 ml de solución de HCl al 30 % más 10 ml de cloroformo.- Si hay acetona se produce una coloración azul indigo que pasa a la fase cloroformica.-

EXTRACTO.- Es el residuo que queda por evaporación del alcohol a 100°C.- Está constituido por resinas formadas por resinificación de alde-

alcohidos y por metales, predominado entre sus estos el hierro.-

EXTRACCION SALINA.- Es el porcentaje de insoluble, en la fase salina (solución saturada de cloruro de sodio).-

Los valores figuran en el cuadro siguiente.-

Todos los datos fueron hechos por duplicado.-

ALCOHOL	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5
P.E. a 15/15°C	0,8954	0,8650	0,8427	0,8431	0,8337 -
Aldehídos en etanal gr/100 ml	12,1	2,0	7,8	10,8	0,06
Alcohol metílico gr/100 ml	13,9	15,9	5,4	14,0	no tiene
Alcoholes superiores gr/100 ml	0,08	0,02	0,01	0,05	0,06
Esteres en acetato de etilo gr/100 ml	38,8	10,4	4,1	7,9	0,1
Acidez en ácido acético gr/100 ml	0,03	0,03	0,69	0,53	0,01
Furfurol	no tie.	no tie.	no tie.	no tie.	no tiene
Acetona	no tie.	no tie.	no tie.	no tie.	vestigios
Extracto gr/100 ml	0,01	0,062	0,326	0,03	0,016
Extracción salina, insoluble por 100 en volumen	63	15	34	30	-
Impurezas totales	64,9	28,4	18,3	33,3	0,25

BIBLIOGRAFIA

- (1) C. Neuberg y E. Reinfürth.- Ber., 53, 462-1039 (1920).-
- (2) " " Biochem Zts., 89, 365 (1918).-
- (3) " " Ber., 52, 1677 (1919).-
- (4) Neuberg.- Biochem. Zts., 212, 477 (1929).-
- (5) Neuberg y Reinfürth.- Biochem. Zts., 106, 281 (1920).-
- (6) Shriner y Fuson.- Identification of Organic Compounds, pag. 139, 2a Ed.
- (7) Ripper.- Monatsh., 21, 1079 (1900)
- (8) Yoshinori Tomoda.- J. Soc. Chem. Ind. Trans., 48, 76 (1929).-
- (9) Bryant y Smith.- J. Am. Chem. Soc., 57, 61 (1935).-
- (10) Cahours.- Ann., 48, 60 (1844).-
- (11) Carter y Butler.- J. Chem. Soc. London, 125, 963 (1924).-
- (12) Jacobs.- Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents
- (14) Jephcott.- Analyst, 588, 60 (1935).-
- (15) Villavecchia.- Trattato di Chimica Analitica Applicata, vol. II, 3a Ed.
- (16) Ehrlich.- Biochem Zts., 1927, 40 (1907).-
- (17) Neubauer y Fromherz.- Z. physiol. Chem., 326, 70 (1910)
- (18) Wieland y Bergel.- Ann., 186, 439 (1924).-
- (19) G. Deniges.- Comp rend., 150, 823 (1910).-
- (20) Pringsheim.- Biochem Zts., 128, 8 (1908).-
- (21) Segal.- Microbiology (U.S.S.R).- 93, 7 (1938).-
- (22) Gorr y Wagner.- Ibid, 161, 488 (1925).-
- (23) Lebedew y Griaznow.- Ber., 45, 3262 (1912)
- (24) Neuberg y Hirsch.- Ibid, 98, 141 (1919).-
- (25) Neuberg y Kerb.- Biochem Z., 53, 414 (1913).-

PUNTO DE INFLAMACION

Definición: Es la temperatura más baja a la que el combustible desprende vapores en cantidades suficientes, para que se inflame por medio de una llama.-

El ensayo de combustión se define como la temperatura a la cual se desprenden vapores suficientes no sólo para inflamarse, sino con rapidez suficiente, para que el líquido continúe ardiendo.-

No debe confundirse con la temperatura de inflamación espontánea que se define como la temperatura a la cual ocurre la inflamación cuando se deja caer a gotas, un líquido inflamable en un crisol metálico caliente.-

En el punto de inflamación intervienen:

- 1) la tensión de vapor;
- 2) la cantidad de vapor del combustible, suficiente, para formar con el aire, la mezcla inflamable.-

Son muy diversos los aparatos usados con tal fin, pudiendo clasificarse en: aparatos abiertos y aparatos cerrados.-

En los aparatos abiertos el punto de inflamación se alcanzará a una temperatura más alta que en los cerrados; en cambio en estos variará el punto de inflamación cuando al acercarse la llama para provocar el encendido del combustible (la mezcla inflamable escapa, siendo reemplazada por aire fresco) el ensayo se hace a incrementos regulados de temperatura, pero con diferentes velocidades de calentamiento, será diferente por lo tanto, el tiempo necesario para que se difunda en el aire vapor suficiente.-

Entre los aparatos de vaso abierto puede citarse el Cleveland.- Los puntos de inflamación tomados con este aparato, según el A.C.T.M., son para todos los subproductos del petróleo, exceptos los "fuel oil" y aquellos productos con punto de inflamación, en vaso abierto inferior a 79°C.-

El aparato Cleveland consiste en un vaso abierto de bronce, de dimensiones establecidas con un plato metálico de calentamiento, también de dimensiones standard.-

Entre los de vaso cerrado citaremos el de Pensky-Martens y el Tag.- El primero se usa para determinar el punto de inflamación de fuel oil.- El vaso está provisto de una tapa con un mecanismo agitador (dos hélices de bronce de dos paletas).- El calentamiento se efectúa mediante un hornillo convenientemente diseñado equivalente a un baño de aire.-

Para líquidos que inflaman a temperaturas inferiores a 79°C se usa el aparato Tag.- Siendo este el aparato usado en nuestra experiencia, lo describiremos con algún detalle.-

Consiste en un vaso de dimensiones fijadas por A.S.T.M., provisto de una tapa con un mecanismo que permite abrir y acercar la llama de ensayo al mismo tiempo. Concéntrico a este vaso hay otro recipiente que se utiliza como baño que calienta o enfría, según el caso, al combustible colocado en el primero.- El calentamiento se puede hacer mediante una lámpara de alcohol o una llama pequeña de gas.- Es preciso emplear dos termómetros A.S.T.M. diseñados especialmente para este propósito.- Uno para medir la temperatura del baño y otro la del líquido a ensayar.- Como llama piloto usamos gas.-

Se han seguido todas las normas A.S.T.M. para llevar a cabo este ensayo, como ser:

Experiencias realizadas en cuarto mantenido en la penumbra para poder apreciar debidamente, cuando se produce la inflamación.-

Aparato aislado para evitar corrientes de aire.-

Temperatura del baño 11°C por debajo del punto de inflamación.- Para ello se debió enfriar con mezcla frigorífica.-

Se ajustó la llama de manera que la temperatura del vaso se elevara a razón de 1°C por minuto.-

Cuando el líquido por debajo del probable punto de inflamación, estaba 5/8, se acercó la llama de ensayo y se repitieron estas operaciones cada aumento de temperatura de 0.5°C, hasta alcanzar la tem

peratura de inflamación.-

Se tomará como punto de inflamación la de dos determinaciones que coincidan en 0°50 o el promedio de tres que no excedan en un grado, hechas las correcciones de la presión barométrica, estas se harán sólo cuando la diferencia con respecto a la normal de 760 , sea superior a 3 mm.-

Cuando está por debajo de la normal, se agregará a la temperatura de inflamación 0°9 C, por cada 25 mm de diferencia. Cuando la presión es superior a la normal, se restará 0°9, a la temperatura leída, por cada 25 mm de presión de diferencia, para obtener el punto de inflamación correcto.-

Bibliografía:

Brame y King.- Combustibles

American Society for Testing Materials, part 5, Philadelphia 1949

PARTE EXPERIMENTAL

Presión barométrica: 765,5 mm

Alcohol	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Fórmula (*) XVII
1ª deter.	5°0	8°0	7°0	2°0	24°0	7°0
2ª deter.	6°0	7°50	6°0	3°0	24°0	7°0
3ª deter.	5°80		6°90	2°70		
Promedio	5°60	7°70	6°60	2°60	24°0	7°0

(*) Es el alcohol desnaturalizado con isopropanol e infestante Y.P.F.

PODER CALORIFICO

Las determinaciones calorimétricas se pueden efectuar por dos caminos: por cálculo o directamente, quemando aproximadamente un gramo de sustancia (depende del combustible) en bombas calorimétricas.-

La valoración del poder calorífico, mediante el cálculo es factible, conociendo la composición centesimal de los elementos que integran el combustible y está basado en la ley de Dulong que dice:

El calor que desprende un combustible es igual a la suma de las cantidades de calor desprendidas por la combustión de los elementos que lo integran, deduciendo la cantidad de hidrógeno que, con el oxígeno del combustible, puede formar agua.-

Teniendo en cuenta que el carbono cuando quema desprende 8080 calorías; el hidrógeno incluido el calor que se desprende por condensación del agua formada: 34.462 calorías, restándole la cantidad de hidrógeno que está combinada con el oxígeno - en combustibles que lo contienen, se tiene la fórmula de Dulong:

$$I_{cs} = \frac{8080 c + 34.462 (h - o/8)}{100}$$

Donde c es el porcentaje de carbono

h " " " " H₂

O " " " " O₂

Esta fórmula nos da el poder calorífico superior, si quisiéramos determinar el inferior, habría que deducir el calor cedido por la

condensación del agua formada en la combustión, más la que el combustible tenía que para combustibles deshidratados es:

$$i_{ci} = \frac{8080 c + 29000 \left(h - \frac{o}{8} \right)}{100}$$

Estas fórmulas son aproximadas, dado que el calor de combustión no depende exclusivamente de las proporciones de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre que constituyen el combustible, sino también de la estructura molecular.-

Para que un cuerpo queene es necesario que sus moléculas sean desintegradas, este trabajo se efectúa mediante la absorción de calor, cuyo valor está relacionado con la naturaleza de la molécula.- Por lo tanto la cantidad total de calor desprendida es igual al calor de combustión de los átomos libres, más el calor de formación de las sustancias originadas menos el calor necesario para desintegrar las moléculas.-

Para obviar estos inconvenientes, se han propuesto una serie de fórmulas dándose valores diferentes al calor de combustión del carbono o/e hidrógeno y haciendo intervenir al azufre, nitrógeno en sustancias que lo contienen, así por ejemplo tenemos la fórmula de Langbein, que da el poder calorífico inferior:

$$P_{ci} = 8100 c + 29000 \left(h - \frac{o}{8} \right) + 2500 s - 600 w$$

siendo s el tanto por uno de azufre

w el agua de hidratación

En cambio Mahler da:

$$Ici = 8140 c + 34500 h - 3000(o+n)$$

La fórmula de Dulong, para combustibles líquidos, da valores muy aproximados, no así para combustibles sólidos.-

W. Inchley, ha propuesto dos fórmulas, una para combustibles sólidos y otra para líquidos, que da valores muy cercanos a los reales:

para sólidos:

$$Ics = 8000 c + 33830 h$$

para líquidos:

$$Ics = 7500 c + 33830 h$$

Finalmente otro método para calcular el poder calorífico ha desarrollado Berthier, basándose en la hipótesis de Welter que dice: La cantidad de calor que produce diferentes combustibles es proporcional a la cantidad de oxígeno necesario para su combustión:

Esto no es exacto puesto ^{que} para quemar un gramo de carbono se necesitan 2,66 gr de oxígeno y se producen 8080 calorías o sean 3030 calorías por gramo de oxígeno consumido.- Por otra parte 8 gr oxígeno queman 1 gr de hidrógeno y producen 34.462 calorías o sean 4308 calorías por gramo de oxígeno.-

Berthier trataba el carbón con CFb , el Fb reducido daba la cantidad de oxígeno consumido.-

DETERMINACION DIRECTA

Este método es más exacto y tiene su origen en la bomba de Berthelot que modificada posteriormente por Mahler, quien sustituyó el re-

vestimiento de platino por un esmalte refractario, permitiendo generalizar el método, al abaratar su costo. — Otras innovaciones tendieron a simplificar los trabajos de laboratorio, tal la introducida por Kroecker, quien adaptó a la bomba u obús de Mahler, un tubo de platino que llegando hasta el fondo de la bomba, purga a ésta del nitrógeno del aire, ya que la carga de oxígeno se hace por el conducto que está en comunicación con dicho tubo. — Este dispositivo tiene además la ventaja de dosificar la cantidad total de agua que hay en el obús, una vez producida la combustión: la higroscópica más la producida por combustión del hidrógeno, sumergiendo para ello el aparato en un baño de aceite calentado a 120° y arrastrando el agua, con aire seco, que se fija en tubos conteniendo $ClCa$. —

De este modo se puede apreciar la cantidad de calor que por condensación del vapor de agua producido en la combustión, ha cedido al obús, y de esta forma determinar el poder calorífico inferior, que es el que en realidad se aprovecha en la industria, puesto que el vapor de agua se ^{va} por la chimenea. —

En aparatos que no tienen estos dispositivos, existe la posibilidad de dosificar la cantidad de agua presente en el combustible, mediante el método de arrastre, en el aparato de Dean-Stark, etc., y la cantidad de agua formada por combustión, por intermedio del análisis elemental. —

Son variados los tipos de bombas, que actualmente se emplean para tal fin. — La de Parr, por ejemplo, es parecida a la de Mahler, con la diferencia que en la cabeza del obús tiene una sola válvula, que permite su carga de oxígeno y descarga. — En este caso hay que titular la cantidad de ácido nítrico formado, ya que el calor de formación de este es apreciable. — Tiene la ventaja sobre la de Mahler-Kroecker de ser más manuable, no necesita palancas para efectuar su cierre. —

Vamos a describir con algún detalle el obús de Mahler-Kroecker, por ser este el que hemos usado en el trabajo que nos ocupa:

Consta de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable de unos 300 cc. de capacidad, su cierre se efectúa mediante una tapa a rosca, provista de una junta de plomo que permite su cierre hermético, de modo que la base del obús tiene tres patitas que encajan en un soporte fijo a una mesa y por intermedio de una palanca se puede hacer su ajuste.-

Es en la tapa o cabeza del obús donde se encuentran las válvulas de entrada y salida, cuyos manejos se hacen a tornillo, estas están en comunicación con el exterior por dos agujeros laterales provistos de rosca que permite a la válvula de entrada conectar el conducto de oxígeno, del cilindro que lo contiene, y purgar a la bomba del aire, ya que el tubo de platino, está en el orificio de esta válvula.- Este tubo tiene además un anillo, a unos dos cm. del fondo del obús, que soporta a una capsulita de acero al cromo-níquel donde se coloca el combustible a ensayar.-

El agujero exterior de la válvula de salida, sirve para adaptar los tubos que contienen Cl_2Ca , si es que se desea determinar el agua total.-

El encendido del combustible se realiza por intermedio de una corriente de unos 20 voltios, que funde a un alambre de hierro de diámetro adecuado, que está unido por unos de sus extremos al tubo de platino que es uno de los conductores; el otro extremo se une a un alambre de platino que desciende de la parte central de la cabeza del obús, constituyendo el otro polo.-

El alambre de hierro que actúa como cebo se coloca en forma tal que roce el combustible, cuando este es muy poco volátil.- En caso contrario se coloca en cápsulas de gelatina de poder calorífico conocido, o en ampollas de vidrio, haciéndose pasar el alambre por debajo de estas.-

Nosotros hemos usado ampollas de vidrio de paredes finas para que, por efectos de la presión del oxígeno, se rompan fácilmente.-

Estas la cerrábamos a la llama.-

El obús una vez dispuesto en la forma indicada se cargaba con 20 atmósferas de oxígeno y se colocaba dentro de un calorímetro de unos 4 litros de capacidad, con 2600 gr. de agua destilada.- Este va en el interior de otro recipiente de cobre, de doble pared, el que su vez se llena de agua, actuando como aislador.- Constituye la envolvente.-

En el recipiente de cobre hay un sistema de poleas que, accionadas por un motorcito eléctrico, hacen girar a una hélice a razón de 500 revoluciones por minuto.- Esta hélice está a unos tres cm. del fondo del calorímetro y constituye el dispositivo de agitación.-

Además en este recipiente hay dos varillas; una que soporta el termómetro y otra que lleva una lupa.-

Se usó un termómetro Beckmann graduado al centésimo de grado pudiéndose apreciar, el milésimo.-

Constante del aparato .- La determinación de la constante del aparato llamado también "equivalente en agua del aparato", se hace quemando en el interior del obús una cantidad de sustancia de un alto grado de pureza y de poder calorífico conocido.- Las más usadas son:

Ácido benzoico	6320 cal
" salicílico	5269 cal
Naftalina	9692 cal

Estos valores varían, generalmente en la última cifra, según los manuales.-

Aplicando la fórmula general de calorimetría, se llega a determinar ese valor:

$$Q = \frac{(E + A) \Delta t - \Sigma a}{g} \quad \text{donde}$$

Q es la cantidad de calor desarrollada

E es el equivalente en agua del aparato (obús, termómetro, calorímetro agitador)

A es la masa de agua colocada en el calorímetro

Δt es el aumento de temperatura corregido por la pérdida de la radiación

Σa es el calor desprendido por el alambre de hierro, más el producido por formación de ácido nítrico (si el combustible contuviera nitrógeno e no se purgara la bomba de aire), más el calor de formación del pasaje de anhídrido sulfuroso a sulfúrico, en combustibles que contienen azufre.-

g es el peso de la sustancia quemada.-

También se podría determinar la constante del aparato, suministrándole una cantidad de calor medida, mediante una resistencia eléctrica; o conociendo los calores específicos y las masas de los distintos integrantes, aplicando la siguiente fórmula:

$$E = \sum m_i c_i$$

donde m son las masas de los diferentes componentes del equipo calorimétrico y c sus calores específicos.-

Este procedimiento tiene un valor histórico ya que en las determinaciones calorimétricas realizadas por Mahler, determinaba el equivalente por este método, asignándole a mercurio, platino y plomo igual capacidad calorífica.- Es de hacer notar que la temperatura se leía con una aproximación del centésimo de grado.-

Hoy este procedimiento no se usa, porque su realización implica superar una serie de dificultades muy grandes, tales como medir las diferentes masas de cada uno de los componentes del equipo: acero, platino, plomo, vidrio, etc., tanto del agua como del resto del equipo y en la proporción que correspondía, por su absorción de calor.-

Por último señalaremos un método que, permite hallar el equivalente del aparato, prescindiendo del conocimiento del poder calorífico de la sustancia combustible.-

Para ello se hacen dos combustiones con la sustancia en cuestión y en cada una de ellas se introducen en el calorímetro cantidades distintas de agua.- Mediante este artificio se crea un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$1^a) \delta_1 Q = (E + A_1) \Delta t_1 - \Sigma b_1$$

$$2^a) \delta_2 Q = (E + A_2) \Delta t_2 - \Sigma b_2$$

de aquí se elimina Q y despejamos E.-

Este procedimiento no es recomendable porque el valor de E no tiene el mismo significado en las dos ecuaciones pues puede alcanzar una diferencia, según Kennucci, de 5.3% aún usando iguales cantidades de agua.-

Corrección del ascenso de temperatura.- Para llevar a cabo esta corrección se pueden usar el método gráfico, las fórmulas de Regnault-Haunler, la A.S.T.M., la de Langbein, etc.-

Para los trabajos que requieren gran exactitud se utiliza la de Regnault-Haunler:

$$C = na' + \frac{a'' - a'}{\Theta'' - \Theta'} \left[\frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} + \sum_1^{n-1} \Theta - n \Theta' \right]$$

donde a' y a'' son las variaciones de temperatura por unidad de tiempo en los períodos anterior y posterior a la combustión, respectivamente.-

n es el número de lecturas realizadas durante el período de combustión

Θ' y Θ'' son las temperaturas medias en los períodos anterior y posterior a la combustión, respectivamente

Θ_0 , temperatura de ignición

Θ temperaturas leídas durante la combustión

Θ_n , temperatura máxima alcanzada

En cambio el A.S.T.M. da la siguiente fórmula:

$$t = t_c - t_g - r_1(b-a) + r_2(c-b)$$

siendo:

t elemento de temperatura corregido

a el tiempo de encendido

b el tiempo cuando la temperatura en aumento ha alcanzado 6/10 de la cantidad total,

c el tiempo cuando la temperatura ha llegado al máximo después del encendido,

t_a la temperatura en el tiempo "a", corregida para los errores del termómetro,

t_c temperatura en el tiempo "c", corregida para los errores del termómetro.-

r_1 relación de aumento de temperatura en grados centígrados por minuto durante 5 minutos antes del encendido,

r_2 relación de descenso de temperatura en grados centígrados por minuto durante 5 minutos después de alcanzar la temperatura máxima.-

La fórmula de Langbain, que es la que hemos usado en el presente trabajo, establece:

$$C = n V_1 + \frac{V_1 + V}{2}$$

siendo n número de minutos transcurridos para alcanzar el máximo de temperatura una vez hecho el encendido del combustible,

V variación media de temperatura por minuto, en el período inicial,

V_1 variación media de temperatura por minuto, en el período final.-

Esta fórmula da valores más elevados que la fórmula de Regnault-Saunders, por lo tanto la constante determinada con ella, es ligeramente inferior, originando un error en el poder calorífico, según Penrucci, aproximadamente del cuatro por mil.-

A esta fórmula se llega partiendo de la hipótesis de que una vez alcanzada por el termómetro la mitad del recorrido en su ascensión, generalmente esto ocurre al cabo de un minuto, el intercambio

calorífico es igual a la mitad del que se calcula teniendo en cuenta el movimiento del termómetro en los períodos inicial y final.- En los restantes minutos, como la temperatura se mantiene próxima a la máxima, el intercambio calorífico es igual del que resulta del período final.-

Bibliografía

- Etablissements Poulenc F. Omb calorimétrique de P. Mahler, Paris.-
A. Menzucci.- Datos y Observaciones sobre las bombas calorimétricas.-
Marcelo Mesny.- Generación del vapor.
J.M. de Brugada.- Combustibles industriales.
American Society for Testing Materials, part 5, Philadelphia, 1949.-
Berl-Lunge-D'Ans.- Métodos de Análisis Químico Industriales, tomo II,
primera parte.-

PARTE EXPERIMENTAL

Alcohol N° 4

Ampolla+alcohol: 1,8364 g
 ampolla: 0,6162 g
 alcohol: 1,2202 g

Temperatura en el calorímetro: 18°
 " " la envolvente : 18°5

Período inicial:

0' - 1°750 > -0,001
 1' - 1°749 > -0,001
 2' - 1°748 > -0,001
 3' - 1°747 > -0,001
 4' - 1°746 > -0,001

Promedio - 0,001

Inflamación

5' - 2°9
 6' - 3°98
 7' - 4°224
 7'30 - 4°255
 8' - 4°255 > - 0,001
 9' - 4°254 > - 0,004

Período final

10' - 4°250 > - 0,013
 11' - 4°237 > - 0,013
 12' - 4°224 > - 0,013
 13' - 4°211 > - 0,013
 14' - 4°198 > - 0,013

Promedio - 0,011

$$\Delta t = 2°509$$

$$C = 3,5 \times 0,011 + \frac{0,011 + 0,001}{2} = 0,051$$

$$\Delta t_c = 2,509 + 0,051 = 2°560$$

$$E_c = 400 ; A = 2600 ; \Sigma a = 20 \text{ (calor cedido por el alambre de Fe)}$$

$$Q = \frac{(2600+400) 2,560 - 20}{1,2202} = 6179 \text{ cal}$$

Alcohol	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6 (1)
	5644 cal	5063 cal	6410 cal	6179 cal	6164 cal	5723 cal
	5656 "	5049 "	6379 "	6224 "	6200 "	5705 "
Promedio	5650 cal	5051 cal	6394 cal	6201 cal	6182 cal	5714 cal

(1) Corresponde a un alcohol de buen gusto con menos de 1 % de impurezas y una graduación de 87° l

- 42

CORROSION

Este es un problema que preocupa constantemente, dado que las pérdidas ocasionadas por este fenómeno, son considerables.- Desde 1890 a 1923 se ha perdido, por corrosión, no menos del 40,7 % de la producción mundial de hierro.-

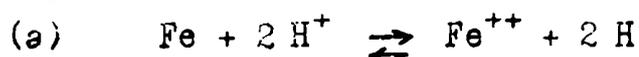
Un hecho curioso es el que hierro producido en la antigüedad está menos corroído que muchos de los elaborados en años posteriores.- El clásico ejemplo de la columna de Delhi, es uno de ellos.-

Se ha querido atribuir a esta conservación, al hecho de que fué reducido con carbón vegetal que incorpora al hierro menos azufre que el carbón actualmente empleado y a la ausencia de derivados del azufre en el aire, en la época en que fué obtenido.-

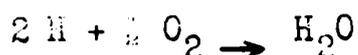
Ya en 1819 se publica en Francia un trabajo anónimo en el que se atribuye los efectos de la corrosión a fenómenos electroquímicos, más tarde con los estudios de Faraday, dan a esta teoría bases científicas, en tanto que Schönbein observó que los efectos destructivos eran debidos a la acción anódica mientras que la catódica tienden a impedirlos.-

Al O_2 se le achacó otro tipo de corrosión ácida en el caso del hierro sumergido en el agua.- Esta teoría no prosperó por haberse comprobado que el hierro, aun en ausencia de anhídrido carbónico, también se corroe, siendo en cambio bien estudiado el efecto destructor del ácido sulfuroso, en el ataque atmosférico.-

Una reacción típicamente química en el proceso de corrosión está constituida por el hierro en agua pura en presencia de aire:



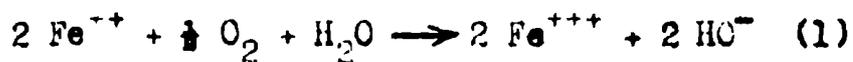
el hidrógeno puede reaccionar con el oxígeno disuelto:



o puede separarse como gas



continuyendo la reacción:



Walker y otros (2) han demostrado que para que la reacción (a) sea causa apreciable de corrosión, la película de hidrógeno depositada sobre la superficie del metal, tiene que ser eliminada.-

La corrosión puede tener lugar aun en ausencia de oxígeno, por fenómenos electroquímicos, ya que está demostrado que el agua libre de oxígeno provoca la corrosión del hierro y liberación de hidrógeno, con producción de hidróxido ferroso, es decir debe ocurrir:



para que ello tenga lugar.-

Bengough y colaboradores (3) demostraron que el porcentaje de corrosión debido al desprendimiento de hidrógeno después de 100 días de acción, la conductividad del agua aumenta de trazas al 45 % de una solución 3 N de ClK.-

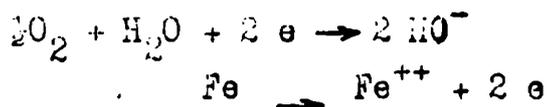
La proporción total de la corrosión debido al desprendimiento de hidrógeno en todas las soluciones se hace significativo, en concentraciones 0,001 N de ClK, a esta concentración corresponde aproximadamente el 4 % del total.- Esto explica también el aumento considerable de corrosión que se encuentra en los pozos de petróleos, donde el agua salada del mar está prácticamente libre de oxígeno.- El agua de mar es más corrosiva que una solución de ClKa de igual concentración.-

Cerca de una parte y media de la corrosión del agua de mar es debido al desprendimiento de hidrógeno (4).-

En ausencia de oxígeno o compuestos oxidantes en solución, la corrosión es directamente proporcional a la cantidad de hidrógeno desprendido, que se puede determinar en volúmenes pequeños, mediante el aparato de Chamberlin (5).-

Este método es aplicable, a menudo, en ensayos químicos por inmersión total.- En ciertos casos el hidrógeno se desprende aún en presencia de oxígeno y aquí también la corrosión producida puede ser medible por este procedimiento.-

Un ejemplo de corrosión electroquímica es el siguiente.- Si se tiene un trozo de hierro parcialmente oxidado, sumergido en una solución de ClNa la parte oxidada funcionará como cátodo y el metal desnudo como ánodo, si el oxígeno tiene acceso la intensidad de la corriente será grande, teniéndose:



dando como producto anódico cloruro ferroso y como catódico HOH .- Generalmente se observa mayor ataque cuando la superficie catódica es muy grande respecto de la anódica.-

El mismo fenómeno puede ocurrir entre metales.- Ya en 1824 se conocía el hecho, que el hierro era protegido por contacto con un metal más activo (zinc p. ej.), mientras que un metal más noble aceleraba su corrosión.- Es el caso del hierro que se ha recubierto con una capa de Cu para su protección, si por cualquier circunstancia la superficie cobreada se rompiese en algún lugar, se forma un "par" en el que el Cu actúa como cátodo.-

Este efecto destructivo, en algunos casos, es más importante que el agua.- Se ha comprobado que si a una barra de acero se la sumerge totalmente en agua, la corrosión producida es igual que cuando la misma pieza está recubierta las 4 partes con una película de Cu (6).- Es decir que el Cu actúa como protector mientras su película no se haya roto.- Caso opuesto al del Zn , que aun en esta circunstancia su acción protectora continúa.-

Teniendo en cuenta la importancia que corresponde a los coloides como transportadores de oxígeno se han puntualizado los siguientes hechos:

- 1º) El Fe en contacto con agua líquida y en presencia de aire, se oxida lentamente a hidróxido ferroso que se forma en estado coloidal;
 - 2º) Este hidrosol, por oxidación pasa a hidrosol férrico, en las circunstancias más favorables;
 - 3º) Este hidrosol superior es alternativamente reducido en contacto con el Fe y oxidado nuevamente por el oxígeno atmosférico, catalíticamente, oxidando al metal;
-

4º) Cuando el sol floccula, se produce el orín (7).-

También se ha observado una corrosión producida por acción bacteriana.-

Ciertas bacterias tales como la "crenothrix" (8) que habitan en aguas conteniendo hierro, separan a éste sobre sus cuerpos, como óxidos hidratados.-

Otra clase de micro organismos, el vibrio desulfuricans, actúan sobre los sulfatos reduciéndolos a sulfuros.- Esta bacterias florecen en suelos anaeróbicos, siendo las cañerías las más afectadas (9).-

No siempre el oxígeno tiene una acción destructora, a veces actúa como protector.-

El hierro, por oxidación puede dar $(HO)_2Fe$ que es mucho más soluble que el $Fe_2O_3.H_2O$.- Si se tiene un disco de hierro y se sumerge en agua destilada agitándose, este no presenta señales de corrosión dado que la película de hidróxido férrico producida, aunque demasiado delgada, ejerce un efecto protector.- El mismo disco de hierro, sumergido en la misma agua, pero en estancamiento, producirá orín, porque en la superficie metálica se forma $(HO)_2Fe$ y a una pequeña distancia, donde hay mayor cantidad de oxígeno, se transforma en $Fe_2O_3.H_2O$, este proceso es el responsable de que el agua no esté saturada respecto del hidróxido ferroso, continuándose de esta forma la corrosión.-

La corrosión que se produce con formación de película sólida disminuye la velocidad de ataque con el tiempo, generalmente.- La que no tiene película sólida adherente, difícilmente ocurre esto, excepto por agotamiento del reactivo.-

TEMPERATURA.- La temperatura tiene un efecto marcado sobre la corrosión por:

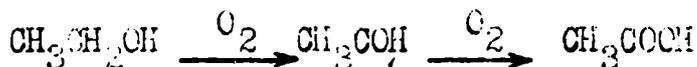
- 1º) Facilitar la reacción química;
 - 2º) Disminuir la solubilidad de los gases en agua;
 - 3º) Disminuir la viscosidad y aumentar la circulación, debido a las diferencias térmicas.-
-

Se ha encontrado la siguiente ecuación:

$$\log R = A + \frac{B}{T}$$

siendo R el grado de corrosión, T la temperatura, A y B son constantes.-

Con respecto a la corrosión causada por el alcohol, es motivo de preocupación, la oxidación parcial que tiene lugar a baja temperatura que conduce en primer lugar a la formación de aldehído y luego y luego este se transforma en ácido.-



ocurriendo lo mismo con el metanol.-

Según Sorel (10) el metanol comienza a formar aldehído a 160°, mientras que el etanol concentrado lo forma recién a los 300°.- Con un exceso de aire no ocurriría esto.- La corrosión no se produce en caliente, pues los cuerpos ácidos no atacan al metal, el ataque tiene lugar al enfriarse y condensarse en la superficie.- Este es el motivo porque los tubos de escape de los motores que usan alcohol, son los que más sufren esta acción destructora.- Para neutralizar esta acidez se agregan al alcohol compuestos básicos volátiles: amoníaco, nicotina, etc.

Estos efectos se aumentan según Suchenin (11), en los alcoholes desnaturalizados, pues muy frecuente ^{mente} la deterioración es muy rápida en motores, lámparas y demás aparatos de calefacción que usan alcohol desnaturalizado, atribuyéndole al desnaturalizante, este efecto.- Suchenin sostiene que no sólo éste es el responsable de la corrosión, sino que también las impurezas del alcohol desempeñan un papel muy importante, siendo los aldehídos y ésteres los más dañinos en este sentido y sugiere que el alcohol, a usarse para estos fines, deben ser eliminadas las impurezas citadas.-

Los productos de corrosión consisten generalmente en óxidos más o menos hidratados, carbonatos y sulfuros.-

Se ha comprobado que los fenómenos de corrosión son cualitativamente iguales ya se produzcan estos sobre metales o aleaciones.- De allí que se simplifique el estudio de estos problemas y las consideraciones deducidas de la corrosión del hierro, que es el mejor estudiado, sean aplicables a otras aleaciones y metales.-

ENSAYOS DE LABORATORIO.- Muchos son los ensayos que se pueden hacer en el laboratorio, pero casi siempre se tropieza con la dificultad de la reproducción de los datos.-

Muestras diferentes de un mismo metal varían considerablemente en sus propiedades.- Un trozo de hierro se oxidará 5 veces más rápido que otro; relacionándose este comportamiento a la diferente disposición de los cristales en la superficie del mismo, que actúan como catalizador.-

Criterio de corrosión.- Algunos criterios deben ser adoptados como medida del progreso del ataque, para la obtención de la curva tiempo-corrosión.-

Medición de espesores.- Se puede seguir el avance de la corrosión, donde esta forma una película adherente, mediante la medida de los espesores en diferentes tiempos, que se puede determinar, por intermedio de la observación de los colores de interferencia (12).-

Este método no proporciona datos seguros: pero puede asegurarse mediante la calibración de la escala colorimétrica con la ayuda de otro método de medida de películas.- (13).-

El método de Brenstad ^{esta basado} en los cambios de elipticidad que sufre la luz polarizada, reflejada en una superficie metálica.-

Pérdida de espesor.- Se puede medir el ataque por este procedimiento, determinando el tiempo necesario para perforar una película delgada de materiales fácilmente corroibles, lg p.ej.- (14)

Pérdidas por reflexión.- Se usa para medir el despulido metálico, fué usado por Vernon (15).-

Potencial del metal en el líquido de corrosión.- La medida del potencial en la superficie del metal que es corroído (no está por lo tanto en equilibrio con el líquido) frecuentemente da mucha información respecto a los procesos de corrosión (16).-

La medida comúnmente consiste en determinar la F.E.M. formada por la pila:

Metal corroído	Solución corrosiva	Líquido intermedio	Electrodo standard
-------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Determinación del metal en el producto de corrosión.- Cuando el producto de corrosión se separa completamente, es posible determinar el metal en él.- Ha sido empleado por Thorhill, para el Fe.-

Caída de la conductividad eléctrica.- La caída gradual de la conductividad eléctrica de un alambre corrosible proporciona datos para la curva: corrosión tiempo.- Se usa para altas temperaturas de corrosión(17)

Pérdidas de la fuerza de tensión.- Ha sido usado principalmente en ensayos técnicos.-

Ganancia de peso.- Cuando el producto de corrosión es un sólido adherente, la ganancia en peso aporta una medida del ataque.- A bajas temperaturas las ganancias son muy pequeñas.-

Pérdida de peso.- Este procedimiento da solamente un punto sobre la curva, para cada muestra ensayada, y es sólo aplicable donde el producto de corrosión puede ser separado completamente.- Las precauciones son, a menudo, necesarias para evitar el ataque, mientras se separan los productos adheridos.-

Para la separación del óxido (caso del hierro) sin atacar al metal, es necesario emplear el tratamiento catódico con ácido cítrico o CNK.- Este tratamiento protege al metal, además produce gases que ayudan a eliminar el producto de corrosión.-

Para la separación de los productos de corrosión en aleaciones es recomendable el método alemán (20) que consiste en lavar las piezas expuestas, con una solución de ácido sulfúrico al 5 %.- Se usa este tratamiento para bronce, cobre y latón.-

En todos estos ensayos se observan complicaciones ^{debida} a los bordes, puntas y ángulos (19) por ser fácil ataque.- Este no siempre es proporcional a la superficie.- Las esquinas y ángulos son más fácilmente atacables, entre otras causas, debido a que los reactivos son más rápidamente absorbidos y los productos de corrosión más rápidamente separables.-

En lo sucesivo que la corrosión ocurre con pérdida de peso, se pueden seguir los procedimientos, en los ensayos.-

1º) Ataca sobre una sola cara.- La plancha de metal o aleación a ensayar se conecta con nitrógeno celuloso o de hacha a un vaso, en forma tal que haga un cierre hermético, donde previamente se ha colocado el líquido corrosible y luego se invierte el vaso.-

2º) Se procede con trozos cilíndricos y se los sumerge totalmente en el líquido corrosible.-

Condiciones de ensayo.- Los factores que más pueden pesar en estas determinaciones son:

Temperatura.- El control de temperatura es muy importante en todo trabajo de corrosión.- Aunque los coeficientes de temperatura, en todos estos procesos, son generalmente bajos, fluctuaciones de temperatura, entre los costados del vaso pueden dar origen a corrientes de convección que afectarían los resultados.-

Presión.- La influencia de la presión es pequeña, menos que la de la temperatura, pero es recomendable una constancia razonable.-

Vibraciones.- Este factor produce ciertos disturbios, especialmente en los ensayos de total inmersión.-

Resentimos hemos elegido el 2º) método y se procedió con trozos cilíndricos de bronce, lo más semejante posible.- Se ha preferido esta aleación, por ser generalmente los galvanizados de alcohol, de bronce.-

Por otra parte la corrosión producida por los alcohólicos, con grandes cantidades de impurezas, se la relaciona con la del alcohol de buen gusto, que tiene menos de uno por cien de impurezas, los resultados serían también comparables, usando otros metales en los ensayos.-

43

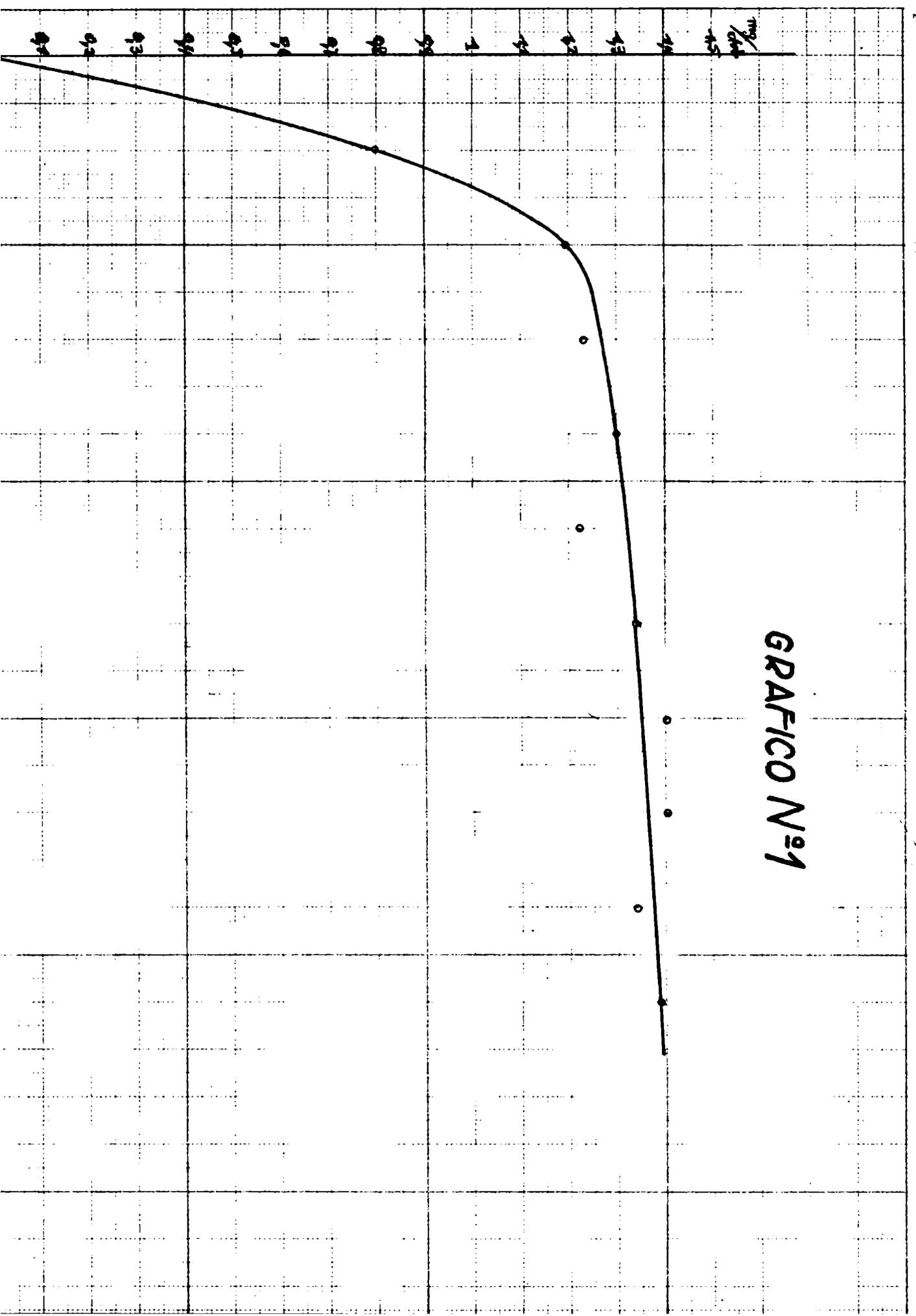
CUABRO DE VALORES DEL GRAFICO N° 1

Alcohol buen gusto

Peso específico a 15°/15°C		0,8431
Aldehidos en etanal	gr/l	0,03
Acidez en ácido acético	gr/l	0,02

Superficie del metal ensayado en cm ²	Tiempo de exposición en días	Peso perdido en gr.	Pérdida de peso en mg/dm ²
16,302	2	0,00019	0,8
16,498	4	0,0002	1,21
16,321	6	0,0002	1,23
16,200	8	0,00021	1,30
16,298	10	0,0002	1,22
16,300	12	0,00022	1,35
16,320	14	0,00023	1,40
16,400	16	0,00023	1,40
16,308	18	0,00022	1,34
16,502	20	0,00023	1,39

GRAFICO N°1



- 47 -

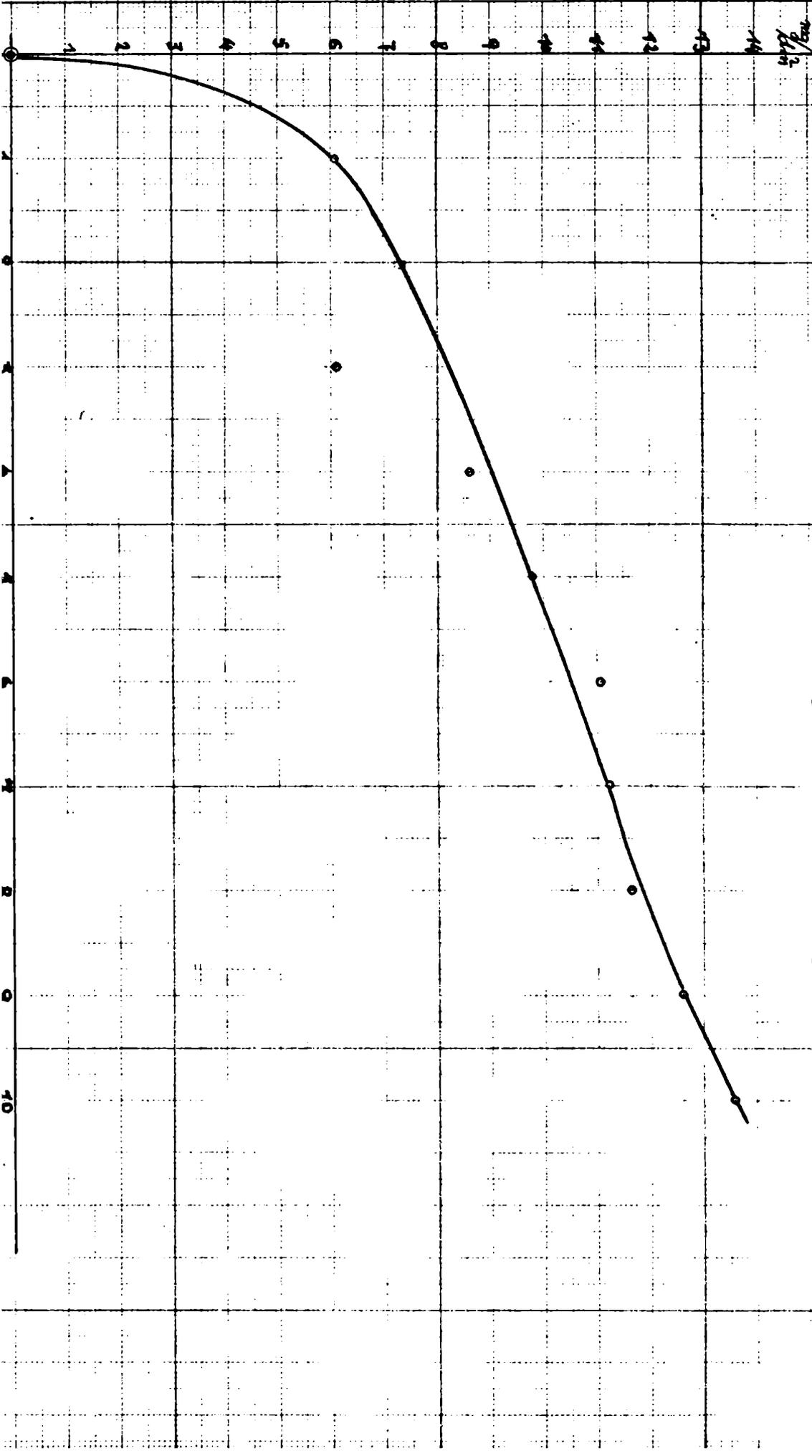
CUADRO DE VALORES DEL GRAFICO Nº 2

Alcohol Nº 1

Peso específico a 15°/15°C		0,8954
Aldehidos en etanal	gr/l	121,0
Acidez en ácido acético	gr/l	0,26
Esteres en acetato de etilo	gr/l	388,0

Superficie del metal ensayado en cm ²	Tiempo de exposición en días	Peso perdido en gr.	Pérdida de peso en mg/dm ²
16,321	1	0,0010	6,1
16,396	2	0,0012	7,3
16,498	3	0,0010	6,1
16,235	4	0,0014	8,6
16,319	5	0,0016	9,8
16,202	6	0,0018	11,1
16,150	7	0,0018	11,3
16,262	8	0,0019	11,6
16,158	9	0,0020	12,6
16,180	10	0,0022	13,6

GRAFICO N°2



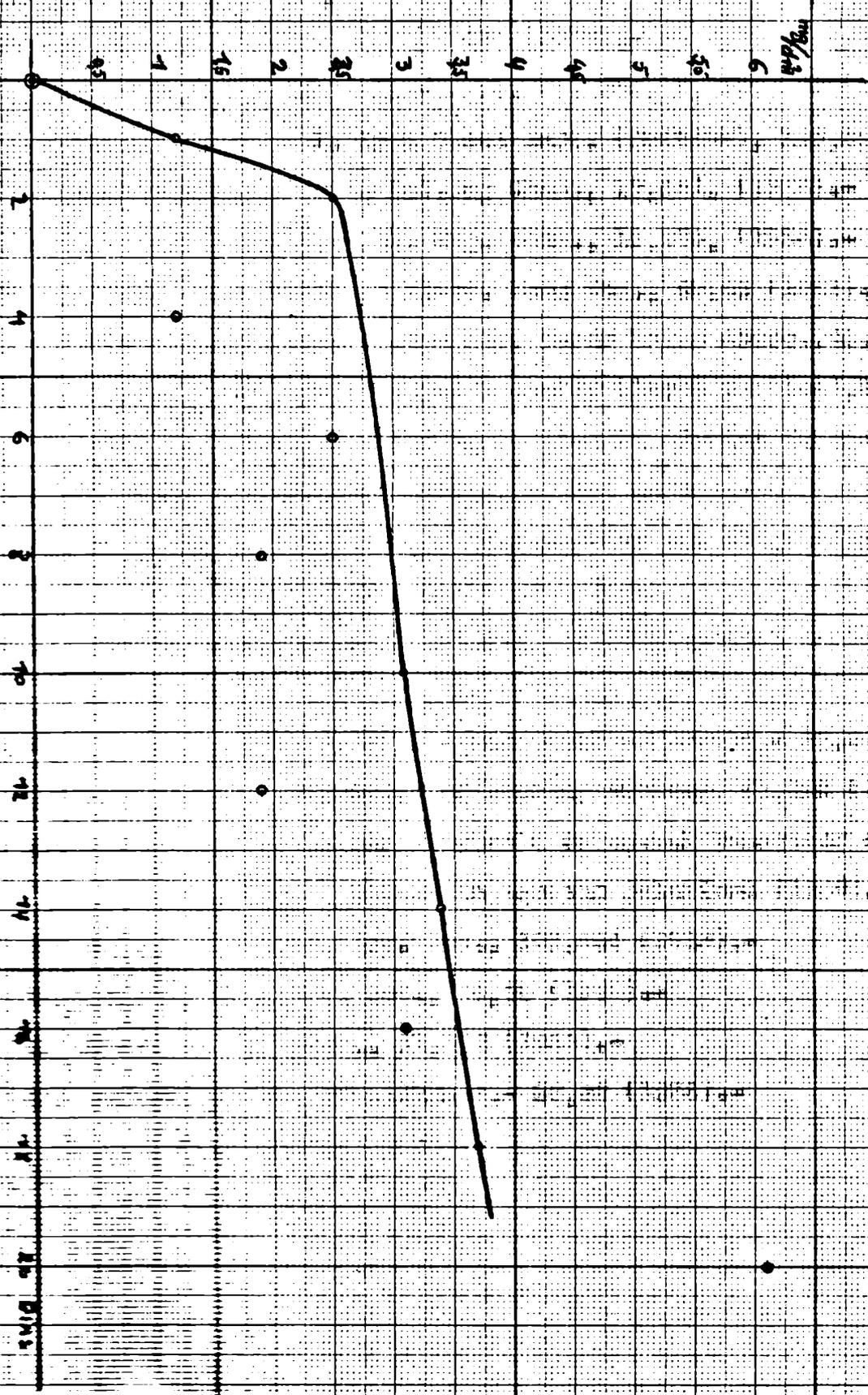
CUADRO DE VALORES DEL GRÁFICO N° 3

Alcohol con 2% de impurezas:

Peso específico a 15°/15°C		0,8403
Aldehidos en etanal	gr/l	36
Acidez en ácido acético	gr/l	0,76
Esteres en acetato de etilo	gr/l	45

Superficie del metal ensayado en cm ²	Tiempo de exposición en días	Peso perdido en gr	Pérdida de peso en mg/cm ²
16,497	1	0,0002	1,2
16,319	2	0,0004	2,5
16,420	4	0,0002	1,2
16,230	6	0,0004	2,5
16,196	8	0,0003	1,9
16,186	10	0,0005	3,1
16,208	12	0,0003	1,9
16,248	14	0,00055	3,4
16,129	16	0,0005	3,1
16,316	18	0,0006	3,7
16,402	20	0,001	6,1

GRAFICO N:3



DIN.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Whitney, W.R.- J. Am. Chem. Soc., 25, 396 (1903).-
 - (2) Walker, Cederholm y Bent.- J. Am. Chem. Soc., 29, 1251-64 (1907) y 30
473 (1908).-
 - (3) Bengough, Icc y Formwell.- Proc. Roy. Soc. A, 134, 330 (1931).-
 - (4) Bengough y Icc.- J. Iron Steel Inst. (British), 125, 235-301 (1932).-
 - (5) Chamberlin y Hewitt.- Ind. Eng. Chem., 17, 621, (1925).-
 - (6) Whitman y Russell.- Ind. Eng. Chem., 16, 276, (1924).-
 - (7) Friend, J.M.- Trans Am. Elect. Chem Soc., 40, 63 (1921).-
 - (8) Reddick y Alderman.- J. New Eng. Water Works Assoc., 46, 146-69 (1933).-
 - (9) Bunker, E.J.- Chemistry and Industry (Review Section), 94, 412 (1940).-
 - (10) Sorel.- Carburettion and Combustion in Alcohol Engines.-
 - (11) Sachenin, R.- Rev. Gén. Chim., 9, 437 (1943).-
 - (12) Tammann G.- Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 171,
567, (1928).-
 - (13) Evans y Bannister.- Proceedings of the Physical Society of London,
125, 530 (1939).-
 - (14) Lewis y Evans.- J. of the Institute of Metals.- 57, 241, (1935).-
 - (15) Vernon, W.- Transaction of Faraday Society, 79, 851 (1924).-
 - (16) Sotty y Spooner.- The Electrode Potential Behaviour of Corroding
Metals in Aqueous Solutions (1938).-
 - (17) Palmer, W.- Proc. Roy. Soc., 103, 444 (1923).-
 - (18) Larbrüg, S.- Corr. Let., 16, 44 (1940).-
 - (19) Portevin.- Rev. Met., 31, 212 (1934).-
 - (20) Zeitschrift für Metallkunde.- 28, 22 (1936).-
-

CONCLUSIONES

Como se ha visto no es aconsejable el empleo directo de estos alcoholes vlnicos para la calefacci3n, aunque sus poderes calorificos, en algunos casos, sean superiores al que corresponde a un alcohol con una graduaci3n mlnima, permitida por las reglame taciones actuales, p3g. 39.- Por otra parte el hecho de tener un bajo punto de inflamaci3n no seria 3bice para recomendar su uso, dado que el agregado de derivados del petr3leo (infestante Y...S.) a los alcoholes desnaturalizados destinados a la calefacci3n, dan a estos una propiedad semejante, como puede observarse en el cuadro de la p3g. 28.-

pero a nuestro juicio si deben tenerse en cuenta su elevado poder corrosivo y los caracteres organol3pticos.-

Para fijar el llnite superior de impurezas se ha seguido el siguiente procedimiento:

Se fueron haciendo diluciones sucesivas de los diferentes alcoholes de mal gusto con alcohol de buen gusto hasta obtener una mezcla en que los caracteres organol3pticos del alcohol mal gusto fueran lo suficientemente atenuados.- La cantidad total de impurezas que cada alcohol de mal gusto aportaba a la mezcla, hasta obtener un resultado aceptable, fueron lo siguientes:

Alcohol	Nº 1	1,6 gr/100 ml
"	Nº 2	2,8 id.
"	Nº 3	3,0 id.
"	Nº 4	1,7 id.

Con respecto al alcohol Nº 5 no hay ning3n inconveniente en su empleo directo.-

Concretando:

Llnite superior de impurezas aconsejable	2 gr/100 ml
Graduaci3n alcoh3lica	88º con una tolerancia de 1º en m3s o menos, como en la reglamentaci3n vigente.-