

# 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.

(CONTINUACIÓN)

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

### *Constitución de los voltoles.*

Supónese que la mayor viscosidad de los productos finales es debida a su mayor complejidad molecular; es decir, a su mayor peso molecular. Sin embargo, si se comparan los incrementos experimentados por una y otra propiedad, resulta difícil explicarse cómo sin variar esencialmente la estructura química (de unos y otros productos), una duplicación del p. m. hace aumentar tan extraordinariamente el valor de la viscosidad. La explicación parece hallarse, según el criterio de otros autores, en que las moléculas formadas por el proceso puro de voltólisis se hallan dispersas en el seno del aceite sin transformar, formando micelas: agregados de magnitud física que ha de variar con la naturaleza del dispersante, según el momento dipolar de éste. Siendo así habrían de obtenerse p. m. distintos, según el disolvente utilizado para la determinación crioscópica; en efecto, el p. m. del voltol de linaza presenta los siguientes valores (6):

Disolvente	P. m.
Acido palmítico .....	2.500
Bromuro de etileno.....	1.700
Benceno.....	1.550
Mentol.....	1.300
Alcanfor.....	1.100

En el voltol de oliva hemos realizado determinaciones análogas, utilizando como disolvente benzol y alcanfor, encontrando resultados concordantes con los anteriores en cierto modo:

P. M. del voltol de oliva en benzol .... = 1.860  
 »    »    »    alcanfor... = 1.520

Vemos que, como era de esperar, la similitud entre dispersante y disperso favorece la formación de grandes micelas. Además de estas razones, Hock y Nottebohm aducen otro argumento, basado en las medidas del calor de disolución.

Sin embargo, el hecho, indudable, de que la dependencia de la viscosidad con la temperatura va siendo menor a medida que progresa la voltólisis (fig. 3), está en contraposición con la hipótesis micelar expuesta para los voltoles, pareciendo indicar, por el contrario, que se trata de disoluciones macromoleculares con moléculas lineales. Por otra parte, la solubilidad de los voltoles, decreciente con la intensidad del tratamiento, es otro dato que parece descartar la hipótesis micelar, induciéndonos a considerar estos productos como disoluciones de *macromoleculares*.

Estas consideraciones y el deseo de establecer la estructura física del coloide voltol nos ha conducido a su estudio más detallado para distinguir entre *micelas* y *macromoléculas*, y dentro de éstas, entre coloides de forma *lineal* (o ramificada) y coloides con partículas en forma de *esfera*, atendiendo a la clasificación de Staudinger (18).

Estudiando la labor de este autor y su escuela, se llega a las siguientes conclusiones, que constituirán nuestra hipótesis de trabajo sucesivo:

Los coloides no micelares, con moléculas de forma esférica, cumplen la ley viscosimétrica de Einstein:

$$\eta_{sp} \cdot \frac{d}{c} = 0,025,$$

siendo

- $\eta_{sp}$  = viscosidad específica
- $d$  = densidad del soluto
- $c$  = concentración en grs. %

Los coloides no micelares con moléculas de forma alargada no cumplen la citada ley; su viscosidad específica crece linealmente con la concentración, pero sólo para concentraciones pequeñas (*soles* y no *geles*), y a partir de una determinada concentración límite,  $\eta_{sp}$  no aumenta proporcionalmente, sino mucho más de prisa. El cociente  $\eta_{sp}/c$  para éstos, a grandes diluciones, es, como decimos, constante; pero es, en valor absoluto, bastante mayor que el correspondiente a

$$\left( \frac{0,025}{d} \right),$$

que se obtiene si se cumple la ley de Einstein.

En lugar de esta ley se cumple con ellos la de Staudinger:

$$\eta_{sp} = C_{gm} \cdot K_m \cdot M,$$

en la que

$$C_{gm} = \text{concentración en moles fundamentales/litro} \left( = \frac{gr/l}{M} \right)$$

$M$  = peso molecular efectivo

$K_m$  = constante

o también:

$$\eta_{sp} = C \cdot K_m \cdot P,$$

en la cual

$c$  = concentración en grs/litro

$P$  = grado de polimerización

( $P$  es el grado de polimerización medio en nuestro caso, puesto que consideramos el conjunto del producto.)

Cualquiera que resultara nuestra curva experimental,  $\eta_{sp}-c$ , por su trazado y por su coeficiente angular, nos llevará a distinguir entre uno y otro grupo; a igualdad de concentración,  $\eta_{sp}$  es mucho menor para los coloides esferoidales; así, son viscosiméricamente equivalentes una disolución al 10 por 100 de esferocoloides y otra al 0,035 por 100 de poliesterol, coloide lineal, con macromoléculas de  $1 \mu$  de longitud. Además, determinando las  $\eta_{sp}$  a  $20^\circ$  y  $60^\circ$ , se obtendrán, en el caso de coloides micelares, valores que serán hasta la décima parte a  $60^\circ$  que a  $20^\circ$ , mientras que en el caso de macromoléculas—y no micelas—la pérdida de viscosidad entre aquellas temperaturas es inferior a la cuarta parte.

Aparte el valor de  $P$ —grado de polimerización—que se obtenga, el comportamiento de las disoluciones de voltol con respecto a la ley de Poiseuille, es decir, la determinación de si se trata de disoluciones newtonianas o no, nos llevaría, caso de confirmarse su naturaleza macromolecular, a distinguir entre *hemi*, *meso* y *eucoloides* (22): los primeros son

newtonianos; los segundos se desvían ligeramente de la ley de Poiseuille, y los terceros, mucho.

La primera consideración de orden experimental que cabe hacer se deriva de la gráfica  $\eta_{sp}$  — tiempo (tiempo de voltólisis), referida a aceite virgen, representada en la figura 4. Admitiendo que la proporción de moléculas complejas aumenta con el tiempo de tratamiento, nótase que el crecimiento de la viscosidad específica no parece ser proporcional al volumen de las mismas (ley de Einstein:  $\eta_{sp} = 2,5 \Psi$ , siendo  $\Psi$  = proporción en volumen de la fase disuelta), sino que es una función de grado superior, debido o a la solvatación de las mismas, con la consiguiente mayor dificultad para sus desplazamientos relativos, o, si se admite la naturaleza de coloide molecular, al aumento sucesivo de la longitud de las macromoléculas.

Recordemos las conclusiones de Signer (19), quien, basándose en las determinaciones de velocidad de sedimentación y equilibrios de la misma, admite que una molécula lineal sólo podrá moverse libremente cuando disponga para sí de un espacio equivalente a la tercera potencia de su longitud ( $L^3$ ). Staudinger y Schulz (20) deducen, en cambio, para dicho espacio la expresión  $L^2$ . A estas circunstancias cabría, quizá, referir las anomalías obtenidas en las determinaciones crioscópicas de pesos moleculares, pues sería preciso operar con diluciones enormes para que las disoluciones obedecieran a las leyes de Raoult; los valores propios y los bibliográficos sobre voltoles merecen poca consideración si se comprueba la naturaleza lineal y no micelar de los mismos, encontrándose amplios antecedentes de anomalías del mismo orden en los trabajos de Staudinger, Stern y J. Jiménez Herrera (21) (26).

Para no entrar en determinaciones osmóticas hemos deducido la curva de viscosidad específica/concentración, operando con disoluciones de benzol, adoptando, caso de que proceda, como  $K_m$  el valor  $0,93 \times 10^4$ , dado por Staudinger para los ésteres de ácidos grasos (23). Nuestros datos experimentales se indican a continuación, operando a  $26^\circ$ :

Benceno	1,0 % vol.	3,0 % vol.	6,0 % vol.	12,0 % vol.
"	0,0948	0,306	0,724	2,257

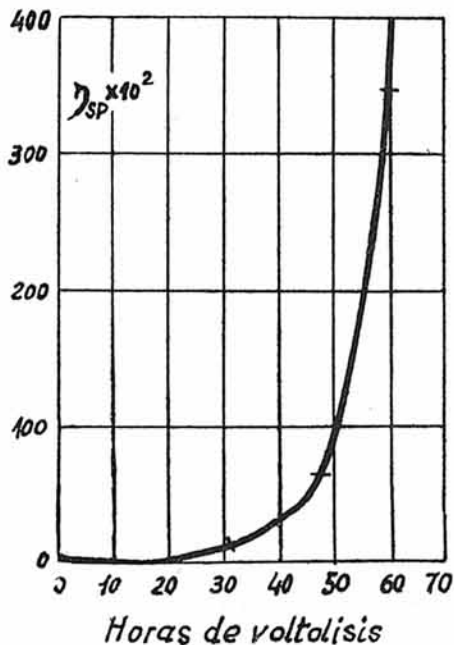


Figura 4.

datos que se han representado gráficamente en la figura 5 (curva I).

Una marcha parecida se obtiene para la curva de viscosidades específicas del voltol, diluído progresivamente en aceite de oliva virgen. A 25° se obtiene el trazado II, y operando 61°, la curva es la III, que presenta un trazado anómalo a bajas concentraciones. Determinando el coeficiente angular de la parte rectilínea de la curva I, hallamos para el peso molecular:

$$\frac{0,76}{80} = 7,9 \quad \text{y} \quad 7,9 = K_m M,$$

$$M = \frac{7,9}{0,93 \cdot 10^4} = 85.000 \text{ (medio);}$$

de donde el grado de polimerización medio y aproximado será el deducido de la figura 5.

Del trazado de las curvas II y III se deduce la pequeña variación de viscosidad con la temperatura. La correspondiente a 61° es sólo 8,5 por 100 menor que a 25°; en los coloides moleculares este tanto por ciento es siempre muy pequeño: de un 10-20 por 100 cuando más. Nuestro caso se aleja mucho, como vemos, de los coloides micelares.

La observación de las curvas de la figura 5 nos da para valor de la concentración límite (paso de *disoluciones* a *gels*) un 1,5-2 por 100, poco más o menos como la  $\beta$  celulosa en reactivo Schweizer.

En último término, se ha estudiado el comportamiento de la viscosidad específica del voltol, disuelto en aceite de oliva virgen, cuando las determinaciones de viscosidad se realizaban con capilares de distinto tamaño y, por consiguiente, a *distintas caídas de velocidad*. Este comportamiento, con relación a la ley de Hagen-Poiseuille, se ha comprobado con dos concentraciones 3 por 100 y 14,3 por 100. Los datos y resultados son los siguientes:

= Disolución al 14,3 % (T 25°)	= Disolución al 14,3 % (T 26°)
T = 6,2 c. c.	T = 6 c. c.
T = 1,216,8 c. c.	T = 84,8 c. c.
T = 0,14 cm.	T = 0,25 cm.
T = 550,3 cm. (disolvente)	T = 40,2 cm. (disolvente)
T = 1,575	T = 3,842
T = 1,210	T = 1,1150

B = disolución al 3 % (t = 26°)	B' = disolución al 3 % (t = 26°)
V = 6,2 c. c.	V = 6,0 c. c.
t'' = 634,6 c. c.	t'' = 44,7 c. c.
R = 0,14 cm.	R = 0,25 cm.
t'' = 550,3 cm. (disolvente)	t'' = 550,3 (disolvente)
Gf = 3,025	Gf = 7,29
= 0,152	= 0,140

Hay, como se ve, una apreciable desviación a la ley Hagen, en el sentido que era de esperar, y más intensa en el dominio del gel.

A la vista de los resultados que anteceden, parece indicado convenir en que el voltol del aceite de oliva es un *colloide orgánico homopolar y molecular*, de la categoría de *hèmi, meso o eucolloide*, según la intensidad de la voltólisis.

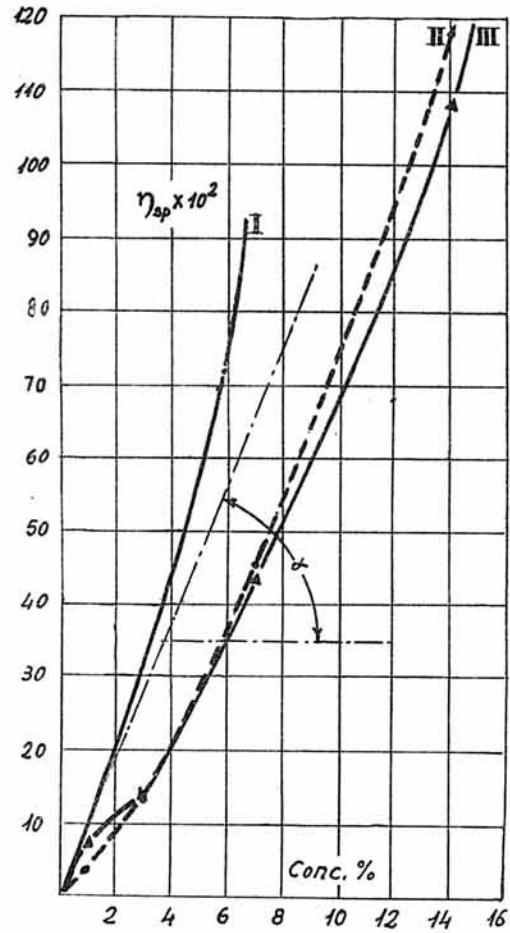
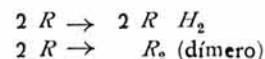


Figura 5.

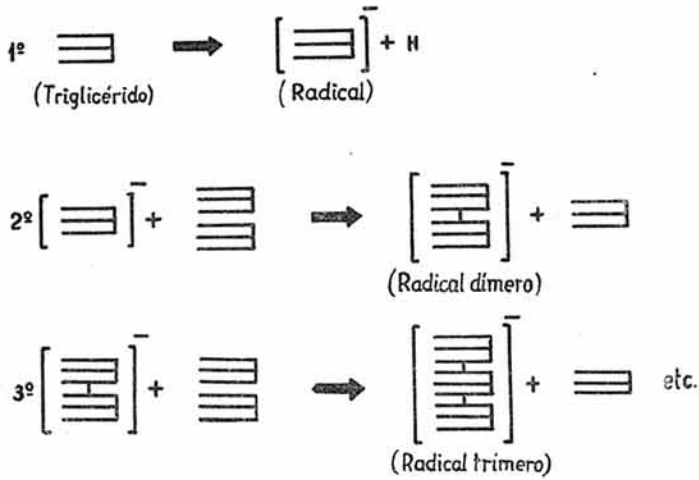
La diferencia entre estas tres categorías no parece estar sino en su complejidad molecular creciente (mayor grado de polimerización). En cualquier caso, se tratará de productos dispersos (polidispersos) en el seno del aceite, poco o nada transformado, con predominio de unas u otras magnitudes moleculares, según la intensidad de tratamiento. Recordemos que, según Staudinger, los eucoloides son sustancias sólidas, viscosas, con gran tendencia a la formación de películas, y a veces con propiedades elásticas, y comparemos estas características con las propiedades de los productos que se obtienen por voltolización a fondo de aceites del más variado origen, como indicábamos en la primera parte de este escrito.

En conjunto, el producto obtenido por nosotros (130° E/50°) puede considerarse, por los datos ya indicados y por ser soluble sin fenómenos de hinchamiento, como *mesocolloide*. En el aspecto cuantitativo, los resultados viscosimétricos de este trabajo serán revisados próximamente, adaptando los cálculos a los valores de las viscosidades específicas límites.

Respecto al mecanismo de polimerización, supone Nernst la unión por radicales, es decir, *condensación deshidrogenante*:



Pero si tenemos en cuenta que para un grado de polimerización de 100, aproximadamente, conseguido con un



consumo de 2,5 Kwh/litro, la cantidad de hidrógeno desprendido es bastante inferior a la que puede preverse según las ideas de Nernst, hay que pensar como más probable el mecanismo de polimerización por radicales, de Taylor y Jones, encontrando un antecedente en la polimerización de metacrilatos por Melville (25) mediante hidrógeno excitado por luz ultravioleta. El citado mecanismo podría expresarse, en nuestra cosa, como indica el esquema.

Se han preparado mezclas de aceite de oliva voltolizado y de aceite de oliva virgen, y también hemos mezclado aceites minerales de distinta composición y procedencia con aceite voltolizado y con aceite virgen. Las mezclas obteni-

das, cuya gama de viscosidad puede variarse, como se comprende, entre límites amplísimos y variables con las características de los productos de mezcla, tienen un aspecto homogéneo, y se han manifestado como aptos para la lubricación en diferentes aspectos.

CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Se ha realizado la voltólisis de un aceite de oliva, orientando la operación en el sentido de obtener lubricantes vegetales puros o mezclados con aceites minerales que puedan ser utilizados como lubricantes en nuestros motores.

2.<sup>a</sup> De los estudios realizados sobre la naturaleza de los voltoles, compruébase que se trata de productos coloidales, aunque no micelares, sino disoluciones coloidales de macromoléculas polidispersas, de estructura lineal (moléculas alargadas), que en conjunto se comportan como mesocoloides.

3.<sup>a</sup> El mecanismo de polimerización no parece regirse por la sencilla hipótesis de condensación deshidrogenante de Nernst, sino más bien parece tratarse de una polimerización provocada por radicales libres.

4.<sup>a</sup> Lapresencia de estos aceites vegetales, puros o mezclados con minerales, de grupos polares activos, hace que se orienten y adhieran en las superficies metálicas con excepcional intensidad, según las ideas, bien conocidas, de Devaux (14), Langmuir (15), Adam (16) y Woog (17), entre otros. En estos lubricantes, por tanto, es de esperar una "untuosidad" excepcionalmente marcada.

BIBLIOGRAFIA

<p>(1) <i>De Hemptine</i>.—Z. Phys. Chem., 22, 358; 23, 484; 25, 284, Bull. Acad. Roy. Belg., 842, 1911; 249 y 487, 1919.—Idem, 7, 146, 458 y 590.</p> <p>(2) <i>L. Hock</i>.—Z. Elektrochem, 29, 111, 1923. <i>L. Vogel</i>.—Zeit. Angew. Chem., 35, 506, 1922.</p> <p>(3) <i>Eichwald</i>.—Zet. Angew. Chem., 35, 505, 1922.—Idem, 36, 611, 1923.</p> <p>(4) <i>Becker</i>.—Wiss. Veroeff, Siemens Konzern, v. I, 1926; ídem, VIII, 2, 1929.</p> <p>(5) <i>Fromadi</i>.—Koll. Beihefte, 27, 190, 1928.</p> <p>(6) <i>Hock y Noltebohm</i>.—Koll. Beihefte, 31, 187, 1932.</p> <p>(7) <i>Hock</i>, cita 2.</p> <p>(8) <i>Iwamoto</i>.—Journ. Soc. Chem. Ind. Jap., 247 B, 1931 (Die Hydrierung der Fette, Dr. Schoenfeld, p. 10, 1932).</p> <p>(9) <i>Ellis</i>.—Hydrogenation of Organic Substances.</p> <p>(10) <i>INTA</i>.—150.201, 150.205, 150.207, 150.208, 150.215, 150.216, 150.302, 150.306, 150.308, 150.342.</p> <p>(11) <i>Nash, A. W Howard, J. L. y Hall</i>.—F. c. J. I. P. T. 20, 1027 (1934).</p> <p>(12) <i>Roegiers</i>.—X Congreso de Química Industrial, Liège (1930).</p> <p>(13) <i>Mora y Medina Castellanos</i>.—REVISTA DE AERONAUTICA, 9 de agosto de 1941.</p>	<p>(14) <i>Devaux</i>.—J. Phys. (4), 3, 450 (1904); (5), 2 699; 891 (1912)</p> <p>(15) <i>Langmuir, I.</i>—J. A. C. S. 38, 2221 (1916); 39, 1848 (1917) Trans. Favaday Soc. 15, 62 (1920); J. Franklin Inst. 218, 143 (1934).</p> <p>(16) <i>Adam, N. K.</i>—Proc. Roy. Soc. Gt. Brit. 101 A, 452 (1922) 103 A, 676 (1923); Physics and Chemistry of Surfaces Oxford University Press. 1930.)</p> <p>(17) <i>Woog, P.</i>—Compt. rend 180 (1924).</p> <p>(18) <i>H. Staudinger</i>.—Organische Kolloidchemie. Braunschweig. 1940.</p> <p>(19) <i>Signer</i>.—Helv. Chim. Acta, 1770, 1934; 18, 701. 1935. 1935.</p> <p>(20) <i>Staudinger y Schulz</i>.—Ber. 68, 2336. 1935.</p> <p>(21) <i>Staudinger, Stern y J. J. Herrera</i>.—Ber. 68, 2346.</p> <p>(22) <i>Staudinger</i>.—Die Hochmolekulaven Organischen Verbindungen. Berlín, 1932.</p> <p>(23) Id. Ber. 77, 1249, 1944.</p> <p>(24) <i>Kröpelin</i>.—Ber. 62. 3.056, 1929.</p> <p>(25) <i>Melville</i>.—Proc. Roy. Soc. Lond. 163, 511, 1927.</p> <p>(26) <i>Röhrs, Staudinger y Vieweg</i>.—Fortschritte der Chem. Phys. und Techn. der Macromolekularen Stoffe, II, 101, Berlín, 1942.</p>
--	--