

MACIEL D.



ANTIOXIDANTES Y SU USO EN LAS

1939

UNAM



39

TESIS-BCCT

467.3  
Maza

INST. DE GEOLOGIA





INSTITUTO DE GEOLOGIA  
BIBLIOTECA

39

I-70

CLASIF. M-L-D 1939 E-1

ADQUIS. I-70

FECHA .....

PROCED. ....

Universidad Nacional Autónoma de México.  
Facultad de Ciencias Químicas.

---

---

ANTIOXIDANTES Y SU USO  
EN LAS GASOLINAS.



**T E S I S**

que para su Examen Profesional  
de Químico presenta el alumno

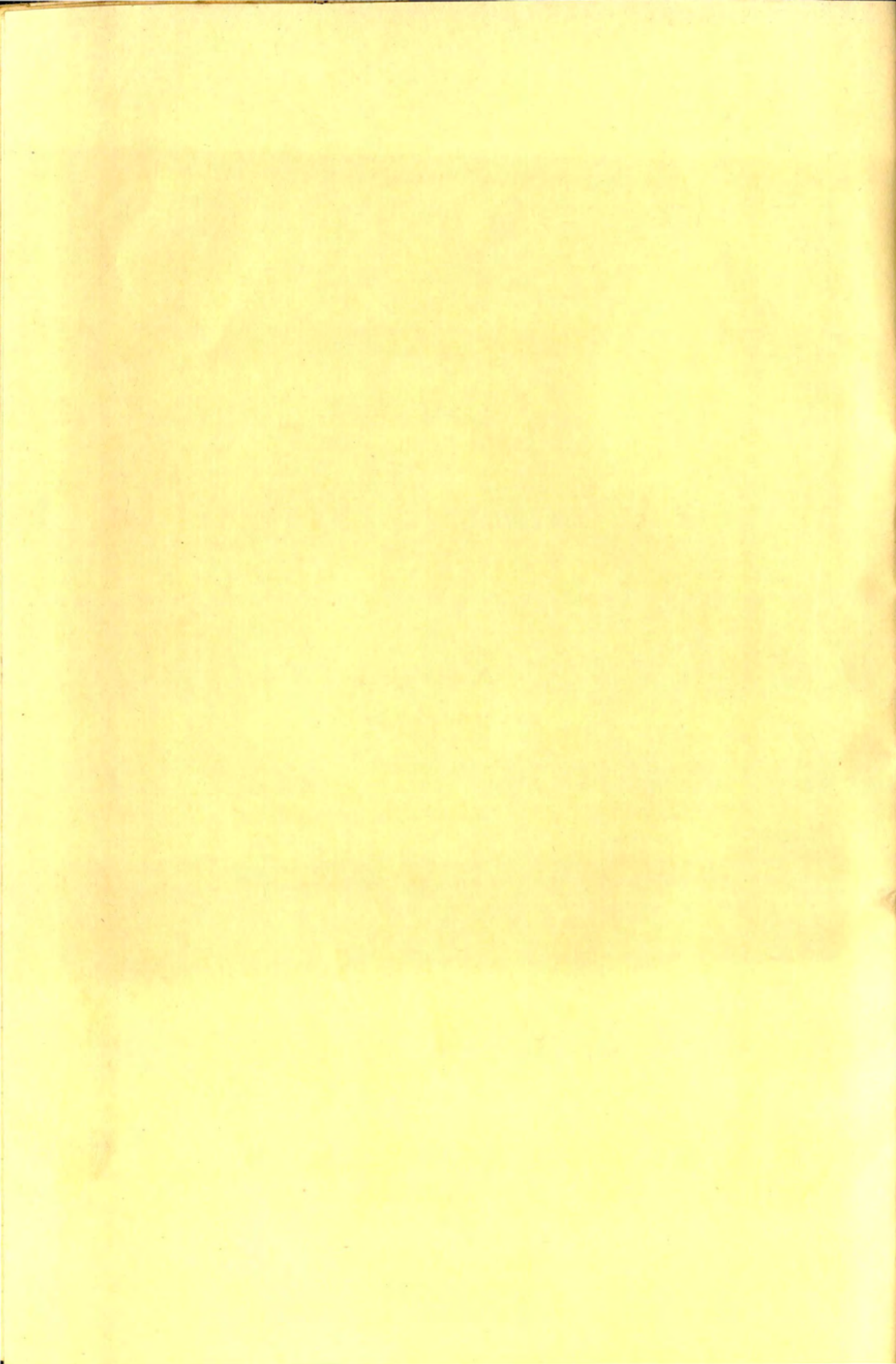
DIONISIO MACIEL LANDAVERDE.

1939.

467.3

Mada

A mis Padres  
con gratitud y cariño.





## SUMARIO

### “ANTIOXIDANTES Y SU USO EN LAS GASOLINAS”

#### INTRODUCCION

- I.—Antioxidantes.
- II.—Mecanismo de la operación de los Antioxidantes.
- III.—Diversos tipos de Antioxidantes.
- IV.—Valoración de las propiedades de un Antioxidante.
- V.—Características y Generalidades sobre el mecanismo de los Antioxidantes.
- VI.—Conclusiones.

INTERNATIONAL PAYMENTS BY AIRMAIL

INSTRUCTIONS

The following instructions apply to all international payments by airmail. They are intended to assist you in completing the necessary forms and to ensure that your payment is processed correctly and quickly.

1. **Completion of Forms:** All international payments must be accompanied by a completed International Payment Form. This form must be filled out in the language of the country to which the payment is being made.

2. **Identification:** The form must be filled out by the sender and must be signed and dated. It must be accompanied by a valid identification document, such as a passport or driver's license, and a copy of the document must be attached to the form.

3. **Payment Method:** Payments must be made in the form of a check or a money order. The check or money order must be payable to the order of the recipient and must be drawn on a bank in the country of the recipient.

4. **Exchange Rate:** The amount of the payment must be converted into the local currency of the recipient at the current exchange rate. The sender must provide the current exchange rate used for the conversion.

5. **Delivery:** The payment must be sent by airmail to the recipient's address. The sender must provide the recipient's full name and address, including the postal code and country.

6. **Receipts:** The sender must obtain a receipt from the recipient for the payment. This receipt must be attached to the form and must be signed and dated by the recipient.

7. **Retention:** The sender must retain a copy of the form and the receipt for at least one year after the date of the payment.

## INTRODUCCION

Se conoce bien el hecho de que una gasolina obtenida por desintegración, mezclas que la contengan o algunas obtenidas por polimerización, se alteran con el tiempo bajo diferentes aspectos: Depreciación del Número de Octano, del color, considerable aumento de depósitos indeseables en el sistema de admisión de los motores que las usen, etc.

Se nota que las gasolinas alteradas dejan un sedimento en el recipiente que las contiene, de consistencia generalmente blanda, olor a barniz, y cuyo color puede variar desde el amarillo claro hasta el pardo negruzco; algunas veces toma el aspecto de grumos blancos.

Pero ese sedimento es el material que no pudo permanecer disuelto en la gasolina, ya que su solubilidad en ella es relativamente baja. La cantidad que puede retener una gasolina, varía mucho, depende de la clase de ésta y del tipo de alteración que haya sufrido. Por tanto, la evaporación de la gasolina nos dejará también residuo, aunque su consistencia depende de las condiciones de evaporación.

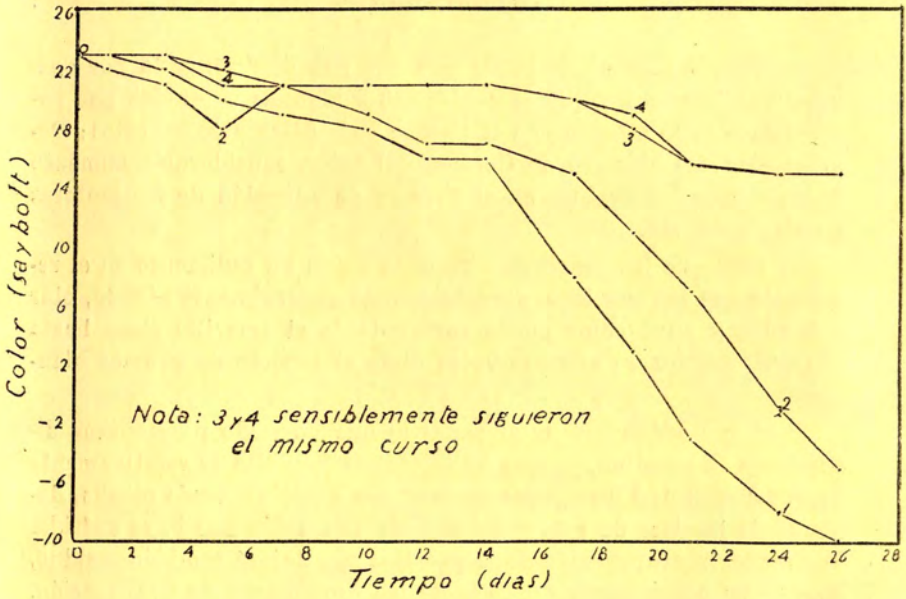
A esa clase de sedimentaciones se les dió el nombre convencional de "Gomas" en atención a su aspecto, ya que su constitución total exacta se desconoce hasta hoy.

Al hablar de "Gomas" en una gasolina se ha juzgado necesario hacer la distinción entre "Goma Actual" y "Goma Potencial".

"Goma Actual" es la cantidad de goma que hay disuelta o suspendida en la gasolina, en el momento de su consideración, y puede determinarse por evaporación. Parece que en esta determinación se hace caso omiso de la goma volátil. También habría que tener en cuenta la goma sedimentada, si es que la hay. Se usa el método ASTM. D-381-36.

"Goma Potencial" es la cantidad de goma que puede formarse

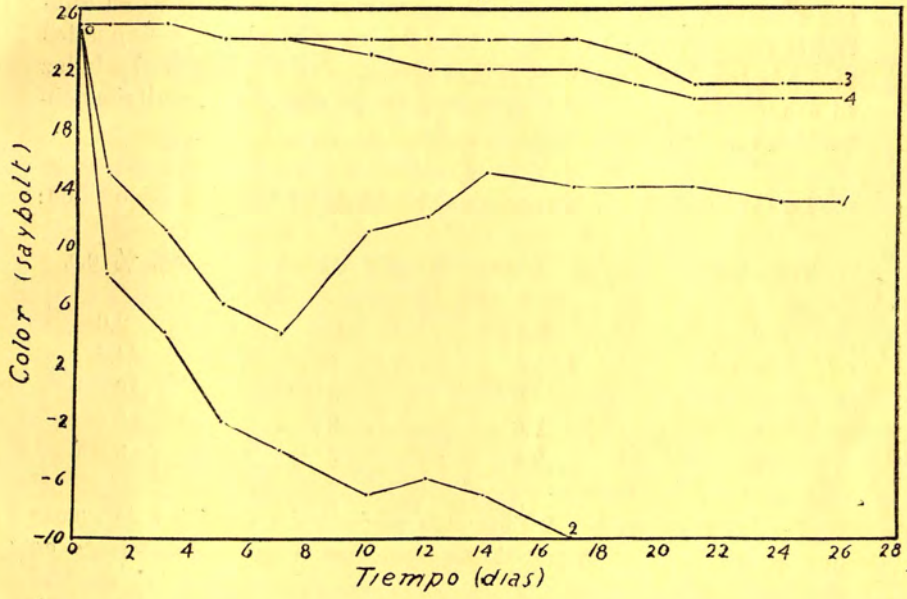
I



Muestra de gasolina sin tratar.

- 1.—Expuesta a la luz y al aire.
- 2.—Expuesta sólo a la luz.
- 3.—Expuesta sólo al aire.
- 4.—Ni luz ni aire.
- 0.—Inicial.

II



Muestra de gasolina tratada.

- 1.—Expuesta a la luz y al aire.
- 2.—Expuesta sólo a la luz.
- 3.—Expuesta sólo al aire.
- 4.—Ni luz ni aire.
- 0.—Inicial.

en una gasolina. Para esta determinación hay diversos métodos, pero no dan el dato que requiere la definición de "Goma Potencial".

La descomposición que sufre la gasolina se verifica con la presencia de aire (oxígeno).

Durante mi práctica en la Refinería de Bellavista (Sección 24) se hicieron pruebas con gasolina de desintegración, tratada con ácido y redestilada. Las pruebas se dividieron en dos series: Tratadas con plumbito y sin tratar. Dichas gasolinas fueron puestas en diferentes condiciones: 1.—Expuestas a la luz y al aire. 2.—Expuestas sólo a la luz. 3.—Expuestas sólo al aire. 4.—No expuestas ni a la luz ni al aire. La prueba se suspendió a los 26 días. Los resultados obtenidos en cuanto al color, se expresan en las gráficas.

La cantidad de gomas actuales al cabo de 26 días fué como sigue:

Tratadas.	mg. % cc.	Sin tratar.	mg. % c.c.
0	0.4	0	2.0
1	233.6	1	44.4
2	44.6	2	16.0
3	1.6	3	3.6
4	9.4	4	3.8

En las pruebas 1 y 2 de ambas series hubo depósito de gomas que, en algunas correspondió su aparición a un mejoramiento en el color.

Aun cuando estos datos no se tomaran como correctos, sí permiten formarnos una idea más o menos acertada de la rapidez con que se efectúa la descomposición de la gasolina, rapidez que varía con el tipo de material que se estudie, según se verá más adelante.

Para explicar la formación de gomas hay diferentes teorías; todas están de acuerdo en que la inestabilidad de la gasolina se debe a la facilidad con que se oxidan los hidrocarburos no saturados contenidos en ella.

Como primeros productos de este proceso de oxidación, se han encontrado sustancias que tienen las propiedades de los peróxidos orgánicos; se les juzga como intermediarios en la formación de gomas.

La resistencia o facilidad que presenta una gasolina a la oxidación depende más bien del tipo de no saturados presentes, que de su

cantidad. Se ha observado que las diolefinas se oxidan y producen peróxidos mucho más fácilmente que las olefinas. Es importante la posición de las dobles ligaduras para la inestabilidad de una gasolina: "Las dobles ligaduras conjugadas causan extrema inestabilidad, en cambio un compuesto que tiene dobles ligaduras muy separadas es casi tan estable como el promedio de las olefinas" (Flood, Edgar, etc.).

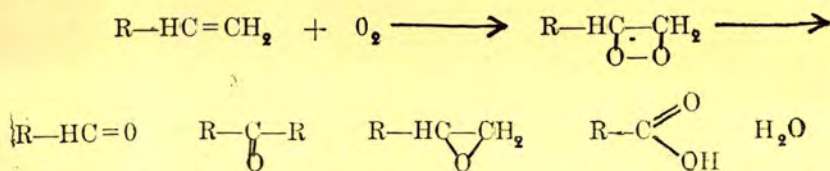
Se puede suponer que la formación inicial de peróxidos en una gasolina almacenada, se debe a las diolefinas conjugadas, que estos peróxidos recién formados ayudan a la oxidación de las demás diolefinas y después a las olefinas, etc.

En apoyo de esto, está la forma de las gráficas que representan los grados de formación de peróxidos en una gasolina almacenada: Por lo general las gráficas inician un ascenso muy leve, después un rápido aumento para continuar ascendiendo no tan rápido. Además, se ha notado que los hidrocarburos más fácilmente oxidables se presentan relativamente en pequeña cantidad, mientras que los demás hidrocarburos no saturados están en mucha mayor proporción.

Pero los resultados de la eliminación de diolefinas mediante tratamiento con anhídrido maleico, el cual reacciona, hasta donde se sabe, cuantitativamente con ellas, aclaró que la eliminación de las diolefinas no acaba con la tendencia para absorber oxígeno; por lo tanto, las diolefinas no son las únicas que tienen esa propiedad, sino que pertenece también a las olefinas y demás hidrocarburos no saturados, aunque mediante condiciones más severas.

Al lado de los peróxidos se han encontrado diversos compuestos tales como aldehídos, cetonas, ácidos, pero se supone que son productos de la descomposición de los peróxidos hacia la formación de las gomas.

Story, Provine y Benet representan la oxidación de una olefina y descomposición subsecuente así:



Otros autores han dado importancia a los aldehídos, tomándolos como causantes directos en la formación de gomas y se basan en el hecho de que la adición de crotonaldehído acelera las gomas. Sin

embargo, los aldehídos aparecen después que los peróxidos. Indican un aumento cuando la concentración de peróxido y la formación de gomas manifiestan una marcada aceleración; el aumento de aldehídos es más lento que el de los peróxidos y las gomas. Además, hay la evidencia de que las gomas no se derivan de los aldehídos por reacciones de condensación, ya que requieren un medio alcalino, siendo que normalmente el proceso de oxidación de las gasolinas va acompañado de productos ácidos.

El grado de acidez aumenta también con el tiempo pero, al igual que el aldehído, no da marcada aceleración. Es por esto, que se ha considerado a los aldehídos, ácidos, etc., como productos secundarios y que la conexión entre los peróxidos y las gomas es directa.

En cuanto a la constitución de las gomas, bien poco es lo que se sabe con certeza y todo lo que hay sobre ello no son sino suposiciones más o menos fundadas.

Desde luego la dificultad principal es que se trata de una mezcla compleja de productos de oxidación de alto peso molecular, agrupados por condensación o polimerización; sólo pueden percibirse olores predominantes que se asemejan a los de algunos terpenos, acroleína, etc. De cualquier manera, el olor no indica nada que pueda guiarnos.

El análisis orgánico elemental no arroja ninguna luz sobre el particular, ya que los datos obtenidos no permiten llegar, ni con mucho, a una conclusión cuando se trata de una mezcla tan compleja, y más cuando no se conoce el mecanismo de la formación. En el análisis orgánico elemental se obtienen datos más o menos semejantes a éstos:

Carbón .....	69.6 %	74.9 %	76.2 %
Hidrógeno .....	9.2 „	9.4 „	10.6 „
Oxígeno (dif.) .....	20.8 „	15.3 „	10.3 „
Azufre .....	0.42 „	0.44 „	2.91 „
Peso molecular .....	342	239	210

Otra teoría que tiende a explicar la formación de las gomas es la de los Perácidos de Wagner y Hyman, en la que se habla de la acción catalítica de los perácidos sobre las olefinas, dando compuestos de oxonio que se descomponen en peróxidos y perácidos. El



peróxido después se descompone en aldehído, cetona, ácido, etc., pudiendo todavía ser oxidado el aldehído por el perácido.

Yule y Wilson restaron importancia a este mecanismo indicando que "una gasolina gomosa que ha sido lavada con carbonato de sodio, y por lo tanto no contiene perácidos, tiene un efecto tan grande para la formación de gomas en gasolina fresca de desintegración, como si no hubiera sido lavada".

La formación de gomas en una gasolina es aumentada en mayor o menor proporción por diversos agentes, que ejercen algunos acción catalítica y otros obrando directamente.

La concentración de oxígeno es uno de los factores principales, ya que la cantidad de goma está en proporción con la concentración de oxígeno, pudiéndose mantener gasolinas de desintegración casi intactas mediante una rigurosa ausencia de oxígeno. En las líneas 4 de las gráficas I y II no hubo la ausencia de oxígeno deseada.

La temperatura es otro de los factores que intervienen en la formación de gomas, y esto está claro ya que se trata de reacciones químicas, y al igual que la generalidad de ellas, son favorecidas por la temperatura.

La luz es un agente que obra catalíticamente y su acción es muy intensa, según se puede apreciar en las gráficas. Además se ha visto que una intensa radiación de luz de arco provoca alteración en presencia de oxígeno, aun en gasolina primaria refinada, desarrollando color, gomas, peróxidos, ácidos, etc.

Aun cuando en la práctica los almacenamientos de gasolinas son en la obscuridad, es importante este factor que puede ser visto bajo dos aspectos un tanto distintos: color y gomas. Un tanto distintos porque no hay relación entre el color y las gomas, y aunque una gasolina que se ha oxidado fuera de la luz, se oscurece en color, no es razón suficiente para decir que el color indica la presencia de gomas. Gasolinas amarillas pueden estar exentas de gomas y gasolinas de 25 de color (Saybolt) pueden estar cargadas de gomas. La exposición de gasolinas a la luz en atmósfera carente de oxígeno, formó algo de color, pero no gomas.

La inestabilidad del color de una gasolina ante la luz se aumenta con la presencia de azufre libre. En las pruebas de color cuyos datos aparecen en la gráfica II, es casi seguro que influyó azufre. La prueba con mercurio al final, resultó como sigue: 1.—Negativa. 2.—Negativa. 3.—Positiva. 4.—Positiva. Es de notarse que la prueba de cobre dió corrisión muy ligera para la 4 que fué la más positiva con

mercurio. Deben haber actuado los disulfuros de alquilo resultantes del tratamiento.

En la formación de goma también influye el azufre y se ha observado que el azufre o el disulfuro de propilo agregados, forman  $SO_2$  y  $SO_3$  ante la luz. Si se agrega azufre o disulfuros a gasolinas expuestas a la luz en ausencia de oxígeno, forma mercaptanos y  $H_2S$ . La alteración de una gasolina expuesta a la luz, comparativamente es más fuerte en lo que se refiere a gomas que en cuanto al color.

El cobre obra también catalíticamente ayudando a la formación de gomas, pero su acción disminuye después ya que inmediatamente forma compuestos de cobre que lo cubren y que no tienen el mismo poder catalítico.

Una de las pruebas para determinar goma potencial (método UOP. H-11), aprovecha esa propiedad del cobre y consiste en evaporar la gasolina en cápsula de dicho metal. Desde luego que no se puede tomar el dato como goma potencial verdadera, entre otras cosas, porque inmediatamente que se inicia la prueba se evaporan productos ligeros, constituídos en gran parte por hidrocarburos no saturados que, según vimos, son los que forman gomas. Esta prueba está cayendo en desuso.

La cantidad de goma potencial de una gasolina no es de consecuencias ni para la clase de gasolina ni para el motor que la use; no así la cantidad de goma actual, que es la responsable de los depósitos en los motores.

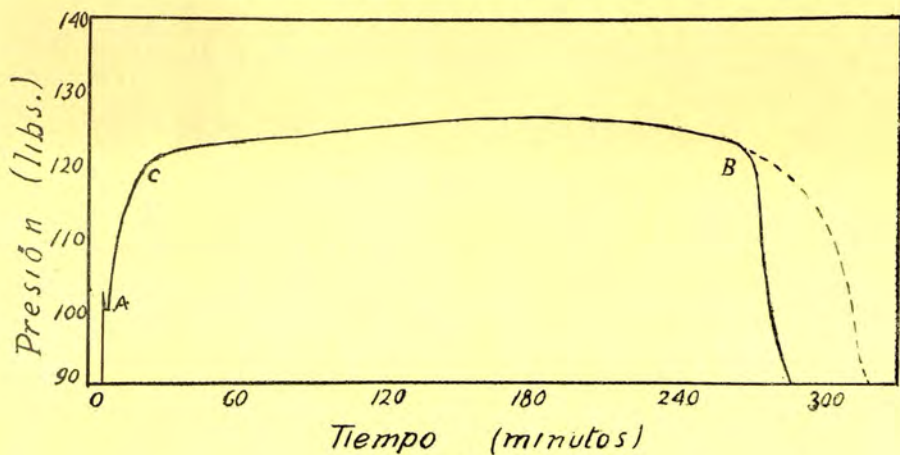
## ANTIOXIDANTES

Así como hay agentes que aceleraran de diversas maneras la formación de gomas, se ha visto por las distintas pruebas, que hay otros que retardan esa formación.

Una de las pruebas que se idearon para determinar goma potencial, consiste en someter a la gasolina a una presión con oxígeno y a una temperatura superior a la del ambiente. Al hacer las pruebas se vió en el manógrafo, contra lo que se esperaba, que la presión tardó algunos minutos en descender.

Lo que se sabía de la formación de gomas indicaba que en una prueba de esa naturaleza, inmediatamente habría una absorción de oxígeno y por tanto un descenso en la presión reinante. En diversas pruebas que se hicieron con diferentes gasolinas se vió que, unas más, otras menos, pero siempre tardaba unos cuantos minutos en iniciarse la absorción de oxígeno. A ese tiempo se le dió el nombre de "Período de Inducción" y se estableció el método (Hunn, Fischer y Blackwood. UOP. H-6).

Se aceptó como "Período de Inducción" al tiempo transcurrido desde que se inició el calentamiento (A), hasta que vino la rápida absorción de oxígeno (B), menos una corrección de 15 minutos por el tiempo que tardó en calentarse la bomba de metal y ponerse a la temperatura del baño. La forma clásica de la gráfica de un "Período de Inducción" hecha por el manógrafo, es más o menos así:



(A) es el punto en que se inicia el incremento en la presión motivado por el cambio de temperatura (de la ambiente a la de 100°C); (B) es el punto en que se considera que se inició la rápida absorción de oxígeno. La corrección será AC; y por tanto el "Período de Inducción" será el tiempo comprendido entre CB.

Sucede con frecuencia que no hay un punto definido que indique el principio de la absorción de oxígeno, sino que la gráfica presenta un arco amplio en el final.

Como ya se dijo, el "Período de Inducción" nos indica, en forma más o menos acertada, el punto en que se inicia la rápida descomposición de la gasolina, y en ninguna forma la goma potencial.

Como en este método se hace uso de artificios de aceleración, ha habido necesidad de establecer la equivalencia aproximada al tiempo que pueda durar una gasolina en almacén, en condiciones normales, ya que el dato que reporta es de utilidad.

Se comprende fácilmente que una de las principales ventajas de este método, es poder entenderse con los agentes retardadores en la descomposición de la gasolina; fué en esa forma como se tuvo conocimiento de su presencia.

En vista de que la formación de gomas es un proceso de oxidación, se ha convenido en llamar a estos agentes retardadores: Antioxidantes o bien Inhibidores.

Los antioxidantes, por regla general, son sustancias orgánicas, fácilmente oxidables, que estando en la gasolina en pequeña cantidad, le dan una notable estabilidad a la oxidación.

El resultado inmediato del conocimiento de la existencia de los antioxidantes, fué hacer uso de ellos para prevenir la descomposición de la gasolina, y con ese fin se estudiaron numerosos compuestos de diversos tipos, logrando magníficos resultados en la estabilidad de la gasolina, es decir que mediante una pequeña cantidad (~ 0.005%) de los compuestos de poder antioxidante, se ha obtenido una estabilidad apreciable.

## **MECANISMO DE LA OPERACION DE LOS ANTIOXIDANTES**

En el conocimiento del poder antioxidante de un compuesto no ha habido gran dificultad, pero no podemos decir lo mismo en lo que se refiere al mecanismo de la actuación de ellos. El conocimiento de dicho mecanismo es asunto de gran interés tanto teórico como

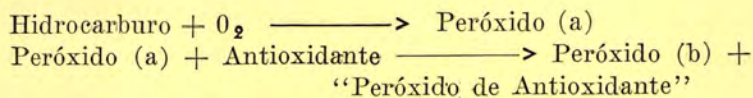
práctico. Hasta hoy las explicaciones que se han dado no se pueden tomar como definitivas, por más que algunas de ellas parece que son adecuadas.

Es notable el hecho de que una pequeña cantidad de antioxidante, a veces en relación de 1:40000, es capaz de detener casi completamente la oxidación. Prejuzgando el fenómeno, algunos llegaron a suponer que quizá no obedecía las leyes de química.

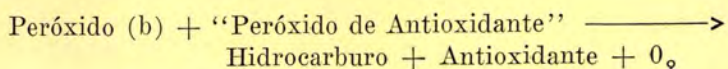
Existe la opinión de que se trata de una catálisis negativa; pero según lo que se sabe de catálisis, este fenómeno se caracteriza porque el agente no sufre deterioro. En el caso de los antioxidantes esto no sucede, pues hay un límite de efectividad, pasado el cual cesa la acción de ellos.

Moreau y Dufraisse, teniendo en cuenta la oxidación del antioxidante, propusieron un mecanismo sencillo:

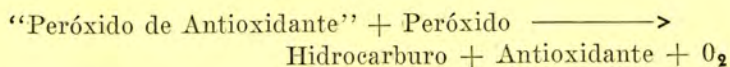
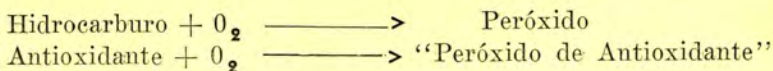
Los peróxidos provenientes de los hidrocarburos, digamos los peróxidos de hidrocarburo, pueden oxidar a las moléculas de antioxidante; o bien, los antioxidantes pueden ser directamente oxidados por el oxígeno, dando en ese caso un "peróxido de antioxidante". Esto lo representan así:



Los dos peróxidos reaccionan para destruirse y libertar oxígeno.



En el otro caso, en que el antioxidante puede ser oxidado directamente por el oxígeno molecular, no cambia el estado final:



Y retorna igualmente al estado original.

Tomando como cierto que la goma proceda de peróxidos, entonces el efecto del antioxidante es impedir el paso de peróxido a goma; una molécula de antioxidante puede descomponer muchas moléculas activas de peróxido hasta que al fin es eliminada, terminando entonces la efectividad del antioxidante.

Sin embargo, este mecanismo fué criticado por Milas y Perrín.

Hay otra hipótesis que se debe a Christiansen, en la que hace alusión a cierto encadenamiento de las moléculas reaccionantes, para explicar la formación de gomas.

Supuso que tiene lugar una reacción bimolecular y que sólo una fracción de los pares de moléculas deberán reaccionar, a menos que la reacción sea inmensurablemente rápida. Esas moléculas reaccionantes son muy activas y su energía excede a cierto valor. Después de la reacción, las moléculas de los productos de reacción poseen una energía provechosa, mucho mayor que la energía media, a la temperatura considerada. Esas moléculas tienen suficiente energía para activar otras moléculas al primer encuentro, y cuando esas reaccionen, las resultantes a su vez, vuelven a actuar como activantes, etc. Consecuentemente, es posible que se efectúe una reacción primaria, la cual dará lugar después a series completas de reacciones.

Blackstrom corrobora el segundo punto de la suposición de Christiansen diciendo: "El papel de un antioxidante en una oxidación, tanto fotoquímica como térmica, consiste en el rompimiento de las cadenas de reacción".

De los trabajos de Christiansen, Mikhailova y Neiman dedujeron la ecuación siguiente para relacionar la acción del antioxidante al grado de auto-oxidación:

$$W = \frac{No}{B - KC} \text{ en la que } W = \text{velocidad de las cadenas de reacción implicadas en la auto-oxidación de la gasolina; } No. = \text{número de centros primarios activos; } B = \text{probabilidad de ruptura; } C = \text{concentración del antioxidante y } K = \text{una constante.}$$

Diversos experimentos que se han hecho, han llevado a la conclusión de que la oxidación de la gasolina tiene lugar en la fase líquida y en la interfase líquido-gas. También han indicado los experimentos que la velocidad de reacción es inversamente proporcional a la longitud del período de inducción, y directamente pro-

porcional a la superficie de interfase gasolina-oxígeno. Suponiendo que durante el período de inducción, el antioxidante sea oxidado a una velocidad constante, el tiempo requerido para esta oxidación es proporcional a la concentración del antioxidante y naturalmente, a una mayor concentración aumentará el período de inducción de una gasolina (valor KC).

Mikhailova y Neiman, supusieron que el antioxidante rompe las cadenas de reacción en el lugar en que ocurren las reacciones. Y para determinar si los centros activos se forman en el seno o en la superficie, se han hecho cálculos estadísticos de la velocidad de oxidación. Los resultados estuvieron de acuerdo con el mecanismo de las cadenas de reacción, y se llegó a la conclusión que la formación de centros activos ocurre en la interfase líquido-gas, de la que crecen y difunden las cadenas de reacción en el seno del líquido.

Los partidarios de la catálisis negativa arguyen que “moléculas extrañas son capaces de tomar la energía de las moléculas de los productos de la reacción”, de que habló Christiansen.

Recientemente, Milas ha propuesto un mecanismo que se refiere a la habilidad de un antioxidante para evitar la continuación de las cadenas de reacción, y se base en estudios admitidos sobre lo relacionado con el electrón.

Milas considera como una propiedad más general que la oxidabilidad de los antioxidantes, la posesión de dobles ligaduras movibles, por medio de las cuales y frente a los peróxidos activos (tomándolos como los primeros productos de oxidación) es absorbido todo el exceso de energía, se previene la iniciación de nuevas cadenas de reacción y el grado de auto-oxidación es ampliamente reducido. “Las moléculas activas del antioxidante, pueden entonces ser oxidadas por el peróxido orgánico o por el oxígeno libre, o pueden combinarse con las moléculas antioxidantes activas, formando complejos inestables que pueden descomponerse para producir las moléculas originales de antioxidante”.

El mecanismo de cadenas tampoco ha sido completamente aceptado y las objeciones a su empleo han sido hechas por Moreau, Dufraisse y Dhar. Sin embargo, el mecanismo de las cadenas de reacción de Christiansen, aceptándolo y tomándolo como base, ha llevado a otras suposiciones que son de alguna utilidad.

## DIVERSOS TIPOS DE ANTIOXIDANTES

Los estudios hechos sobre diversos compuestos con propiedades como antioxidantes, han enseñado que no existe una característica general en la constitución de dichos compuestos, que sea la que imparta la propiedad antioxidante. Sí se ha visto que influye grandemente la constitución molecular de los diversos compuestos que pertenecen a un mismo tipo.

Algunos datos a este respecto son los siguientes:

Entre los del tipo fenólico vemos que el Fenol, por sí solo, tiene una acción antioxidante moderada.

En los de este tipo, vemos que el poder antioxidante de los grupos oxidrúlicos se intensifica con la introducción de radicales alquílicos, sobre todo cuando es en posición orto o para; uno de ellos en meta, aparentemente es de menor valor. Y se ve porque el m-Cresol no es más efectivo que el simple Fenol, y mucho menos que el o-Cresol o el p-Cresol.

La efectividad que imparte un grupo alquílico, aumenta considerablemente por dos grupos alquílicos: El 4-Hidroxi-1, 3-dimetilbenceno, con los grupos alquílicos en posición orto y para con relación al oxidrilo y el 2-Hidroxi-1, 3-dimetilbenceno con ambos grupos alquílicos en orto, dan períodos de inducción largos y de la misma longitud; en cambio, los isómeros que tienen los metilos en posición meta y para u orto y meta: 4-Hidroxi-1, 2-dimetilbenceno y 2-Hidroxi-1, 4-dimetilbenceno, dan períodos de inducción más cortos y aproximadamente iguales.

Igual que en el caso de un solo grupo alquílico, en el de dos grupos las posiciones orto y para son las más efectivas, mientras que la posición en meta es de menor efecto.

Haciendo comparación entre los dos últimos compuestos citados y los Cresoles, primero indicados, se ve que el segundo grupo metílico estará en posición meta, para que imparta alguna efectividad antioxidante.

Aparentemente un grupo isopropilo tiene preponderancia sobre el metilo y está el caso del Timol y Carvaerol, en los que el Timol es más efectivo y el oxidrilo está en posición orto con relación al isopropilo.

En el caso de la introducción de otro grupo oxidrilo, se repite el caso de la introducción de radicales alquílicas, es decir que las posi-



ciones orto o para con respecto al otro oxidrilo, son las más favorables. El Catecol es de los más poderosos antioxidantes, mientras que la Resorcina apenas si es mejor que el Fenol.

El caso de la Hidroquinona es que en almacén sí muestra buena efectividad, mientras que con la prueba del período de inducción aparece con bajo poder. A este respecto se juzga que las condiciones de prueba en el período de inducción, ocasiona una autooxidación de la Hidroquinona.

En el caso del Pirogalol hay mayor efectividad que en el Floroglucinol, que casi no la tiene, debido con seguridad a que sus oxidrilos están en orto con relación a uno de ellos, ya que son vicinales los tres oxidrilos.

Parece que el efecto de posición de los oxidrilos se extiende también a los derivados naftalénicos: vemos que el  $\alpha$ -Naftol es muy efectivo y el  $\beta$ -Naftol es menos.

Los compuestos de tipo fenólico más efectivos, de los estudiados hasta hoy, son: Catecol;  $\alpha$ -Naftol; 1, 5-Dihidro-naftaleno.

La introducción de un grupo aminado, en cualquier posición, a un fenol, aumenta su poder antioxidante, pero ese aumento varía con la posición que guarde, siendo el orden de efectividad; para, orto, meta.

Un grupo metilo en un p-Aminofenol, el 2-Amino-5-hidroxitolueno, dió muy buena efectividad.

Un grupo nitrado en un fenol no fué provechoso, en términos generales; y el 3-Nitro-4-hidroxitolueno fué menos efectivo que el p-Cresol, del que se deriva. Contrasta el 2-Amino-4-nitrofenol, que es bastante efectivo, pero seguramente lo es por la presencia del grupo amino.

Los compuestos más efectivos de estos tipos son: p-Aminofenol; 2-Amino-5-hidroxitolueno; 2-Amino-4-nitrofenol; los Bencil-p-aminofenol, etc.

Hemos visto en química que las propiedades de los fenoles difieren de las de los alcoholes, a pesar de su semejanza de constitución. A esas propiedades diferentes hay que agregar la del poder antioxidante, que en los alcoholes casi no es de tomarse en cuenta.

Las aminas, como tipo, no tienen marcada propiedad antioxidante en contraste con su actuación como constituyente molecular.

Las diaminas son más efectivas que las monoaminas, la p-Feni-

leno-diamina dió buen resultado. Las en orto o meta fueron más efectivas.

Las naftilaminas son mejores que las fenilaminas y principalmente en posición  $\alpha$ , pero no mucho mejores, exceptuando la fenil-naftilamina que es un antioxidante efectivo.

Parece que las aminas alifáticas no tienen interés.

Los amino-compuestos más efectivos son: p-Fenileno-diamina; p,p'-Diamino-difenilamina; 2, 4-Diamino-difenil-amina; Fenil- $\alpha$ -naftilamina.

La introducción de un halógeno como único sustituyente no tiene una acción que valga la pena.

En cambio, si la introducción del halógeno es en un compuesto cuya propiedad antioxidante ha sido acentuada por otras introducciones, sí es de algún efecto; y más porque el compuesto resultante es de mejor solubilidad en la gasolina.

Los compuestos halogenados más interesantes son: 4-Cloro-2-aminofenol; Bromo- $\beta$ -naftol.

Los éteres no tienen buen poder antioxidante, su estudio sólo ha permitido apreciar diferentes efectos con respecto a su estructura.

La presencia de un grupo éter y uno amino en un compuesto, si tiene ligera acción antioxidante. La ligera acción del Guayaacol aumentó notablemente con la introducción de un grupo butilo.

Las cetonas y quinonas estudiadas, no poseen una propiedad que se pueda tomar en cuenta y sólo puede mencionarse a la 1, 2-Naftoquinona y Quinhidrona.

Entre los ácidos estudiados no hay productos de acción antioxidante apreciable y sólo el Gálico mostró cierta efectividad.

Lo mismo sucede con los nitrocompuestos y los compuestos nitrogenados de otros tipos. Sólo se menciona la Fenilhidrazina.

De entre los compuestos sulfurados, sólo la Tiodifenilamina mostró muy buena acción antioxidante, en contraste con los demás estudiados que no son interesantes.

Entre diversos compuestos que se han estudiado vemos la Fenoxazina y algunos hidrocarburos, pero estos no de gran interés.

Las pruebas que se hicieron sobre determinaciones de peróxidos

en una gasolina cruda y fresca, indicaron que no sólo no había compuestos oxidantes, sino que la hacían aparecer ligeramente reductora; esto fué atribuido a error de manipulación y método. Más tarde, al hacer períodos de inducción de gasolinas frescas, con diferentes tratamientos, se vió claramente que un lavado con solución de NaOH abatió el período de inducción en forma notable; igual con solución de otras concentraciones que con N/10.

El caso se repitió lo mismo con gasolinas crudas de la planta de desintegración que con gasolinas tratadas con ácido y redestiladas, aunque en estas los períodos de inducción fueron siempre más largos. Esto último es muy explicable teniendo en cuenta que el tratamiento con  $H_2SO_4$  elimina algunos hidrocarburos no saturados, especialmente diolefinas.

Inmediatamente se piensa que el efecto del lavado con NaOH, fué eliminar acidez y que ella puede ser debida a  $H_2S$  presente. En el caso de la gasolina que ha sido tratada con  $H_2SO_4$ , esta es lavada con solución de NaOH para eliminar toda huella de acidez por el tratamiento, eliminando así, también, el  $H_2S$  antes de entrar a la planta redestiladora. Consecuentemente, un nuevo lavado con NaOH no debería influir en la gasolina redestilada. Sin embargo, las pruebas hechas nos dicen que no sucede así, y que el período de inducción disminuye con el nuevo lavado de NaOH.

Esta nueva aparición de  $H_2S$  (o de acidez antioxidante, cualquiera que sea) puede ser originada por las condiciones en que se opera la redestilación y provenir de la descomposición de los derivados sulfonados que quedaron del tratamiento con  $H_2SO_4$ ; o bien provenientes de la descomposición de los mercaptanos presentes (quizá más fácilmente de los primeros).

La acidez que reportan esas gasolinas es muy pequeña, puesto que son necesarias soluciones alcalinas N/100 para apreciarla y no se necesitan mayores concentraciones para que se perciba algún efecto antioxidante.

El tratamiento con plumbito de sodio y azufre restituyó siempre, una muy pequeña cantidad de tiempo en el período de inducción (15 minutos como término medio).

en una gasolina cruda y fresca, indicaron que no sólo no había compuestos oxidantes, sino que la hacían aparecer ligeramente reductora; esto fué atribuido a error de manipulación y método. Más tarde, al hacer períodos de inducción de gasolinas frescas, con diferentes tratamientos, se vió claramente que un lavado con solución de NaOH abatió el período de inducción en forma notable; igual con solución de otras concentraciones que con N/10.

El caso se repitió lo mismo con gasolinas crudas de la planta de desintegración que con gasolinas tratadas con ácido y redestiladas, aunque en estas los períodos de inducción fueron siempre más largos. Esto último es muy explicable teniendo en cuenta que el tratamiento con  $H_2SO_4$  elimina algunos hidrocarburos no saturados, especialmente diolefinas.

Inmediatamente se piensa que el efecto del lavado con NaOH, fué eliminar acidez y que ella puede ser debida a  $H_2S$  presente. En el caso de la gasolina que ha sido tratada con  $H_2SO_4$ , esta es lavada con solución de NaOH para eliminar toda huella de acidez por el tratamiento, eliminando así, también, el  $H_2S$  antes de entrar a la planta redestiladora. Consecuentemente, un nuevo lavado con NaOH no debería influir en la gasolina redestilada. Sin embargo, las pruebas hechas nos dicen que no sucede así, y que el período de inducción disminuye con el nuevo lavado de NaOH.

Esta nueva aparición de  $H_2S$  (o de acidez antioxidante, cualquiera que sea) puede ser originada por las condiciones en que se opera la redestilación y provenir de la descomposición de los derivados sulfonados que quedaron del tratamiento con  $H_2SO_4$ ; o bien provenientes de la descomposición de los mercaptanos presentes (quizá más fácilmente de los primeros).

La acidez que reportan esas gasolinas es muy pequeña, puesto que son necesarias soluciones alcalinas N/100 para apreciarla y no se necesitan mayores concentraciones para que se perciba algún efecto antioxidante.

El tratamiento con plumbito de sodio y azufre restituyó siempre, una muy pequeña cantidad de tiempo en el período de inducción (15 minutos como término medio).

## VALORACION DE LAS PROPIEDADES DE UN ANTIOXIDANTE

El sistema que se ha seguido para comparar, una con otra, la efectividad de los compuestos usados como antioxidantes es: Agregar a una gasolina una pequeña cantidad del antioxidante, que será en la misma proporción en todas las pruebas comparativas que se hagan y someterla a la prueba del período de inducción.

Ya dijimos al principio que los hidrocarburos no saturados son los responsables de la descomposición de la gasolina y en especial las diolefinas; y consecuentemente una cantidad de antioxidante dará mayor período de inducción para aquella gasolina que para esta.

De todo esto es fácil deducir que el uso de tal o cual gasolina en el estudio de antioxidantes, dará resultados que sólo pueden compararse y aplicarse en la refinería o laboratorio en que se disponga de esa misma gasolina; y aun así, esto es problemático ya que no puede haber constantemente un producto exactamente igual en una refinería, cosa que es fácil comprender.

Por las razones anteriores, se ha pensado en hacer uso de un hidrocarburo puro que sea invariable, y así obtener datos que sean comparables.

Lo indicado sería usar una olefina como hidrocarburo patrón. Podría ser el 2-Octeno, pero es muy costoso y no se obtendría con la pureza deseada. El 2-Penteno y Trimetiletileno no conviene por su bajo punto de ebullición. Otros como el Estireno, Indeno o Ciclopentadieno, son muy activos y se tendría que tomar precauciones, que serían molestas, para preservarlo de peróxidos y polímeros, si es que se desea obtener resultados exactos.

Se pensó en el Cicloexeno que no es costoso y que se puede obtener con aceptable pureza mediante una simple destilación del producto comercial, que nos daría un Cicloexeno con un punto de ebullición que variaría más o menos 0.1% del punto correcto. El Cicloexeno tiene un período de inducción de 45 minutos, pudiendo variar más o menos 5 minutos. Las pruebas iniciales con este hidrocarburo han sido satisfactorias, han coincidido; y además es fácilmente recuperable mediante destilación a vapor, y después fraccionación con una simple columna Hemppel, dejando un residuo que no baje del 10%. El producto así recuperado está exento de peróxidos. Es importante la destilación a vapor, por el hecho de que con la oxidación acelerada a que se le sujeta en la prueba del período de inducción, se

forma un producto de carácter explosivo, de naturaleza, probablemente peroxidica.

A la medida del poder de un antioxidante mediante el período de inducción con Cicloexeno, se le dió el nombre de "Número de Cicloexeno" y se definió como: "El aumento en el período de inducción del Cicloexeno que produce 0.002% en peso de un antioxidante".

Desde luego que se puede, y es conveniente, hacer mezclas tipo de gasolinas, relacionando su susceptibilidad a la oxidación con la del Cicloexeno, evitándose así el uso excesivo e innecesario de dicho hidrocarburo.

Las mezclas tipo de gasolinas pueden hacerse teniendo en cuenta los períodos de inducción de cada gasolina (presunto componente de la mezcla) y si es necesario, retardando el período de inducción de alguna gasolina inestable, mediante una gasolina primaria. Es por demás recordar que se deben usar gasolinas frescas y mantenerlas al abrigo del aire y la luz mientras que se usan. La comparación con el Cicloexeno se hará usando un antioxidante y en cantidad suficiente para hacer notar su efecto. Es conveniente usar el  $\alpha$ -Naftol por la regularidad de su acción y porque 0.002% es suficiente para indicar en forma bien definida el efecto antioxidante.

Es el caso que siendo el Cicloexeno un tanto resistente a la oxidación, un antioxidante poderoso daría períodos de inducción demasiado largos y, por otra parte, sería molesto usar cantidades muy pequeñas de antioxidante.

En atención a eso, es recomendable dejar la susceptibilidad a la oxidación de las mezclas tipo de gasolinas, a una relación de 1:5 con el Cicloexeno; es decir, que el aumento en el período de inducción del Cicloexeno producido por 0.002% de  $\alpha$ -Naftol, o de algún antioxidante, sea sensiblemente el mismo que el producido por 0.01% en la mezcla tipo. Haciendo pruebas comparativas de los períodos de inducción usando mayores concentraciones de antioxidante (repetimos: preferible  $\alpha$ -Naftol) en la relación dicha, obtendremos una igualdad aproximada en los resultados.

En esas circunstancias podemos ya determinar el "Número" de Cicloexeno" de un antioxidante, usando el 0.01% del compuesto en estudio y como la relación entre la mezcla y el Cicloexeno es de 1:5, será igual que usando 0.002% en el hidrocarburo patrón.

Naturalmente que la relación 1:5 no es obligatoria y puede ser

otra cualquiera, si así lo recomienda la conveniencia y en tal caso habrá que usar la cantidad adecuada del antioxidante en estudio para obtener términos en "Número de Cicloexeno".

Sobra repetir que las mezclas tipo, deben preservarse de la oxidación en una atmósfera de nitrógeno y en la obscuridad y podrá hacerse, si así lo amerita, una pequeña corrección en uno u otro sentido, pero siempre que no sea de importancia, porque en tal caso es mejor preparar nueva mezcla tipo.

Datos sobre la respuesta del Cicloexeno con algunos antioxidantes a diversa concentración, son éstos:

	Concen. %	Período de Inducción
Cicloexeno solo .....		45
Cicloexeno con:		
$\alpha$ -Naftol .....	0.0005	170
	0.001	315
	0.002	595
	0.004	1070
	0.005	1295
Fenil- $\alpha$ -naftilamina .....	0.002	135
4-Hidroxi-1,3-dimetilbenceno .....	0.002	65
Isoeugenol .....	0.002	50
Eugenol .....	0.002	15

Número de Cicloexeno de diferentes compuestos que han sido estudiados, son los siguientes y están calculados habiendo usado una mezcla tipo:

	Solvente usado	Período de inducción de la mezcla tipo	No. de Cicloexeno
Sin antioxidante .....		130	
0.01% de:			
p-Aminofenol .....	Hexona	1530	1400
2-Amino-5-hidroxitolueno .....	Hexona	1150	1020
Bencil-p-aminofenol .....	Hexona	1065	935
p-Hidroxifenilmorfolina .....	Hexona	1065	935
Dibencil-p-aminofenol .....	Hexona	1045	915
Pirogalol .....	Hexona	975	845
1,5-Dihidroxinaftaleno .....	Hexona	950	820
Catecol .....	Hexona	875	745
$\alpha$ -Naftol .....	Benceno	740	610

2,4-Diamino-difenilamina .....	Hexona	730	600
p-p' Diamino-difenilamina .....	Hexona	725	595
Tiodifenilamina .....	Benceno	665	535
p-Fenileno-diamina .....	Hexona	605	475
o-Aminofenol .....	Hexona	605	475
p-Amino-dietilnilina .....	Benceno	455	325
o-Fenileno-diamina .....	Hexona	440	310
Eter monometílico de la Hidro- quinona .....	Benceno	410	280
4-Cloro-2-aminofenol .....	Hexona	330	200
4-Hidroxi-1,3-dimetilbenceno ...	Benceno	315	185
m-Aminofenol .....	Hexona	315	185
Fenil- $\alpha$ -naftilamina .....	Benceno	315	185
2-Hidroxi-1,3-dimetilbenceno ...	Benceno	305	175
2-Amino-4-nitrofenol .....	Hexona	305	175
Eter dimetílico del Pirogalol ...	Benceno	280	150
Heptil-resorcinol .....	Benceno	270	140
Hexil-resorcinol .....	Benceno	270	140
2-Hidroxi-1,4-dimetilbenceno ...	Benceno	260	130
Timol .....	Benceno	255	125
m-Toluilenodiamina .....	Hexona	250	120
4-Hidroxi-1,2-dimetilbenceno ...	Benceno	240	110
m-Fenileno-diamina .....	Hexona	235	105
Butil-guayacol .....	Benceno	230	100
Acido Gálico .....	Hexona	215	85
Orcinol .....	Hexona	195	65
Eter monoetílico del Resorcinol .	Benceno	195	65
Resorcinol .....	Hexona	185	55
Eter monometílico del Resorcinol	Benceno	185	55
Iso-eugenol .....	Benceno	180	50
Eugenol .....	Benceno	180	50
5-Hidroxi-1,3-dimetilbenceno ...	Benceno	165	35
$\beta$ -Naftol .....	Benceno	165	35

No obstante que Rogers, Bussies y Waid han dicho que "la vida en almacén es una función lineal del período de inducción"; el uso de esta prueba como medio para conocer la efectividad de un anti-oxidante y la estabilidad de una gasolina que lo contiene, ha sido objeto de crítica. Se ha alegado, entre otras cosas, que las condicio-



nes en que se verifica la prueba, alta presión y temperatura, son muy diferentes a las condiciones normales de almacenamiento. Parece que en este sentido puede interpretarse, el que en las pruebas de período de inducción hechas a gasolinas que ya habían sufrido franco deterioro a la intemperie (las pruebas a que se alude en la introducción), no se ha obtenido un período menor de 30 minutos.

Según el concepto de que un antioxidante es una sustancia oxidable y que esta sufre una oxidación como consecuencia de su efecto inhibitor; debe haber una relación entre la facilidad con que se oxida y su poder antioxidante.

Podemos considerar la situación del antioxidante, cuando actúa en tal sentido, como miembro de un sistema de oxidación-reducción. El cambio de cargas, en uno y otro sentido, está determinado por el potencial que adquiere una solución, en la que figuran ambos estados de cargas, con concentraciones equivalentes y que humedezca un electrodo de platino platinado, cuando el otro electrodo es al normal de hidrógeno.

Por tanto el potencial de oxidación-reducción es una medida de la tendencia a ser oxidado o reducido el respectivo componente del sistema. En nuestro caso sería el reductor: el antioxidante.

En la correlación de los resultados obtenidos con la prueba del período de inducción y la determinación de los potenciales, se ve, en términos generales, que conforme decrece el potencial se alarga el período de inducción, notándose un máximo en el potencial, para caer después ligeramente. Esto es particularmente notable en compuestos que contienen grupos amino e hidroxílicos, lo cual se puede ver claramente en la gráfica III.

El período de inducción del Floroglucinol es más corto del que puede predecir su potencial. Además de tener todos sus hidroxilos en posición desfavorable: meta, uno con relación a otro (simétrico), es un compuesto sensible que puede ser destruido durante la prueba.

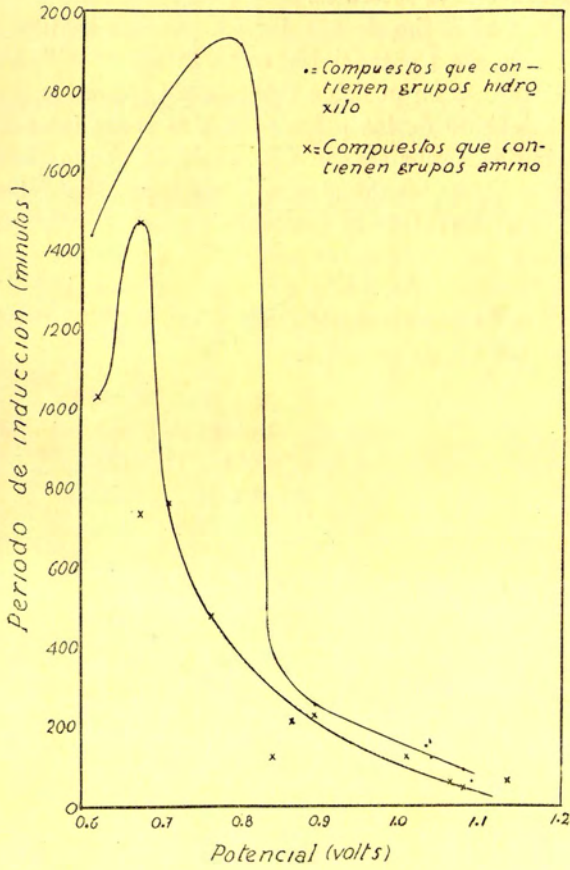
La influencia de la estructura molecular en la efectividad de los antioxidantes, resalta también en la prueba de los potenciales:

Se aprecia la superioridad de los compuestos, con sustituciones en orto o para sobre los isómeros sustituidos en meta, comparando Resorcinol y Catecol o Cresoles y Xilenoles.

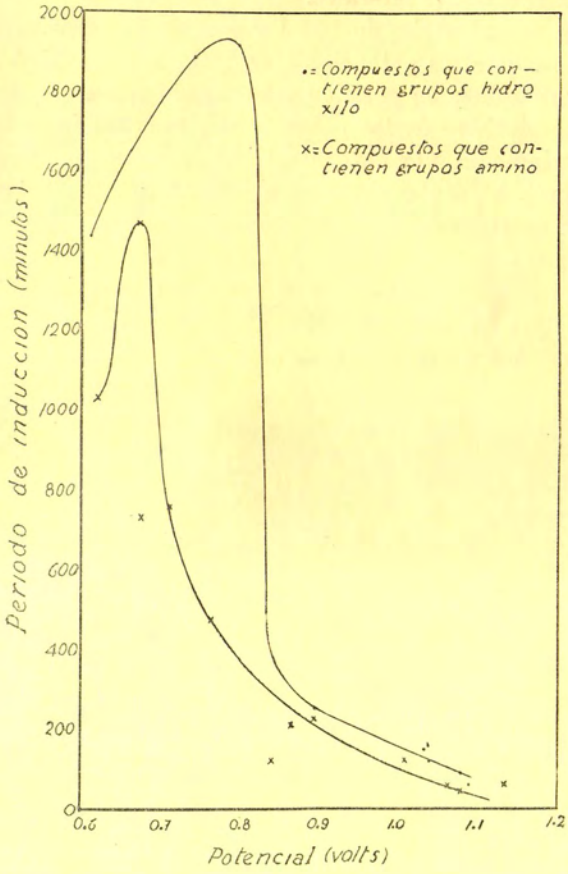
Son similares las relaciones orto y meta en la superioridad que manifiesta el  $\alpha$ -Naftol sobre el  $\beta$ -Naftol.

En el caso de los nitrofenoles, los derivados en meta tienen el

### III



III



más bajo potencial, pero no es mucho más que el de sus isómeros. Aumentando la concentración a 0.001 mol. por 100 gr. de gasolina, se vió que los compuestos en meta son casi tan efectivos como los en orto, muy superiores a los derivados en para.

En general, las aminas tienen, a potenciales iguales, un período de inducción más corto que los fenoles. Esto puede ser debido a la mayor tendencia que tienen las aminas a la autooxidación. También puede deberse a reacciones laterales.

De acuerdo con el hecho de que los compuestos sustituidos en meta tengan los más altos potenciales, se ve la superioridad de los aminofenoles y diaminas en posición orto o para sobre los isómeros en meta. La superioridad de los p-Aminofenoles sobre los o-Aminofenoles, no está indicada por alguna diferencia en el potencial y se atribuye a la probable autooxidación o a condensación del o-Aminofenol, ya que en este sentido es inestable.

En la tabla se reproducen datos publicados de los diversos compuestos que se han estudiado, junto con sus períodos de inducción hechos con gasolina de desintegración sola y con 0.00005 de mol. de antioxidante para 100 gr. de gasolina.

	Poten- cial Volts	Período de induc- ción en minutos.	Solvente.
Gasolina sola		45	
Pirogalol	0.609	1440	Etanol
2-Amino-5-hidroxitolueno	0.621	1035	"
Hidroquinona	0.631	135	"
Clorohidroquinona	0.636	210	"
p-Aminofenol	0.673	1470	"
o-Aminofenol	0.673	735	Metanol
1, 5-Dihidroxinaftaleno	0.673	1380	"
4-Cloro-2-aminofenol	0.678	795	"
p-Fenileno-diamina	0.710	765	Etanol
Catecol	0.742	1890	Metanol
Isoeugenol	0.757	240	Benceno
Eter dimetílico del Pirogalol	0.760	210	Etanol
p-Amino-dimetilanilina	0.674	480	"
$\alpha$ -Naftol	0.797	1920	Metanol
Floroglucinol	0.799	75	Etanol

Eugenol	0.831	150	Benceno
$\alpha$ -Naftilamina	0.841	120	Etanol
m-Tolileno-diamina	0.864	210	"
Guayacol	0.868	90	Benceno
p-Anisidina	0.892	120	Etanol
m-Aminofenol	0.894	225	"
4-Hidroxi-1,3-dimetilbenceno	0.895	255	Nada
2-Hidroxi-1,3-dimetilbenceno	0.895	255	"
Difenilamina	1.008	120	Etanol
$\beta$ -Naftol	1.017	255	Benceno
4-Hidroxi-1,2-dimetilbenceno	1.036	150	"
2-Hidroxi-1,4-dimetilbenceno	1.038	160	"
p-Cresol	1.038	165	Etanol
o-Cresol	1.040	120	Nada
Resorcinol	1.043	135	Etanol
$\beta$ -Naftilamina	1.074	60	"
p-Toluidina	1.077	45	Nada
m-Cresol	1.080	90	"
Fenol	1.089	60	Etanol
2-Amino-4-nitrofenol	1.107	825	"
Anilina	1.135	60	"
m-Nitrofenol	1.147	60	Benceno
3-Nitro-4-hidroxitolueno	1.138	75	Etanol
o-Nitrofenol	1.433	60	Nada
p-Nitrofenol	1.433	45	Benceno
o-Nitroanilina	1.479	45	"

Algunos de los datos anteriores han sido calculados por Fieser, según las diferencias y similitudes que ha establecido en la estructura y su efecto en el potencial de diversos compuestos, cuyo potencial ha sido determinado.

Por ejemplo: El potencial del 4-Cloro-2-aminofenol se estimó añadiendo al potencial del o-Aminofenol 0.673 volts., el valor dado por Fieser para el efecto impartido por la introducción de cloro 0.005 volts. Restando el efecto de un grupo metilo 0.052 volts., del potencial del p-Aminofenol 0.673 volts., tendremos el potencial del 2-Amino-5-hidroxitolueno 0.621 volts.

A la influencia que ejerce en el potencial un sustituyente en meta, Fieser no le concede más de un 16 o 18% de la ejercida por ese mismo grupo pero en posición orto o para.

Discutiendo la correlación entre el potencial y el valor antioxidante, Milas y Matill han sugerido que "quizá, en último análisis, el potencial y el valor antioxidante dependen del ordenamiento electrónico", y aunque eso está de acuerdo con la teoría de Milas sobre el mecanismo de los antioxidantes, existe la opinión fundada de que "sólo se trata de una tendencia general, sin que sea un índice absoluto de valor antioxidante".

Respecto de la Hidroquinona, tampoco el potencial está de acuerdo con la efectividad que muestra en almacenamiento, y lo mismo que para el período de inducción, se explica para el potencial: como debido a la directa autooxidación de la Hidroquinona; aunque en el potencial dicha autooxidación directa no es tan pronunciada como en la prueba de oxidación acelerada.

### **CARACTERISTICAS Y GENERALIDADES SOBRE EL MECANISMO DE LOS ANTIOXIDANTES.**

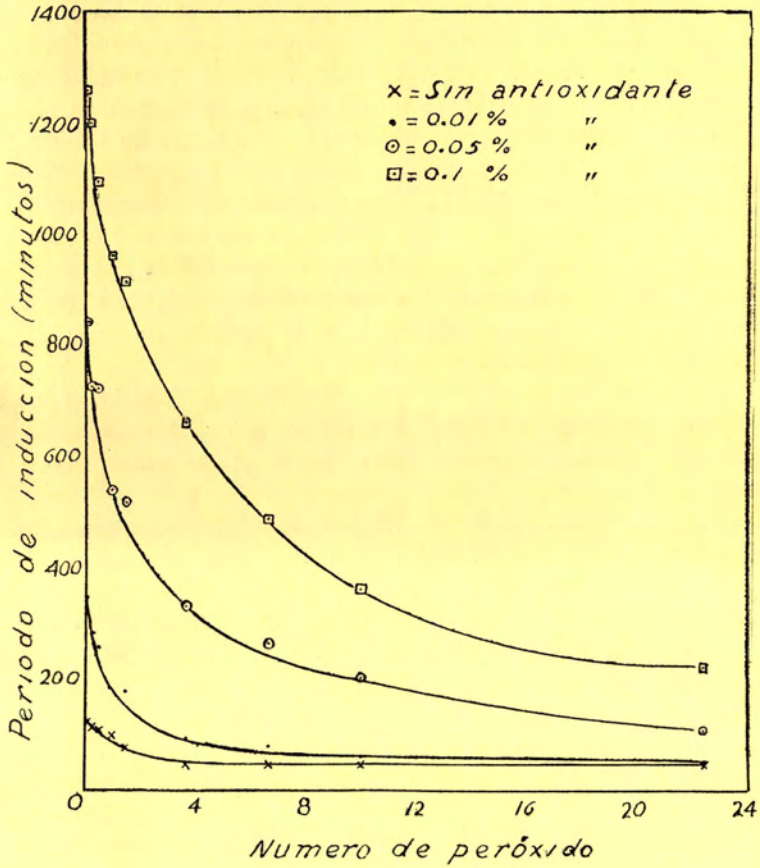
Ya hemos dicho que los antioxidantes se usan para evitar, o más bien, retardar el proceso de oxidación de la gasolina. Debemos aclarar que los antioxidantes no eliminan o destruyen las gomas que se hubieren formado antes de agregar el antioxidante; tampoco sirven como decolorantes, en el caso de que hubiere coloración como consecuencias de la oxidación.

Siendo que el antioxidante es un retardador, al agregarlo a una gasolina que haya iniciado su deterioro, este quedará suspendido por la acción del antioxidante, mientras él subsista y cuando cese su acción, el proceso de oxidación continuará normalmente.

La acción de un antioxidante es afectada por la presencia de peróxidos, reduciendo notablemente el efecto de una cantidad dada y será necesario hacer uso de una concentración mayor de antioxidante para obtener la estabilidad deseada.

La concentración de peróxido existente en una gasolina a la que se agregará un antioxidante es, por tanto, un dato de interés porque nos permite conocer el exceso aproximado de antioxidante que es necesario agregar, para obtener tal o cual resultado en la estabilidad. Pero, y según se desprende de lo que dijimos anteriormente, esa concentración de peróxido no debe llegar al grado requerido para iniciar la formación de gomas.

IV



La gráfica nos da una idea clara del efecto que tiene el contenido de peróxidos, según resultados obtenidos mediante pruebas de período de inducción con diversas concentraciones de antioxidante.

El "número de Peróxido" está tomando como el equivalente en gramos de oxígeno activo por 1,000 litros de gasolina (Método de Yule y Wilson).

La preservación de gasolinas sin refinar está sujeta a deficiencias, debido a los diferentes compuestos extraños que pueden ejercer una acción desfavorable a la del antioxidante y naturalmente, el posterior tratamiento destruiría, en parte o todo, el antioxidante.

Según pruebas que se han hecho, la concentración de un antioxidante no siempre produce un efecto proporcional en la gasolina; aunque hay bastantes casos en que se ve que sí hay un aumento proporcional en la estabilidad impartida.

Puede ser, que una gran concentración de antioxidante sea de resultados contrarios al objeto deseado, y en este sentido es la opinión de algunos autores partidarios de la catálisis negativa; ellos dicen: "Debido a la semejanza tan cercana que existe entre los dos tipos opuestos de acción catalítica, puede ser frecuente el caso de inversión en el sentido de la catálisis".

Aparte de la propiedad de efectividad que debe tener un antioxidante como tal, hay otras propiedades que contribuirán a que sea aplicable comercialmente, algunas de las cuales tienen carácter de importantes:

El antioxidante debe ser soluble en la gasolina en el grado necesario para que su adición no presente dificultades.

Sin embargo, el uso de solventes que sean miscibles con la gasolina, nos releva en parte, de esta propiedad, además nos permite una mayor facilidad en el sistema de adición del antioxidante a la gasolina.

Algunas veces el solvente afecta al período de inducción, pero esto no es de tomarse en cuenta a menos que se exagere su uso.

En las tablas anteriores se incluye también un solvente adecuado.

El antioxidante debe ser lo menos soluble posible en el agua, ya que el manejo de la gasolina frecuentemente la pone en contacto con ella, resultando que arrastraría al antioxidante dejando a la gasolina sin protección.

Desde luego que descartamos el lavado con agua de la gasolina en el tratamiento, porque el antioxidante se agregará siempre a ga-



solinas tratadas. Cuando circunstancias especiales motiven la preservación de una gasolina sin tratar, después de su tratamiento, y si es necesario, habrá que agregar nueva cantidad de antioxidante.

Un antioxidante no debe impartir color a la gasolina, obscureciéndola al estar almacenada.

Sucede que muchos de los antioxidantes más efectivos, tales como el Nitrofenol, las Fenileno-diaminas, los aminofenoles simples, los productos de condensación de las naftilaminas, el comercialmente llamado UOP. No. 4, etc., coloran la gasolina. Esto es un fenómeno complicado ya que el color producido, según parece, puede variar con la naturaleza de la gasolina y condiciones en que esté; pero se juzga que es debido en gran parte a la oxidación que sufre como consecuencia de su acción antioxidante.

Parece que en el caso de los aminofenoles, la tendencia a impartir color es disminuida con sustituciones en el grupo amino.

Al color no se le concede importancia en otros países, ya que las especificaciones legales permiten teñir la gasolina.

Un antioxidante debe ser suficientemente volátil para que sea arrastrado por la gasolina al volatizarse en el carburador del motor, y no deje depósitos. Por lo tanto es deseable un producto líquido que, por naturaleza, no forme los depósitos que formará o tenderá a formar un antioxidante sólido.

En las refinerías se tiene especial cuidado en que la gasolina refinada esté completamente neutra y exenta de azufre libre; así que es por demás indicar la conveniencia de eliminar completamente la alcalinidad residual del tratamiento, antes de agregar el antioxidante.

La presencia de alcalinidad, aun en pequeña cantidad, es suficiente para perjudicar la acción de algunos antioxidantes, pudiendo producirse además, compuestos colorantes o coloridos con algunos productos de oxidación de los mismos antioxidantes.

También podríamos decir algo sobre la acidez y del efecto perjudicial del azufre, aunque esté en tan pequeña cantidad que apenas la reporte la prueba de corrosión con cobre.



## CONCLUSIONES

Según los datos existentes, la estabilidad natural a la oxidación de la gasolina, se debe principalmente:

1) A la presencia de compuestos no hidrocarburos que acompañan a la gasolina y que pueden tener un efecto retardador:  $H_2S$ , RS-H, RS-SR', derivados sulfonados, etc.

2) A hidrocarburos que tengan acción antioxidante y que si bien no son poderosos, sí están en alguna proporción como constituyentes de la gasolina.

3) Al tiempo necesario requerido para alcanzar una concentración adecuada de peróxidos, que inicie la formación de gomas.

Siendo que el uso de los antioxidantes es satisfactorio, no tiene caso hacer gastos en tratamientos costosos para evitar o, cuando menos, disminuir la formación de gomas; además, alguna refinación en ese sentido traería una pérdida en el Número de Octano.

Sin embargo, el tratamiento absorbente de la gasolina en fase de vapor, da buenos resultados.

Es recomendable, para mayor efectividad del antioxidante, agregarlo a la gasolina inmediatamente después del tratamiento.

Puede mantenerse almacenada una gasolina cruda sin que sufra un deterioro apreciable, pero sólo durante 15 ó 20 días. Según parece hay un grado de coexistencia de peróxidos,  $H_2S$ , RS-H, etc., si es que actúan como antioxidantes realmente.



## BIBLIOGRAFIA.

“The Science of Petroleum”  
Oxford University Press.

“Chemical Refining of Petroleum”  
Vladimir A. Kalichevsky.

“Library Bulletin of Abstracts”

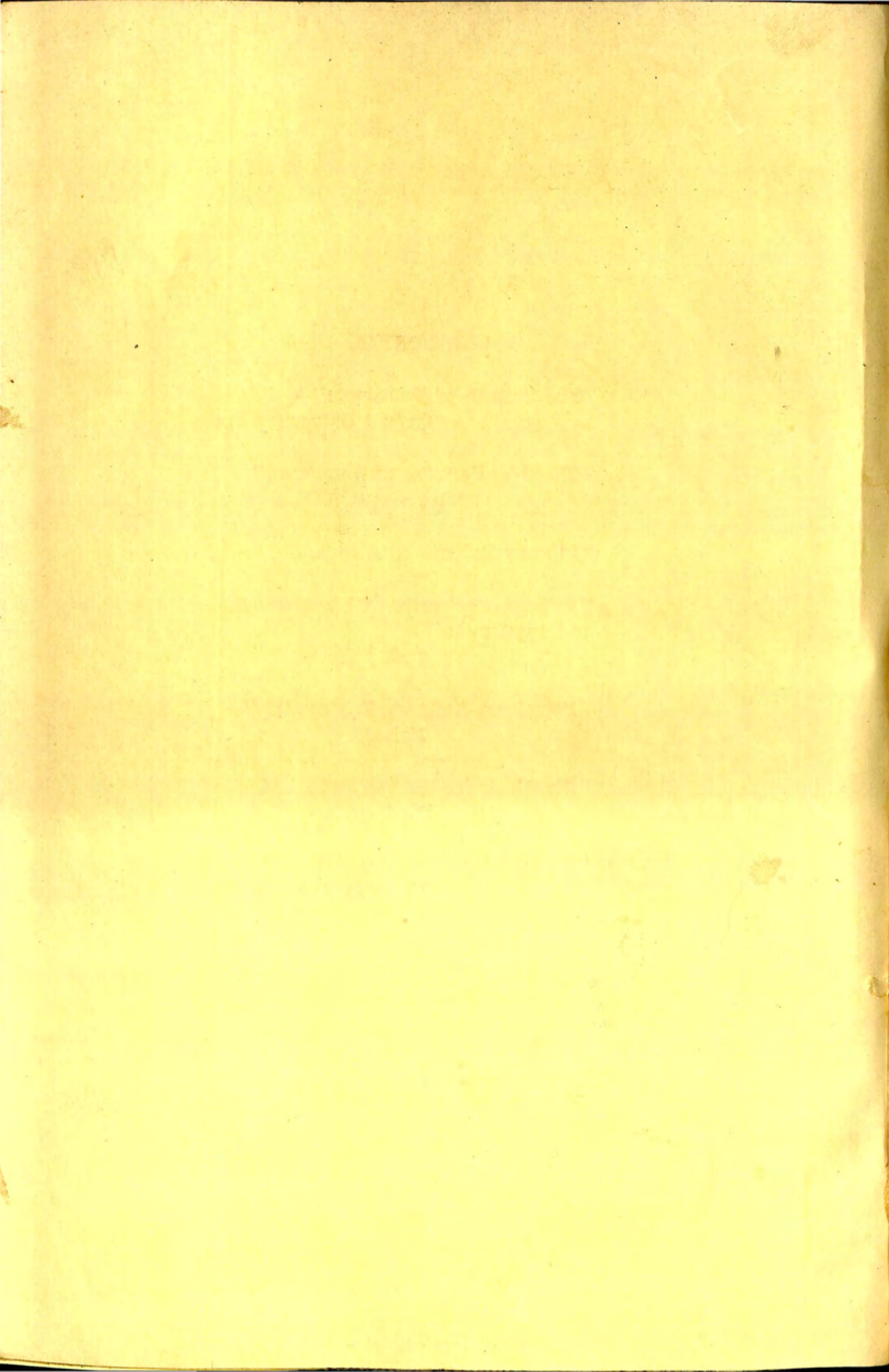
“Principles of motor fuel preparation  
and application”  
Nash y Howes.

“Petroleum Refinery Engineering”  
Nelson.

“Chemicals for the Petroleum Industry”  
Du Pont.

“Chemistry of Petroleum Derivatives”  
Carleton Ellis.

Datos de Egloff, Morrell, Lowry y  
Dryer publicados en “Industrial and  
Engineering Chemistry”.





## FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.







M  
1  
J-

