

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Los ácidos mono, di, y tricloroacéticos : nuevos
mineralizantes del plomotetraetilo en ethil-fluid y gasolinas
plomadas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Alfonso Contreras López

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION DE QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322356094

T1
543
CON

LOS ACIDOS MONO, DI, Y TRICLOROACETICOS NUEVOS
MINERALIZANTES DEL PLOMOTETRAETILO EN ETHIL-FLUID
Y GASOLINAS PLOMADAS.

62349563

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro34099.....

MEMORIA
para aspirar al título de
Doctor en ciencias
presentada por

ALFONSO CONTRERAS LOPEZ

Madrid, 1975

Director Catedrático D . L. GARCIA ESCOLAR

La investigación de que da cuenta este manuscrito se ha efectuado exclusivamente en los Laboratorios de Química General y Orgánica de la Cátedra del Grupo XV de Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid, siendo el desarrollo de una propuesta de Trabajo de Investigación del Catedrático de la Asignatura Dr. Luis Garcia Escolar. Se comenzó en Diciembre de 1. 968 y durante este tiempo lo dirigió, y vigiló el citado Catedrático.

Manifiesto aquí como doctorando mi agradecimiento al Catedrático Dr. Garcia Escolar por haber permitido la consecución de este trabajo que se ha llevado a efecto por su orientación, supervisión y estímulos constantes.

Hacemos constar nuestra gratitud al Doctor D. Antonio Mora (q. e. p. d) y a CAMPSA por facilitarnos las muestras necesarias - para la realización de este Trabajo.

Mostramos nuestro agradecimiento al Profesor Costa Novella
por hacerse cargo de la Ponencia de esta Tesis.

A mis padres

INDICE

	<u>Pág</u>
1. INTRODUCCION	1
2. JUSTIFICACION	14
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	19
4. ESTUDIO DEL ACIDO TRICLOROACETICO COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAE- TILO EN EL ETHYL-FLUID	41
4.1 Productos quimicos y material	43
4.2 Ensayos cualitativos del mineralizante sobre ethyl-fluid a la temperatura y luz ambientes del Laboratorio	46
4.3 Ensayos cuantitativos del mineralizante sobre ethyl-fluid. Métodos de contraste del ethyl- fluid	49
4.4 Mineralización cuantitativa con ácido tricloro- roacético	52
4.4.1 Mineralización cuantitativa a la tem- peratura ambiente	53
4.4.1,a Efecto de la cuantia de muestra de - ethyl-fluid en el tiempo de minerali- zación total	55

	<u>Pág</u>
4.4.1.b Efecto factor concentración ácido tri- cloroacético en el tiempo de minera- lización total	59
4.4.1.c Radiación Electromagnética. Luces visible y ultravioleta	66
4.4.2 Mineralización cuantitativa en calien- te (temperatura de ebullición) del - ethyl-fluid con solución de ácido tri- cloroacético en tetracloruro de carbo- no	72
4.4.2.a Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de minerali- zación total	74
4.4.2.b Efecto factor concentración ácido tri- cloroacético en el tiempo de minera- lización total	76
4.4.3 Nuevos procedimientos de mineraliza- ción del plomotetraetilo en el ethyl- fluid utilizando como reactivo minera- lizante solución de ácido tricloroacé- tico en tetracloruro de carbono	80

5.	ESTUDIO DEL ACIDO TRICLOROACETICO COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTRAETILO EN GASOLINA BLANCA CAMPSA -- PLOMADA POR NOSOTROS CON ETHYL-FLUID. GENERALIZACION A LOS DIFERENTES TIPOS DE GASOLINAS COMERCIALES PLOMADAS -- CAMPSA	95
5.1	Productos quimicos y material	97
5.2	Ensayos cualitativos del mineralizante sobre gasolina blanca Campsa plomada en estos Laboratorios	101
5.3	Ensayos cuantitativos del mineralizante sobre gasolinas plomadas en estos Laboratorios	104
5.3.1	Mineralización cuantitativa a la temperatura ordinaria	106
5.3.1.a	Radiación electromagnética. Luces visible y ultravioleta	110
5.3.2.b	Efecto factor concentración ácido tri-	

	cloroacético en el tiempo de mine	
	ralización total	124
5.3.3	Nuevo procedimiento de mineraliza-	
	ción del plomotetraetilo en gasolina	
	blanca Campsa plomada en estos La	
	boratorios, a la temperatura de ebu	
	llición, utilizando como reactivo mi	
	neralizante solución de ácido triclo	
	roacético en tetracloruro de carbo-	
	no	132
5.3.3.a	Generalización del procedimiento a	
	los diversos tipos de gasolinas co-	
	merciales plomadas Campsa	137
6.	ESTUDIO DEL ACIDO DICLOROACETICO COMO	
	NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAETI-	
	LO EN EL ETHYL-FLUID	156
6.1	Productos quimicos y material	157
6.2	Ensayos cualitativos del mineralizante sobre	
	ethyl-fluid a la temperatura y luz ambientes	
	del Laboratorio	160

	<u>Pág</u>
6.3 Mineralización cuantitativa con ácido dicloroacético	162
6.3.1 Mineralización cuantitativa a la temperatura ambiente	165
6.3.1.a Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total	167
6.3.1.b Efecto factor concentración ácido dicloroacético en el tiempo de mineralización total	170
6.3.1.c Radiación Electromagnética. Luces visible y ultravioleta	177
6.3.2 Mineralización en caliente (temperatura de ebullición) del ethyl-fluid con solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono	182
6.3.2.a Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total	184

	<u>Pág</u>
6. 3. 2. b Efecto factor concentración ácido dicloroacético en el tiempo de mi neralización total	186
6. 3. 3 Nuevo procedimiento de minerali- zación del plomotetraetilo en el - ethyl-fluid utilizando como reacti vo mineralizante solución de áci- do dicloroacético en tetracloruro de carbono a temperatura sensible mente la de ebullición del tetraclo- ruro de carbono (unos 80°C)	190
7. ESTUDIO DEL ACIDO DICLOROACÉTICO COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAE- TILO EN GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMADA POR NOSOTROS CON ETHYL-FLUID. GENERALI- ZACIÓN A LOS DIFERENTES TIPOS DE GASOLI- NAS COMERCIALES PLOMADAS CAMPSA	195
7. 1 Productos químicos y material	196

7.2	Ensayos cualitativos del mineralizante <u>so</u> bre gasolina blanca Campsa plomada en - estos Laboratorios	199
7.3	Ensayos cuantitativos del mineralizante sobre gasolina plomada en estos Labora- torios	201
7.3.1	Mineralización cuantitativa a la temperatura ambiente	202
7.3.1.a	Radiación Electromagnética. Luces visible y ultravioleta	205
7.3.2	Mineralización en caliente (<u>tem</u> peratura de ebullición) de la ga- solina con solución de ácido diclo <u>o</u> roacético en tetracloruro de car- bono	210
7.3.2.a	Efecto de la concentración en - plomo de la gasolina	
7.3.2.b	Efecto factor concentración ácido dicloroacético en el tiempo de <u>mi</u> neralización total	216

7.3.3	Nuevo procedimiento de <u>mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca Campsa plomada en estos Laboratorios a la temperatura de ebullición utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono</u>	222
7.3.3.a	Generalización del <u>procedimiento</u> descrito a los diversos tipos de gasolinas comerciales plomadas Campsa	226
8.	<u>ESTUDIO DEL ACIDO MONOCLOROACETICO COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAETILO EN EL ETHYL-FLUID</u>	241
8.1	Productos quimicos y material	243
8.2	Ensayos cualitativos del mineralizante sobre ethyl-fluid	246

	<u>Pág</u>
8.2.1 Ensayos a la temperatura y luz ambientes del Laboratorio	246
8.2.2 Ensayos a la temperatura ambiente - utilizando luz visible	247
8.2.3 Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz ultravioleta	247
8.2.4 Ensayos a la temperatura de ebullición	249
8.3 Mineralización cuantitativa con ácido monocloroacético	250
8.3.1 Mineralización cuantitativa en caliente (temperatura de ebullición) del ethyl-fluid con solución de ácido monocloroacético en cloroformo ...	250
8.3.1.a Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total	253
8.3.1.b Efecto factor concentración ácido monocloroacético en el tiempo de mineralización total	257

8.3.2	Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en ethylfluid utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido monocloroacético en cloroformo a -- temperatura sensiblemente la de ebullición del cloroformo (unos 62º C)	262
9.	ESTUDIO DEL ACIDO MONOCLOROACETICO COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAE <u>T</u> ILO EN GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMADA - POR NOSOTROS CON ETHYL-FLUID. GENERALIZACION A LOS DIFERENTES TIPOS DE GASOLINAS CO <u>M</u> MERCIALES PLOMADAS CAMPSA	267
9.1	Productos quimicos y material	269
9.2	Ensayos cualitativos del mineralizante sobre gasolina blanca Campsa plomada en estos Laboratorios	273
9.2.1	Ensayos a la temperatura y luz ambientes del laboratorio	273

	<u>Pág</u>
9.2.2 Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz visible	274
9.2.3 Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz ultravioleta	274
9.2.4 Ensayos a la temperatura de ebullición	
9.3 Mineralización cuantitativa en caliente (temperatura de ebullición) de la gasolina con solución de ácido monocloroacético en cloroformo	278
9.3.1 Efecto de la concentración en plomo de la gasolina	278
9.3.2 Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca Campsa plomada en estos Laboratorios , a la temperatura de ebullición utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido monocloroacético en cloroformo	284

9.3.2.a	Generalización del procedimiento descrito a los diversos tipos de - gasolinas comerciales plomadas	
	Campsa	288
10.	CONCLUSIONES	302
11.	BIBLIOGRAFIA	307

1. - I N T R O D U C C I O N

=====

Thomas Midgley Jr., T. A. Boyd y C. A. Hochwalt despues de detalladas y sistemáticas investigaciones llegaron a establecer que el plomotetraetilo era el aditivo antidetonante más efectivo -- para combustibles de motor de combustión interna. (1, 2). Posteriormente se ha propuesto para el mismo fin el plomotetrametilo como consecuencia de su mejor distribución en los cilindros, habiendo aparecido varios trabajos en los que se comparan las propiedades antidetonantes de ambos alquilos de plomo. (3, 4, 5). Actualmente el plomotetraetilo, el plomotetrametilo y sus mezclas físicas y derivados mixtos son los aditivos antidetonantes -- que se emplean de una manera casi exclusiva.

Otra forma de aumentar el N. O. (nº de octano) de un carburante

es añadirle cantidades importantes de otros combustibles que lo mejoran en este aspecto como benceno, alcohol étilico, acetato de etilo, eter diisopropílico etc, y que evitan la contaminación -- debida al plomo. Sin embargo y debido a la carestia del método se siguen mejorando los carburantes en cuanto a N. O. por el procedimiento de los aditivos a base de alquilos de plomo, más aun - teniendo en cuenta, como más adelante se comenta, que el plomo que se lanza a la atmósfera por los motores de combustión interna no es ni mucho menos el que en realidad se encuentra.

La contaminación ambiente en plomo no solo es atribuible al uso de aditivos plomados sino que tambien contribuyen a ella - los pigmentos a base de plomo y productos de dicho metal, estimandose que estos últimos factores proporcionan más del doble - que el procedente de los carburantes

Un reciente informe del Comite sobre Efectos Biológicos - de los Contaminantes Atmosféricos de Estados Unidos, (6), dice que las concentraciones de plomo encontradas en las atmosferas de las ciudades no alcanzan niveles peligrosos para el hombre y - que en los últimos 15 años tales niveles han permanecido practicamente constantes a pesar del creciente aumento del uso del automovil y por lo tanto de combustibles plomados. La concentración de plomo ambiental en la mayor parte de las ciudades U. S. A. es

de 1 a 3 micrográmos por m³ y de 0,10 microgramos por m³ en las zonas rurales (7, 8, 9, 10). Dichos valores estan muy por debajo de los aceptados como no perjudiciales por la Asociación Americana de Higiene Industrial.

Respecto a Europa las concentraciones de plomo que aparecen en la atmosfera de las ciudades, son en todos los casos menores que los de las ciudades americanas (11, 12, 13). Igual ocurre en las ciudades del Japon (14).

El plomo proveniente de los escapes se presenta en forma de haluros como consecuencia de utilizarse industrialmente los alquilos de plomo mezclados con dibromuro, dicloruro de etileno o con ambos. Estos hidrocarburos halogenados tienen por misión transformar el oxido de plomo, que se produce en la combustión del carburante plomado, en bromuro o cloruro de plomo más volatiles y que son eliminados en gran parte con los gases de escape. Parece ser que con el tiempo estos haluros pasan a carbonatos, carbonatos básicos y óxidos, menos solubles en la atmósfera (15). Las particulas de dichos compuestos de plomo en los gases de escape presentan un diametro de 0,2 a 0,9 micrones (16, 17). Se estima que las de

tamaño mayor de 0,5 micrones, se autoeliminan por precipitación, quedando las de menor diametro suspendidas en la atmosfera (18, 19). La vida media de éstas en el aire es de una a cuatro semanas, eliminandose por agregación previa de unas a otras y precipitación ulterior (20, 21). Tambien es conocido que el agente mas efectivo para la eliminación de los compuestos de plomo del ambiente es la lluvia (22); sin embargo, en el agua potable, no suelen aparecer concentraciones medias de plomo superiores a 4 p. p. b. (23). Por lo tanto hay que admitir, que el plomo queda retenido en el curso de las aguas o por filtración a traves del suelo, en el primer caso, son los cienos y la materia orgánica los que actuan de coagulantes (24).

Tambien se ha investigado sobre la relación niveles de plomo en el ambiente con niveles en sangre y orina en personas, llegandose a la conclusión de que determinadas personas, como mecánicos, agentes de tráfico, etc. presentan concentraciones de plomo en sangre más altas que las de personas de otras profesiones (25). Este supuesto no puede tomarse muy en serio, puesto que por via digestiva en bebidas y alimentos, se ingieren cantidades mayores de plomo que por via pulmonar (26). Apoya esta teoría el que se haya identificado el plomo en todos los tejidos -

del cuerpo humano, incluso de los que viven en ambientes no contaminados, pues los aborígenes de Nueva Guinea, por ejemplo, que habitan en zonas de inexistente industria y motorización, presentan niveles de plomo en sangre más altos que los medidos en los californianos. Esto lleva a la conclusión de que alimentos y bebidas, son la causa definitiva del plomo en el hombre.

Otra cuestión que preocupa, es el que si el contenido de los alimentos en plomo aumenta desde el uso de los aditivos -- conteniendo dicho metal, queda desvirtuada por las investigaciones llevadas a cabo por Ter Haar (27) puesto que ha demostrado que vegetales cultivados en aire filtrado con una concentración en plomo de 0,09 microgramos por m³. , presentan valores en dicho metal equivalentes a los cosechados en ambiente contaminado o normal. Otros trabajos indican que las plantas son casi insensibles a marcados cambios en la concentración del -- plomo en los suelos de cultivo. (28).

Otra cuestión investigada ha sido el efecto inhibitor del plomo sobre la enzima ALA-D (ácido delta amino levulinico -- deshidrolasa) que activa una de las etapas de la hemosíntesis. -- Esta enzima disminuye su actividad por efecto del plomo (29, 30).

Como quiera que otras muchas sustancias - cobre, mercurio, cinc alcohol, urea y dióxido de carbono - reducen también dicha actividad, no le cabe solamente al plomo la responsabilidad en este aspecto (31).

Otro inconveniente atribuible a los derivados alquilados de plomo es el que promueven la presencia de partículas sólidas en el aire. Se han realizado varios trabajos en este sentido, y todos coinciden en que la emisión de partículas sólidas por los motores de automóviles cuando emplean gasolinas plomadas es del orden de 0,36 grs. por milla recorrida (32, 33, 34). De esta cantidad sólo $1/3$ corresponde a compuestos de plomo, y de este plomo emitido sólo permanece en la atmósfera alrededor del 63 % en estado de partículas; el otro 37 % cae rápidamente al suelo como consecuencia de su tamaño.

Otros trabajos han estudiado comparativamente el efecto de producción de partículas por gasolinas plomadas y no plomadas, resultando que con las primeras suponen 0,36 grs. por milla recorrida y 0,18 grs. con las segundas, (35, 36). Refiriendo estas cantidades a volumen (teniendo en cuenta que la densidad media para los compuestos de plomo es de unos 6 grs/ml. y -

para los compuestos en el caso de gasolinas no plomadas de --
0,8 grs/ml.), se aprecia que el volumen de partículas emitidas
es cinco veces mayor en el caso de gasolinas no plomadas.

Interesa por otra parte conocer el porcentaje con que -
contribuyen los motores de automóvil al total de partículas en -
la atmósfera. Según el Servicio USA de Salud Pública (37), se
admite que los vehículos de gasolina contribuyen por debajo del
1,8 %, por ello la contribución del plomo es inferior al 1% .

Otra cuestión atribuible al plomo es la de combustión de
alquilos y depósitos en las cámaras de combustión, y emisiones
de gases de escape.

Con el tiempo de funcionamiento las paredes de la cámara
de combustión de un motor de encendido a base de chispa se re-
cubren de una capa o depósito sólido heterogéneo, sea o no plo-
mado el carburante. Estos depósitos provocan varios inconvenientes
tes. Por un lado puesto que al reducir la cámara de combustión
precisan de un carburante de mayor N.O. , por otro, debidas a
la mala conductividad térmica del recubrimiento y su acción --
catalítica sobre las reacciones de combustión que provocan el
autoencendido, seguido de un aumento en la emisión de gases no

deseables por el escape. La cuantía de dichos depósitos sólidos varía según que el combustible lleve o no aditivos de plomo. Las experiencias del Instituto Francés del Petróleo (39) muestran - que después de usar un carburante plomado los compuestos de plomo presentes en los depósitos representan del 60 al 90 % de la masa total de los mismos. Se afirma en otros trabajos de investigación que el plomo presenta una acción catalítica activa en la combustión del carbón, lo que justifica tan crecidos porcentajes al considerar la acción coadyuvante de los compuestos de plomo sobre la eliminación de los carbonosos (38, 40).

Se han hecho experiencias para determinar la influencia - de la masa de los depósitos respecto del aumento en el valor de N.O. y emisiones de gases de escape que son las más importantes repercusiones negativas a que dan lugar.

Investigaciones de la Ethyl-fluid Corp. , han comprobado - que vehículos con funcionamiento de dos años o más con gasolinas no plomadas, precisan de gasolinas con N.O. superiores -- -3,6 N.O. R. (N.O. Research) para gasolinas premium y 4,6 -- N.O. R. para gasolinas normales - que los que funcionaron durante tiempo equivalente con gasolinas plomadas(41). Esta necesidad de mayores N.O. suponen serias complicaciones para el futuro puesto

que automoviles proyectados para que funcionen con gasolinas de 91 N. O. R. (caso de los automoviles americanos fabricados desde 1972) tendrán que disminuir su relación de compresión - como consecuencia de estos aumentos en la necesidad de octanaje, de lo cual resulta menos economía de combustible y duración del motor.

En relación a los gases de escape es bien conocido que - aumentan cuando lo hacen los depósitos, emitiendose hidrocarburos; lo que depende de gran variedad de factores como tipo de motor, utilización, y composición de la gasolina. En este sentido investigadores de la Du Pont (42) y de la Ethyl-fluid (43) han - comparado la emisión de hidrocarburos por gasolinas plomadas o nó, apareciendo un aumento del 7 % en las de plomo según Du Pont y del 1 % según Ethyl-Fluid.

Todos estan de acuerdo en que la presencia de plomo no afecta a la emisión de óxido de carbono y óxidos de nitrógeno -- (42, 43, 44, 45).

El plomo tambien afecta al uso de sistemas anticontaminantes o base de catalizadores que como se sabe es una de las

posibles soluciones al problema. Cualquier sistema anticontaminante para automóviles sea la gasolina utilizada plomada o no deberá disminuir o eliminar por completo las emisiones de monóxido de carbono, así como las de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. El contaminante más perjudicial es el monóxido de carbono y es consecuencia de la insuficiencia de aire, formandose tanto más cuanto mas rica en combustible sea la mezcla. De dos maneras se corrige este inconveniente: Evitando su formación o pasandole posteriormente a dióxido de carbono. El primer caso supone el disponer de un sistema de carburación que proporcione en todo momento la relación combustible/aire que produzca un minimo de monóxido de carbono y un sistema de combustión que baje al máximo este mínimo. Los inconvenientes que se presentan en este caso son el aumento de temperatura del ciclo y la necesidad de carburadores excesivamente complejos. El aumento de la temperatura del ciclo trae como consecuencias un mayor grado de oxidación del nitrógeno atmosférico y la posibilidad de autoencendido. (46)

En este sentido la Ethyl-Fluid ha desarrollado su "reactor de mezcla pobre" que disminuye grandemente las emisiones de los automóviles funcionando con gasolinas plomadas de N. O. altos

y que supone solamente cuatro modificaciones del motor. El 2º procedimiento a base de una oxidación del monóxido a dióxido de carbono se consigue de diferentes maneras: oxidando los gases que escapan mediante inyecciones de aire pasada la válvula de escape; o bien quemando los gases de escape mediante un quemador especial; o oxidando los citados gases catalíticamente. Este último método ha resultado el mas efectivo y caro.

La mayoría de los catalizadores propuestos son anulados por la presencia de compuestos de plomo, lo que justificaría su eliminación, al menos parcial de las gasolinas.

Como lo dicho no es solución satisfactoria, se considera este punto con más detalle. Hasta el momento no se dispone de un sistema catalítico práctico, debido a su poca duración (47, 50) agravandose este problema por la frecuente presencia de óxidos de azufre en los gases de escape (47, 48, 49). Por otra parte se supone que la oxidación catalítica solo será necesaria si hubieran de cumplirse las normas de la EPA (Environmental Protection Agency) para el año 1. 976.

Hasta aquí se han expuesto los aspectos negativos del uso de los alquilos de plomo. A continuación se expone las situaciones que se produciran, al no utilizarse tales aditivos plomados.

La primera sería la necesidad de buscar algun compuesto que los sustituya y hasta ahora no se conocen otros que los hidrocarburos aromáticos, lo que supondrá un incremento de los que las gasolinas de por si ya tienen de un 15 a un 55 % (51). El -- Bureau de Minas U. S. A. que ha investigado sobre el particular, afirma que las gasolinas de alto octanaje a base de aromáticos -a parte de las manifestaciones tóxicas de estos compuestos sobre todo para la mujer- , contaminaran la atmósfera aún mas que las plomadas debido a que los gases de escape que se producen, contribuyen a incrementar el llamado "smog" fotoquímico por ser dichos gases procedentes de aromáticos, un 25 - 38 % mas reactivos fotoquimicamente que los de gasolinas sin adición de - aromáticos (52), apareciendo en mayor proporción en el ambiente productos altamente irritantes como los aldehidos aromáticos (53) y fenoles (54), y lo que es peor cancerígenos como son los hidrocarburos aromáticos polinucleares (54, 55).

Otro inconveniente del uso de aromáticos es que el proceso a que hay que someter las gasolinas para enriquecerlas en dichos compuestos supone un gran encarecimiento por lo costoso -- y bajo rendimiento, muy inferior a si la gasolina no se enriquece en aromáticos. En este aspecto el plomotetraetilo supone para los Estados Unidos, por ejemplo, un ahorro en petróleo del orden de los 250 millones de barriles al año, que se preveen sean 350 millones en 1. 980. (56)

De lo informado hasta aquí resulta que el octanaje conveniente de las gasolinas seguirá por el momento consiguiendose con aditivos plomados en tanto no existan razones que justifiquen sobradamente la conveniencia de otro procedimiento.

2.- JUSTIFICACION
=====

El hecho de que no exista otro procedimiento rentable de mejorar el octanaje de las gasolinas si no es con compuestos orgánicos de plomo, que pequeñas variaciones en el contenido en plomo de estas produzcan sensibles variaciones en cuanto a su autoencendido, y el carácter elevadamente tóxico del plomo y sus derivados, hace que sea de la mayor importancia el disponer de métodos de mineralización del plomo en derivados orgánicos y gasolinas plomadas, puesto que métodos de determinación del plomo hay muchos y excelentes, pero su bondad se fundamenta en un proceso de mineralización cuantitativo, no agresivo para el operador y lo suficientemente rápido. Creemos que estas causas son motivo más que suficiente para promover el presente trabajo de investigación.

Los métodos de determinación de plomo en sus derivados orgánicos y combustibles son de tipo fisico-químico y químico.- Entre los primeros estan principalmente los de absorción y fluorescencia de rayos-X, espectroscopía de absorción atómica, cromatográficos ... etc. Métodos que precisan de costosos equipos, colecciones de patrones en bastantes casos y el disponer de especialistas en tales técnicas, lo que hace difícil o imposible en un laboratorio no especializado llevar a cabo tales tipos de análisis con dichas técnicas. Este es el motivo por el cual, a pesar de la aparición de los nuevos métodos fisico-químicos, se sigan empleando mayoritariamente los químicos, y las revistas presenten con frecuencia la propuesta de nuevos mineralizantes.

Los procedimientos de mineralización en todos los casos presuponen el tratamiento con un halógeno, un halogenante , o un ácido más o menos concentrado. Los que emplean este último -- tipo de mineralizantes son poco convenientes por necesitar de -- mucho tiempo para la mineralización íntegra y de uso molesto -- por la fácil formación de resinas y desprendimiento de gases tóxicos e irritantes, y lo mismo sucede, en el caso de los que -- emplean halógenos, al de Epler (150) que utiliza solución saturada de bromo en tetracloruro de carbono, lo que provoca gran --

cantidad de resinas en las gasolinas con no saturados y desprende gran cantidad de bromo tanto cuando se mineraliza como cuando se trata de disolver el plomo en ácido nítrico para su determinación.

Los inconvenientes y defectos citados han llevado a varios investigadores a buscar nuevos mineralizantes a base de ácidos, halógenos o halogenantes que mejoren los existentes, y que han conseguido con mayor o menor fortuna como más adelante se verá.

El presente trabajo pertenece al grupo último, halogenantes, con las miras de evitar la formación de resinas, y conseguir un potencial de halogenación regulable según las circunstancias y una velocidad de mineralización suficientemente rápida.

En esta investigación se ha elegido la serie halogenada del ácido acético: ácidos tri, di y monocloroacéticos.

La mineralización de derivados orgánicos plomados a base de ácido acético - aunque no bajo este aspecto- ha sido estudiado por Browne y Reid (57) que llegan a la conclusión de que el -- tratamiento del plomotetraetilo con ácido acético en cualquier clase de condiciones, no conduce a la formación de acetato de -

plomo (II), sino a acetato de trietilplomo y diacetato de dietilplomo; por lo tanto el ácido acético no es reactivo adecuado para la mineralización de los alquilos de plomo.

Se sabe que los ácidos fuertes y en caliente mineralizan en más o menos tiempo las moléculas de alquilos de plomo; esta es la idea que nos lleva a emplear los derivados halogenados del ácido acético pues disponemos de unos ácidos de fuerza gradual según el número de átomos de halógeno introducidos en la molécula y de un poder halogenante también regulable, por lo que el uso de estos reactivos combina ambas acciones - la de ácido y halogenante - para mineralizar la molécula.

Las directrices del presente trabajo de investigación han sido la búsqueda de un mineralizante que reúna las siguientes características:

- 1) - No ser de uso molesto, ni de reacción violenta que provoque la formación de resinas.
- 2) - Que los productos resultantes de la mineralización sean solubles en agua.

- 3) - Ser soluble el reactivo en una amplia variedad de disolventes inorgánicos y orgánicos empezando - por el agua hasta otros menos polares.
- 4) - Que el reactivo y sus soluciones presentan alta - estabilidad no deteriorandose con el tiempo.
- 5) - Que la velocidad de mineralización sea práctica.

A lo largo del trabajo se apreciará que las condiciones que preceden se cumplen con amplitud por los reactivos presentados.

3. - ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS
=====

Los métodos de determinación del plomo en alqueros de plomo, en correctores a base de ellos y en gasolinas plomadas que aparecen en la bibliografía pueden incluirse en dos grupos: los que emplean técnicas fisicoquímicas y los de tipo eminentemente químico. Estos últimos son los de mayor uso por las circunstancias que ya hemos señalado; no obstante lo cual se presenta a continuación - una reseña bibliográfica de todos para mejor conocer el estado actual del problema que abordamos.

La bibliografía de que disponemos respecto a los fisicoquímicos registra métodos de fluorescencia de rayos X, de espectrometría de absorción atómica, de cromatografía de gases, y polarográficos principalmente, precisando algunos de un proceso de mineralización previa y otros no. Lógicamente estos últimos son los más rápidos y los trataremos en primer lugar.

3. 1. - MÉTODOS FISICO-QUIMICOS QUE NO PRECISAN DE MINERALIZACION.

Los hay basados en la absorción y fluorescencia de rayos X, cromatografía de gases, espectroscopía de absorción atómica. fotometría de llama, espectrometría de masas, y en turbidimetrías. Son en general procedimientos rápidos y de bastante precisión presentando los inconvenientes de precisar de costosos equipos, y personal especializado.

3. 1. 1. - Métodos basados en la Absorción y Fluorescencia de Rayos X

El primer trabajo sobre determinación de plomotetraetilo en gasolinas por absorción de Rayos X, es el de Aborn y Brown que data de 1. 929 (58), y desde entonces han sido numerosos los trabajos aplicando esta técnica que fundamentalmente se conserva. Sullivan y -- Friedman (60) emplean un contador Geiger en vez del detector de ionización que usaron Aborn y Brown y reducen el voltaje del ánodo para incrementar la sensibilidad. Calingaert, Lamb y Col (61) en -- 1. 950 utilizan un espectrofotómetro recién introducido en el mercado por la General Electric que tenía la ventaja de presentar menos fluctuaciones en el voltaje, lo que se traducía en una mayor constancia

de los coeficientes de absorción y por tanto en resultados más exactos.

Los inconvenientes de esta técnica están relacionados con el hecho de tener que conocer la cantidad de plomotetraetilo por la diferencia de absorción de un patrón y la muestra conteniendo plomotetraetilo, por lo que para obtener buenos resultados son necesarias las siguientes complicadas premisas: a) minimizar la variación de absorbancia debida a los diferentes componentes de la gasolina estudiada, b) establecer relaciones diferentes entre absorbancia y cantidad de plomotetraetilo según el aditivo añadido, ya que la absorbancia varía según que el ethyl-fluid contenga dibromuro o dicloruro de etile no ó ambos a la vez, y c) conocer el porcentaje de azufre pues como indican Hughes -Hochgesang (62) y Calingaert-Lamb (61) se obtienen resultados erróneos por exceso cuando no se aplican correcciones que tengan en cuenta el porcentaje de azufre presente.

Los anteriores inconvenientes sugirieron a Birks y Col. (63) sustituir la absorción por la fluorescencia de rayos X, para determinar el plomotetraetilo. Con esta técnica, al hacer la curva de calibrado de intensidades de fluorescencia frente a concentraciones de plomo, se disminuyen los problemas debidos a variaciones en la -

composición de las gasolinas y a la presencia de elementos pesados en los aditivos antidetonantes empleados.

Smith (64) es el único que mineraliza la muestra en fluorescencia de Rayos X. Utiliza solución de bromo en tetracloruro de carbono poniendo una cantidad conocida de celulosa para con el precipitado formar una pastilla en la que determina el plomo.

Willians (69) utiliza una pequeña célula de aluminio con lo que consigue el análisis con menos de un ml. de muestra.

Varios autores (65, 66, 67) han mejorado los resultados utilizando la técnica del patrón interno para compensar el efecto matriz. Así Burke y Col. (67) utilizan polvo de bismuto metal suspendido en alcohol polivinílico formando una pastilla. Gasolina y patrón interno envueltos en papel Mylar lo radian. Al parecer los resultados fueron aceptables.

En el año 1. 971 se propuso como método A. S. T. M. (68) el de fluorescencia de Rayos X con patrón interno, que en este caso es un compuesto orgánico de bismuto (2, etil-exanoato de bismuto) soluble en gasolinas.

Tanto en absorción como en fluorescencia de Rayos X (58-77)

el tiempo requerido para la realización de un análisis es de 5 - 10 - minutos, por lo que se convierten en técnicas fisico-químicas recomendables para la determinación de plomo en combustibles plomados. Lo costoso en cuanto a instrumentación del método y su carácter de - especialización hacen sin embargo que estas técnicas sean de uso -- limitado,

3. 1. 2. - Métodos basados en la Cromatografía en Fase Gaseosa

Esta técnica no solo permite la determinación cuantitativa - del plomo sino lo que es muy importante el distinguir y determinar los diferentes alquilos de plomo presentes. En un principio se aplicó unica mente a la separación de los alquilos existentes, determinandose en - ellos posteriormente el plomo por un método químico u óptico (78, 79).

Para determinar cuantitativamente por cromatografía gaseosa los alquilos de plomo, ha habido que plantear y resolver los siguientes problemas: a) encontrar identificadores específicos que distingan entre compuestos de plomo e hidrocarburos que se eluyan a la vez, b) determinar factores de respuesta del identificador usado, sin que sirva mucho para esto los valores encontrados para los compuestos de plomo - puros y c) encontrar condiciones de trabajo y columnas capaces de separar todos los alquilos presentes, sin originar su descomposición sea

por efectos catalíticos o térmicos.

Lovelock y Zlatkis (80) emplean identificador de captura -- electrónica sensible a los alquilos de plomo y haluros de etileno presentes en los aditivos antidetonantes, pero no a los hidrocarburos de las gasolinas, con lo que consiguen una mayor selectividad de respuesta. Según Bonelli y Hartmann (81) cuando se usa este tipo de identificador influyen mucho sobre la afinidad electrónica de los compuestos alquilados de plomo las condiciones de trabajo tales como temperatura de la columna y del identificador, velocidad de flujo ... etc. Dawson (82) señala que la presencia de los haluros de etileno crea problemas en el proceso, lo que él evita eliminándolos con una columna terminal de nitrato de plata sobre Carbowas 400.

Soulages (83, 84, 85) recientemente lleva a efecto la determinación cuantitativa en tres etapas a) separación de los alquilos de -- plomo y haluros de etileno, con una columna de partición, b) hidrogenación catalítica de los alquilos de plomo y c) conseguir del metano y etano resultantes el contenido de los distintos alquilos de plomo. La presencia de compuestos de azufre -que pueden también hidrogenarse- perturba limitando el método como consecuencia de la aparición de picos pequeños entre los debidos a los alquilos de plomo.

Ultimamente se han combinado la cromatografía de gases con

la fotometría de llama (86) y la espectroscopía de absorción atómica (87) a fin de determinar los distintos alquilos de plomo en las gasolinas.

El tiempo empleado en las técnicas cromatográficas es de unos 30 minutos y su precisión del orden de la de los métodos químicos. Sin embargo, presentan el inconveniente de necesitar de aparatos costosos y personal especializado, y todo ello agravado por el hecho de precisarse de unas condiciones de trabajo muy concretas difíciles de conseguir para que los resultados sean reproducibles (78-90)

3. 1. 3. Métodos basados en la Espectroscopía de Absorción Atómica

Robinson (91) propone por primera vez la espectroscopía de absorción atómica como técnica útil para la determinación de plomo en gasolinas, para lo cual diluye la muestra en iso-octano, y compara la absorbancia frente a la de muestras de contenidos en plomo conocidos. Wilson (92) al tratar de operar en las anteriores condiciones -- obtiene resultados sistemáticamente altos, obteniendo los correctos al diluir la muestra en una mezcla de acetona iso-octano (1/1) en vez de iso-octano solamente. Dagnall y West (93) observan que no se producen mesetas claras de absorbancia si previamente no se limpia bien el mechero con el disolvente que se utilice antes de introducir una nueva --

muestra (efecto memoria). Otro inconveniente que se presenta al aplicar la absorción atómica es que cada alquilo de plomo origina una diferente absorbancia, por lo que los standars utilizados deberían tener la misma composición en alquilos de plomo -lo que es -- imposible- que la gasolina a investigar, pues sino los resultados son erróneos. Masayuki Kashiki y Col. (94, 95) consiguen eliminar el efecto memoria del aparato y obtener igualdad de respuesta independientemente del alquilo de plomo añadiendo 3 mgs. de iodo a la muestra a analizar ó equivalentes cantidades de bromo.

Inconvenientes de esta técnica son que precisa de patrones que tienen que presentar una composición química similar a la de la muestra a analizar, y la necesidad de trabajar a pequeñas concentraciones lo que trae como consecuencia que diminutos errores en la medida produzcan sensibles errores en el porcentaje a determinar.

A pesar de los inconvenientes referidos, la espectrometría de absorción atómica (91-101) es técnica acreditada para la determinación del plomo en compuestos orgánicos plomados por lo rápidas en tiempo que resultan estas determinaciones -unos quince minutos- y facilidad operativa.

Trabajos recientes (98, 99) utilizan esta técnica como método de determinación del plomo en gasolinas una vez mineralizado - éste, por lo que la absorción atómica sería en este caso un método más de determinación de plomo de los que precisan mineralización previa.

3.1.4. - Métodos basados en la Fotometría de LLama

Según Gilbert (102) este procedimiento es idóneo siempre que se disponga de gasolinas iguales no plomadas para preparar los patrones. Burrell y Grant (103) resuelven este problema sugiriendo el ruido de fondo de la llama como un standard interno. Smith y Palmby (104) utilizan la adición de una cantidad conocida de otro metal que hace de patrón interno para resolver el mismo inconveniente. La relación de la concentración actual a la aparente del metal que hace de patrón interno y que ellos llaman factor de corrección, se lo aplican al plomo. Las desviaciones alcanzadas de esta manera llegan al 7 %.

Estos procedimientos son rápidos en cuanto a realización, pero la exactitud de los resultados (102-105) es muy inferior a la de los métodos químicos, lo que ha hecho que esta técnica no tenga actualmente vigencia.

3.1.5. - Métodos basados en la Espectrometría de Masas

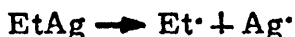
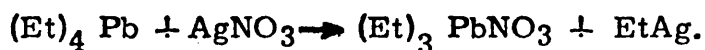
Hasta el momento actual solo ha aparecido un trabajo en el que se utiliza esta espectrometría para análisis cuantitativos de los componentes de mezclas de alquilos en gasolinas (106). Afirman estos autores que dicha espectrometría es del máximo interés cuando se precisan conocer las concentraciones de cada uno de los alquilos de plomo existentes en la gasolina. Ellos usan tal espectrometría en el caso de mezclas de plomotetraetilo y plomotetrametilo, para lo cual comparan el espectro de masas de la gasolina a analizar con el de dos muestras de gasolina, una plomada con plomotetraetilo y otra con plomotetrametilo de contenidos conocidos, los resultados alcanzados son equivalentes a los del método A. S. T. M. gravimétrico (148).

La posible causa de que sólo se haya publicado un trabajo -- utilizando la espectrometría de masas puede ser lo costoso de la -- instalación necesaria, su dificultad de mantenimiento y el que existan otros buenos métodos más sencillos.

3.1.6. - Métodos basados en Turbidimetrías

Todos los métodos existentes (107-109) utilizan la reacción

de Bykhovskaya (107) entre el plomotetraetilo y el catión plata que produce una suspensión de color negro. La reacción del nitrato de plata con el plomotetraetilo produce plata metálica de acuerdo con la ecuación siguiente:



La plata suspendida se determina turbidimétricamente. La aplicación de este método no puede realizarse en combustibles con azufre libre, polisulfuros, o reductores por que como es lógico alteran los resultados.

Recientemente Leisey (108) ha utilizado la reacción para el control continuado de gasolinas plomadas entre determinados límites, según él con éxito. Creemos, sin embargo, que este método necesita que se fijen unas condiciones muy severas y concretas de trabajo para obtener buenos resultados.

3.2. - METODOS FÍSICO-QUÍMICOS QUE PRECISAN DE MINERALIZACIÓN.

Tanto la polarografía (110-116) como las técnicas amperométrica(117), conductimétrica de alta frecuencia (118, 119), potenciométrica (120), electrogravimétrica (121), y las colorimetrías(122-125)

son unos métodos mas de determinación de plomo de los que precisan mineralización previa, y como la base de este trabajo es el estudio de procedimientos de mineralización de los alquilos de plomo, no entramos en el comentario de estas técnicas por no trabajar directamente con la muestra.

En igual caso se encuentran las volumetrías complexométricas (126-137) si bien estas no utilizan normalmente técnicas fisico-químicas auxiliares.

3.3. - METODOS QUÍMICOS

Todos los métodos químicos como bastantes fisico-químicos precisan de mineralización previa. Una vez conseguida, se determina el plomo por alguno de los buenos y variados métodos existentes, volumétricos, gravimétricos, electrolíticos, .. etc. Con esto quiere decirse que la dificultad fundamental de la determinación de plomo - en sus alquilos y combustibles plomados está en disponer de un procedimiento de mineralización cuantitativo, rápido y no molesto para el operador, que es de lo que nos ocupamos en este trabajo de investigación.

3.4. - PROCEDIMIENTOS DE MINERALIZACION DEL PLOMO EN SUS ALQUILOS.

Hasta ahora se han empleado para este fin dos tipos de reactivos, los ácidos y los halógenos o sustancias halogenantes. Estos procedimientos en la mayoría de los casos se caracterizan por un manejo tedioso (ácido clorhídrico) o molesto y agresivo (soluciones de bromo), y en muchas ocasiones el producto resultante de la mineralización va acompañado de resinas que interfieren la ulterior extracción del plomo para su determinación.

3.4.1. - Métodos que emplean un ácido más o menos concentrado

Se ha utilizado unas veces un solo ácido (138, 143) y otras mezclas (144), en ocasiones más o menos diluidas (139, 142) y otras concentradas (138, 140, 141, 143). En solución diluida la mineralización es mas lenta precisando de calor y mucho tiempo, cuando se emplean ácidos concentrados la mineralización es algo mas rápida - pero tiene el inconveniente de que se forman gran cantidad de resinas que impiden una extracción efectiva del plomo, y a veces reacciones violentas que pueden producir -a parte de ser molestas- pérdidas de material, sobre todo en el caso de no saturados en la gasolina.

Posiblemente por estos motivos los trabajos de investigación se orientan en mucha mayor proporción hacia el empleo de mineralizantes a base de halogenos o halogenantes.

Los métodos A. S. T. M. (148, 157, 158) que necesitan la mineralización previa del plomotetraetilo para su determinación realizan esta por ebullición a reflujo con ácido clorhídrico concentrado mediante un aparato especialmente diseñado para este efecto. El tiempo mínimo de mineralización es de treinta minutos. Facilmente se comprende que a pesar de ser un método oficial presenta tres -- inconvenientes notables: 1º) la complejidad del aparato necesario, 2º) tener que manejarse soluciones concentradas de cloruro de hidrógeno (muy molesto) y 3º) necesitar un tiempo de media hora excesivamente largo en comparación con los métodos que emplean halógenos.

Si el método A. S. T. M. del clorhidrico se ha encontrado el más adecuado entre los mineralizantes ácidos, se comprende que los que resumiremos a continuación los tengan mucho mayores.

Baldeschieler (138) extrae el plomo por acción directa con nítrico concentrado. Determina el ión plomo gravimétricamente como

sulfato de plomo.

La destrucción de la materia orgánica con nítrico, principalmente si se trata de gasolinas de craking, es violenta, engorrosa e incompleta. Para gasolinas que contienen gran cantidad de hidrocarburos aromáticos y alcoholes, el nítrico reacciona con estos compuestos de manera vigorosa lo que resulta molesto y hasta peligroso. El procedimiento es lento, pero generalmente preciso.

Schewartz(139) extrae la gasolina con nítrico diluido frío y solución saturada de clorato potásico, y determina el plomo volumétricamente por el método del cromato.

Este método es preciso. Sin embargo, la extracción es bastante engorrosa, dependiendo además mucho de la naturaleza química de la muestra.

Ferreri (140) refluja la gasolina con clorhídrico concentrado en un aparato especial bastante complicado y de manipulación delicada, evapora a sequedad, oxida la materia orgánica con nítrico concentrado y determina el plomo bien precipitándolo como sulfato o bien por volumetría con solución valorada de molibdato amónico.

El método es solo aplicable para gasolinas saturadas, con las muy insaturadas los resultados en plomo dejan que desear, pues queda un residuo de material orgánico que no disgrega el ácido nítrico.

Galingaert y Gambrill (141) refluja la gasolina en un aparato especial con clorhídrico concentrado; evaporan a sequedad, oxidan la materia orgánica con nítrico, eliminan el exceso de ácido, acidifican con acético y titulan el plomo con molibdato.

Aunque este método se ha aplicado a todos los tipos de gasolinas, se encuentran resultados bajos lo mismo que en el procedimiento anterior, cuando se utilizan gasolinas altamente volátiles y de creacking.

Lykken y Col (142) realizan la descomposición con HCl 6N, evaporando después la mezcla a sequedad. Recomiendan la descomposición directa con ácido clorhídrico por su aplicación general, -- puesto que excepto para gasolinas con muchas olefinas, dejan un residuo que puede quedar libre de materia orgánica por tratamiento con nítrico únicamente. Puede también aplicarse a gasolinas altamente insaturadas efectuando la oxidación de la materia orgánica con ácido

perclórico, ya que la cantidad de éstas es mayor que en el caso -- anterior.

Birch (143) agita la gasolina con sulfúrico concentrado, elimina completamente las partes volátiles por digestión con sulfúrico concentrado y nitrato potásico. La determinación del plomo la verifica por gravimetría como sulfato de plomo.

Este método deja gran cantidad de residuos de materia orgánica, residuos que son casi imposibles de eliminar a menos que la muestra esté compuesta solamente de hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición. A veces se producen también reacciones violentas.

3.4.2. - Métodos que emplean un halógeno o un halogenante

A continuación se ofrece una revista de los mineralizantes de este tipo existentes hasta el momento.

Los que emplean un halógeno presentan reacción enérgica en función de la concentración de halógeno en el reactivo, lo que tiene el inconveniente de ser molesto y agresivo para el operador y la formación de resinas en gasolinas con no saturados. Este es el caso

de la solución concentrada de bromo en tetracloruro de carbono -
- método de Epler - (145-147, 149, 150) que durante muchos años se
ha tenido como método oficial. En este caso resulta molesto, mas
aún si cabe que el tratamiento por bromo, el que el residuo de la
mineralización hay que disolverlo en nítrico concentrado hasta que -
mar las resinas, lo que va acompañado de desprendimiento de bro -
mo, vapores nitrosos y ácido nítrico. Posiblemente estas sean las
causas de haberlo sustituido por el método A. S. T. M. a base de --
ácido clorhídrico que ya hemos comentado.

Dosios y Pierri (151) utilizan una solución acuosa de bromo
en agua que tiene todos los inconvenientes del método de Epler mas
un tiempo muy largo de mineralización por la escasa solubilidad del
bromo en el agua. Lo único que se evita es la formación masiva de
resinas por lo diluido del reactivo mineralizante.

F. Burriel y L. G. Escolar (152) han propuesto una solución
de iodo en tetracloruro de carbono practicamente no agresiva para
el operador, de reacción lenta con el plomo orgánico que ellos acti-
varon utilizando la luz visible como catalizador, lo cual permitió -
tener un tiempo de mineralización idóneo. Como el poder oxidante
del iodo y la reactividad es mucho menor que los del bromo, la --

formación de resinas no perturba en el procedimiento, pues propusieron para la extracción el tratar el residuo con acetato amónico - para acomplejar y disolver el plomo. La determinación del plomo la realizan acidulando la solución con nítrico y valorando en ella el iodo combinado con el plomo por el procedimiento de Volhard.

Muy posteriormente Widmaier (153) propone la reacción posible entre el iodo y el plomotetraetilo para formar ioduro de trietilplomo y ioduro de etilo como procedimiento para la mineralización parcial del plomotetraetilo y determinación indirecta del plomo por valoración con tiosulfato del iodo sobrante. Este método no puede aplicarse en el caso de gasolinas con no saturados, cosa muy frecuente,

En el año 1.953 Garcia Escolar y Niño Martinez (154) continuando trabajos anteriores ensayan los mineralizantes que se citan sobre ethyl-fluid: Solución de cloruro de azufre en tetracloruro de carbono. Solución de cloro en tetracloruro de carbono. Solución de tricloruro de fósforo en tetracloruro de carbono. Solución de pentacloruro de fósforo en tetracloruro de carbono. Solución de tricloruro de antimonio en tetracloruro de carbono. Solución de ioduro de hidrógeno en tetracloruro de carbono. Solución de cloruro de hidrógeno - en tetracloruro de carbono. Solución de cloruro de iodo en tetracloruro de carbono. Solución de cloramina en tetracloruro de carbono.

Cloroformo. Tetracloruro de carbono. Sulfuro de carbono. Solución de azufre en sulfuro de carbono. Solución de hidrógeno sulfurado en tetracloruro de carbono. Solución alcohólica saturada de NaOH. Solución alcohólica de NaOH saturada en cloro.

De los reactivos que estudiaron se comprobó que no eran utilizables para estos fines, los siguientes: solución de tricloruro de antimonio, cloramina, tetracloruro de carbono, cloroformo, sulfuro de carbono, solución de azufre en sulfuro de carbono, solución de hidrógeno sulfurado en tetracloruro de carbono, y las soluciones de hidróxido e hipoclorito sódicos en etanol.

El cloruro de azufre 100 por 100 resultó un excelente reactivo para la mineralización del plomotetraetilo siempre que el ataque se catalice por la acción de la luz visible y el calor.

El cloro disuelto en tetracloruro de carbono fue el reactivo de los que estudiaron que presentó mayor actividad produciendo de manera instantánea descomposiciones cuantitativas incluso en la oscuridad y a la temperatura ambiente.

En cuanto a ioduro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, cloruro de iodo, tricloruro de fósforo y pentacloruro de fósforo disueltos

en tetracloruro de carbono, resultaron mineralizantes de actividad media.

Tambien han sido utilizados como mineralizantes encuadrables en este grupo, halógenos generados "in situ" (132, 155, 156) que presentan los mismos defectos que las soluciones de halógenos en tetracloruro de carbono.

La breve reseña bibliográfica anterior, informa de la situación actual de la investigación en cuanto a métodos de mineralización del plomo en ethyl-fluid y gasolinas plomadas. Desde entonces no ha habido otra contribución de nuevos mineralizantes mas que la nuestra que se presenta en esta tesis doctoral.

3.5. - LOS ACIDOS MONO, DI Y TRICLOROACÉTICOS COMO MINERALIZANTES DEL PLOMO EN ETHYL-FLUID Y GASOLINAS PLOMADAS.

Se han elegido estos reactivos de potencia mineralizante progresiva que permitirá un ataque diferenciado según las condiciones de la muestra por considerar que cumplen las siguientes deseables

condiciones:

- a) - Dejar el plomo en forma de ión plomo (II) de fácil valoración.
- b) - No producir interferencia con otros compuestos del medio, particularmente no formar resinas.
- c) - No ser agresivos en el sentido de no desprender gases tóxicos ni irritantes.
- d) - Realizar mineralizaciones cuantitativas y rápidas tanto en ethyl-fluid como en gasolinas plomadas.
- e) - No precisar eliminarse el exceso de reactivo mineralizante para la posterior valoración.

ACIDO TRICLOROACETICO

**4. - ESTUDIO DEL ACIDO TRICLOROACETICO COMO
MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAETILO EN
EL ETHYL-FLUID.**

El informe que precede justifica que hasta ahora los métodos - para determinación del plomo en ethyl-fluid y gasolinas plomadas a -- causa de precisar mineralización no resultan lo manejables y lo como- dos que es de desear. Esta es la causa por la que en el presente trabajo se aborda el estudio de tres nuevos y originales sistemas mineralizantes para tratar de subsanar tales inconvenientes.

A lo largo de este trabajo no se experimentan ni tan siquiera se comentan los métodos que la bibliografía cita para la determinación del plomo, ya que esta no es la finalidad perseguida.

Como materiales de partida se opera sobre ethyl-fluid de origen Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.), gasolinas CAMPSA blancas (sin plomo) plomadas en este Laboratorio y con gasolinas CAMPSA plomadas tipos Auto y Aviación. En todos los casos los resultados conseguidos han sido satisfactorios incluso con los combustibles comerciales.

Debido a que tanto el ethyl-fluid como las gasolinas plomadas no pueden mantener una riqueza constante en plomo, se contrasta dicho valor con la debida frecuencia en tales muestras. Esto se hace mediante el método A. S. T. M. (148), y el de Garcia Escolar y Paz Castro (130). Los valores obtenidos sirven como tipo.

4.1. - PRODUCTOS QUIMICOS Y MATERIAL

Los reactivos utilizados en el presente trabajo cumplen las - normas de la Amer. Chem. Soc. excepto el ethyl-fluid de origen la Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.) y las gasolinas todas de origen CAMPSA.

El material volumétrico ha sido de contraste, habiendose tenido en cuenta éste en las mediciones realizadas.

Las pesadas se han hecho con una balanza monoplato Sartorius de imprecisión $\pm 0,00001$ grs.

Las valoraciones del plomo se han hecho complexometricamente con AEDT en solución 0,02 N.

Solución de AEDT 0,02 N Esta solución se preparó por dilución de otra aproximadamente 0,2 N. obtenida disolviendo unos 30 grs. de ácido etilendiamintetracético en solución de hidróxido sódico en cantidad - suficiente para formar la sal disódica y posterior dilución a 1 litro con agua destilada.

La solución aproximadamente 0,2 N. se contrastó con una solución tipo de iones cinc. 0,2000 N.

Solución de sulfato de cinc 0,2 N. Esta se obtuvo disolviendo 6,537 grs. de cinc metal del 99,99 % totalmente brillante en un pequeño -- exceso de ácido sulfúrico diluido en agua. Una vez que la solución tuvo la temperatura de contraste (20°C) se diluyó con agua destilada hasta -- un litro obteniéndose así la solución patrón de iones cinc 0,2 N. con -- factor sensiblemente la unidad.

Contrastada la solución de la sal disódica del ácido etilendiamin tetraacético 0,2 N. resultó con un factor de 0.9960.

Solución amortiguadora de pH = 10 Se consiguió disolviendo en 570 ml. de solución acuosa de amoníaco (24° Baumé) 67,5 grs. de cloruro amó nico. Una vez atemperada la solución se llevó por dilución con agua - destilada hasta 1 litro.

Indicador negro de eriocromo T. Es una mezcla homogénea de erio- cromo T y cloruro sódico en polvo, en la proporción de 1 a 100.

Soluciones de ácido tricloroacético aproximadamente al 10, 15, 20, 25, 30 y 35 C_v^m en tetracloruro de carbono. Se prepararon por pesada y - medidas volumétricas.

Otros reactivos

Tetracloruro de carbono y solución al 30 % C_m^m de hidróxido

sódico.

Material de Laboratorio otro que el volumétrico

Las pesadas de las muestras se realizaron en pequeños erlenmeyers de 100 mls. Pyrex con tapón esmerilado. Sobre estos matraces se acopló también con cierre esmerilado refrigerantes rectos para el tratamiento de las muestras cuando la mineralización se realiza a la temperatura de ebullición-reflujo.

Embudos de decantación de 100 y 500 mls. para las extracciones.

Peras de plástico para tomas con pipeta.

Matraces de cuarzo. Se han utilizado transparentes con tapón esmerilado de la misma capacidad que los de vidrio, a los que también se podía acoplar el mismo tipo de refrigerante. Estos matraces se utilizarán en el caso de realizarse la mineralización con luz ultravioleta.

Lámpara ultravioleta. Se ha dispuesto de una Chromatolux 2 L.

Luz visible Procedía de una lámpara de filamento metálico ordinaria de 100 watos.

4. 2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE
ETHYL-FLUID A LA TEMPERATURA Y LUZ AMBIENTES
DEL LABORATORIO.

Se han realizado sobre muestras de unos 100 mgs. de ethyl-fluid en las condiciones de luz y temperatura que se indican. En todos los ca sos se agregaron 10 mls. de tetracloruro de carbono para evitar pé rdi das, y a continuación unos 10 mls. de soluciones de concentraciones diferentes de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono. Se agitó el conjunto a mano durante un minuto y se dejó en reposo tiemp os varia bles. Se observó que el líquido no se enturbia, lo que indica la no precipitación del cloruro de plomo, ó que si se formó, pudo complejarse por el exceso de ácido tricloroacético. A continuación se realizó una do ble extracción con agua destilada caliente (80-90° C) y el extracto ac uoso se trató con agua sulfhidrica. En la Tabla I se presentan los re sultados.

Cuando la concentración del reactivo mineralizante fue del 20 % C_v^m , diez minutos de reposo eran suficientes para conseguir abundante precipitado negro, lo que prueba la mineralización del plomo. Esta concentración del 20 % C_v^m resultó ser la mínima necesaria para conseguir abundante precipitado de sulfuro de plomo en un tiempo no supe

rior a diez minutos, lo que permitió fijar la concentración mínima
del reactivo en el 20 % C_v^m .

T A B L A I

=====

Resultados de los ensayos cualitativos como mineralizante de las soluciones de ácido tricloroacético de diferentes concentraciones en CCl_4 sobre ethyl-fluid. Muestras de unos 100 mgs. de ethyl-fluid se diluyen con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 10, al 15, al 20 ó al 25 % C_v^m en CCl_4 , el conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo distintos a la temperatura y luz ambientes del laboratorio, a continuación se realiza una extracción con agua destilada caliente (80-90°C) y en el extracto acuoso se investiga el plomo con agua sulfúrica.

Determinación	Minutos de reposo	C_v^m de la solución del reactivo mineralizante	Resultado del ensayo cualitativo a los 10 minutos.
1	1	10	negativo
2	1	15	color pardo débil
3	1	20	suspensión negra
4	1	25	suspensión negra
5	5	10	color pardo débil
6	5	15	color pardo
7	5	20	ppdo. negro tenue
8	5	25	ppdo. negro tenue
9	10	10	suspensión negra
10	10	15	suspensión negra
11	10	20	ppdo. negro abundante
12	10	25	ppdo. negro abundante

4.3. - ENSAYOS CUANTITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE ETHYL-FLUID. METODOS DE CONTRASTE DEL ETHYL-FLUI

Se comenzó por contrastar el ethyl-fluid por dos métodos, el A. S. T. M. (148) y el de Garcia Escolar y Paz Castro (130) que utilizan mineralizaciones distintas y procedimientos de determinación del plomo diferentes.

Método 1

El A. S. T. M. (148) mineraliza el plomo por calentamiento a - reflujo con solución acuosa concentrada de cloruro de hidrógeno en un aparato diseñado para este fin; el extracto ácido se evapora a sequedad eliminandose la materia orgánica oxidando con ácido nítrico. El plomo disuelto como nitrato se determina gravimétricamente como cromato - de plomo. El número de determinaciones realizadas fueron once y los resultados se presentan en la Tabla II. Se utilizaron los once por no - aparecer ninguno rechazable según el criterio utilizado a lo largo del - trabajo de considerar resultados rechazables aquellos cuya desviación de la media aritmética exceda del doble de la desviación normal de una medición aislada. El valor medio conseguido más probable fué del --
40,23 % C_m^m de contenido en plomo.

T A B L A II
=====

Contraste de la riqueza en plomo del ethyl-fluid según el método
A.S. T. M. que mineraliza con ácido clorhídrico concentrado y
determina el plomo gravimétricamente (148).

Determi nación.	Mgs. de ethyl-fluid pesados	Mgs. de plomo encontrados	% de plomo	% medio de plomo en el ethyl fluid
1	55.67	22.40	40.25	
2	63.12	25.40	40.24	
3	74.83	30.09	40.21	
4	75.61	30.42	40.23	
5	80.03	32.16	40.19	40.23
6	88.68	35.68	40.24	
7	93.14	37.50	40.26	
8	96.59	38.84	40.21	
9	99.04	39.84	40.23	
10	100.26	40.32	40.22	
11	107.95	43.45	40.25	

T A B L A III

=====

Determinación del plomo en ethyl-fluid según el procedimiento de G. Escolar y P. Castro que mineraliza el plomotetraetilo con solución de cloro en CCl₄, elimina el exceso de mineralizante con agua oxigenada y valora el plomo complexométricamente, (130).

Determi- nación.	Mgs. de ethyl-fluid pesados	% de plomo encontra do	% medio de plomo en el ethyl-fluid
1	45.47	40.20	
2	45.63	40.22	
3	53.82	40.26	
4	59.10	40.26	
5.	64.79	40.18	40.23
6	65.35	40.23	
7	79.84	40.25	
8	79.94	40.22	
9	85.73	40.20	
10	93.61	40.27	
11	97.57	40.24	

Método 2

El de Garcia Escolar y Paz Castro (130) mineraliza con solución de cloro en tetracloruro de carbono lo que permite la extracción inmediata con agua caliente (80-90° C) del cloruro de plomo. De la solución se elimina el exceso de cloro con peróxido de hidrógeno. El plomo se valora complexométricamente por retorno. Se hicieron once determinaciones sin que hubiera de rechazarse ningún valor, resultando un valor medio del 40,23 % C_m^m para el contenido en plomo equivalente al obtenido por el método A. S. T. M. lo que prueba la concordancia entre ambos métodos. La Tabla III registra los resultados obtenidos.

4.4. - MINERALIZACION CUANTITATIVA CON ACIDO TRICLOROACETICO.

Teniendo en cuenta el límite de la concentración de reactivo fijada en el ensayo cualitativo anterior, se ha empezado a trabajar con soluciones de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono no inferiores al 20 % C_v^m y también con concentraciones superiores.

En las pruebas que se describen a continuación se ha tenido en cuenta — aparte del factor concentración reactivo mineralizante — los factores: 1) -Temperatura a la que se lleva a cabo la mineralización,

2) - Tipos de iluminación empleados y 3) - Cuantía de la muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

Factor Temperatura

Se ha trabajado en dos condiciones: Temperatura ambiente -- (20-25° C) y temperatura de ebullición de la muestra con reactivo mineralizante, aproximadamente 80°C. Los resultados conseguidos han sido muy distintos.

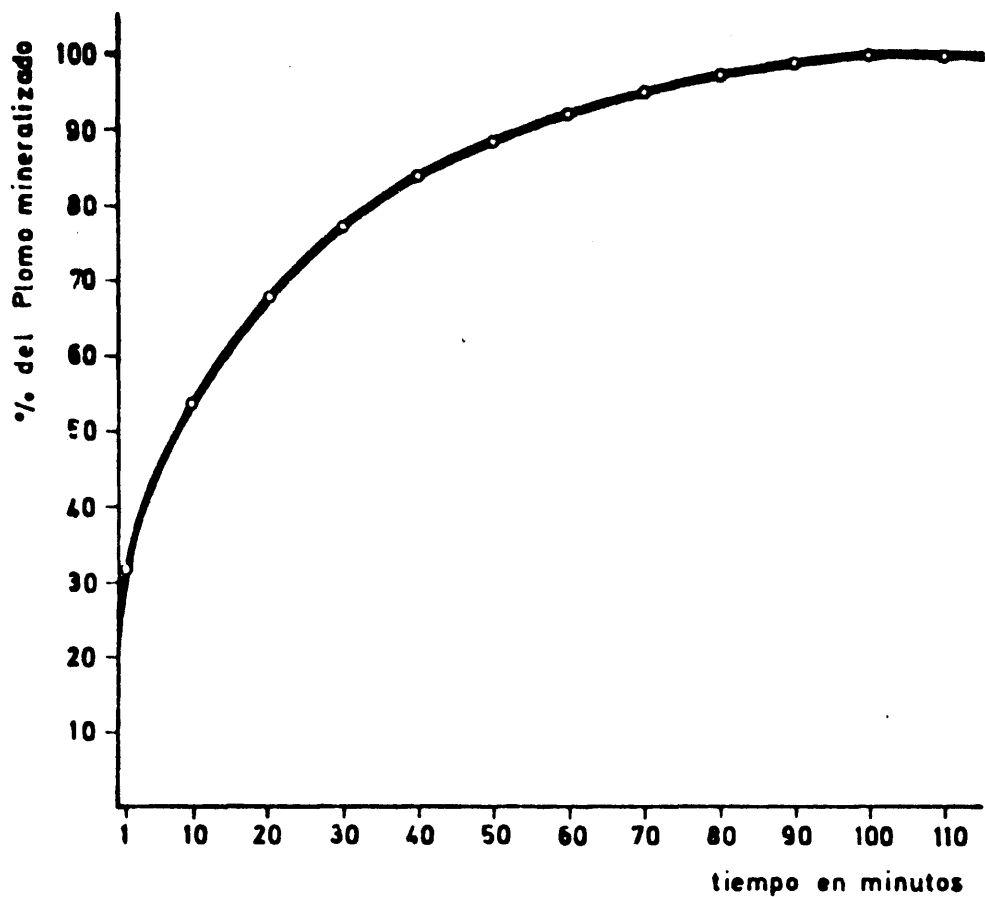
4. 4. 1. - Mineralización cuantitativa a la temperatura ambiente.

Se han realizado una serie de experiencias a tiempos distintos a la temperatura y luz ambientes del laboratorio siguiendo el método que a continuación se describe: Se pesaron en un matraz de vidrio con tapón esmerilado de tara conocida unos 45 mgs. de muestra de ethyl-fluid por ser las mínimas utilizadas, se agregaron unos 10 mls. de -- tetracloruro de carbono y el mismo volumen de solución de ácido tricloraacético al 20 % C_V^m . Se tapó y agitó el matraz durante un minuto y se dejó en reposo tiempos distintos. A continuación se valoró el plomo complexométricamente por retorno de la siguiente manera que fue la que siguieron Garcia Escolar y Paz Castro (130) para la solución de cloro en tetracloruro de carbono: A la mezcla mineralizada se añaden unos 150 mls. de agua destilada eliminandose por ebullición las partes

T A B L A IV

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m_v en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	Minutos de reposo	% del plomo mi- neralizado.
1-5	45.7	1	31.4
6-10	44.3	10	53.9
11-15	46.3	20	68.0
16-20	46.1	30	77.7
21-25	47.4	40	84.2
26-30	44.6	50	88.7
31-35	48.2	60	91.7
36-40	43.6	70	95.0
41-45	47.1	80	97.8
46-50	47.3	90	99.3
51	46.43	100	99.98
52	45.97	100	100.07
53	43.58	100	99.90
54	44.72	100	99.95
55	46.01	110	100.05
56	45.80	110	100.07



GRAFICA I, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomo-tetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura y luz ambientes utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m en CCl₄ como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de unos 45 mgs.

orgánicas volátiles hasta desaparición del tetracloruro de carbono. En el residuo acuoso-acido tricloroacético se hace la valoración complejométrica del plomo por retorno sin necesidad de hervir con agua oxigenada o de añadir un reductor a diferencia del método de Garcia Escobar y Paz Castro, puesto que aquí no está presente cloro libre. Corroboración esta opinión los resultados que se reflejan en la Tabla IV. Cada uno de dichos resultados para tiempos de mineralización no cuantitativa son la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. Con los datos de la Tabla IV se ha construido la parte A de la Gráfica nº I.

Conclusiones. Tabla IV y parte A de la Gráfica I, prueban que con este reactivo de riqueza $20\% C_V^m$ la mineralización no es instantánea, que se completa con el tiempo y que es cuantitativa para muestras de unos 45 mgs. a la hora y cuarenta minutos, tiempo excesivamente largo.

4.4.1.a. Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total.

Con objeto de estudiar el efecto de variaciones en la cantidad de muestra de ethyl-fluid a mineralizar sobre los tiempos de mineralización totales para una concentración determinada de reactivo minera-

lizante, se realizaron una serie de experiencias con muestras de cuantías comprendida entre unos 45 a 100 mgs., siguiendo el método ya detallado para el caso de muestras de unos 45 mgs. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla V, en la que para tiempos de mineralización no cuantitativa los valores son la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. Con los datos de la Tabla V se ha construido la parte B de la Gráfica I.

Se observó que la mineralización completa se produce a tiempos distintos según que la cuantía de muestra esté comprendida entre unos 45 y 75 mgs. ó entre unos 75 y 100 mgs.

Conclusiones. La Tabla V y parte B de la Gráfica I informan que con reactivo mineralizante de riqueza al 20% C_v^m (muestras de ethyl-fluid de unos 45 a 100 mgs.) la mineralización no es instantánea; que con muestras de unos 45 a 75 mgs. es cuantitativa a la hora y 40 minutos, y que con muestras de unos 75 a 100 mgs. es cuantitativa a las dos horas, lo que prueba la influencia que en el tiempo de mineralización completa tiene la cuantía de muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

Se han elegido los límites de 45 y 100 mgs. por las características del ethyl-fluid disponible -de concentración en plomo aproximadamente el 40 % en peso- y por el sistema de valoración utilizado en el

T A B L A V

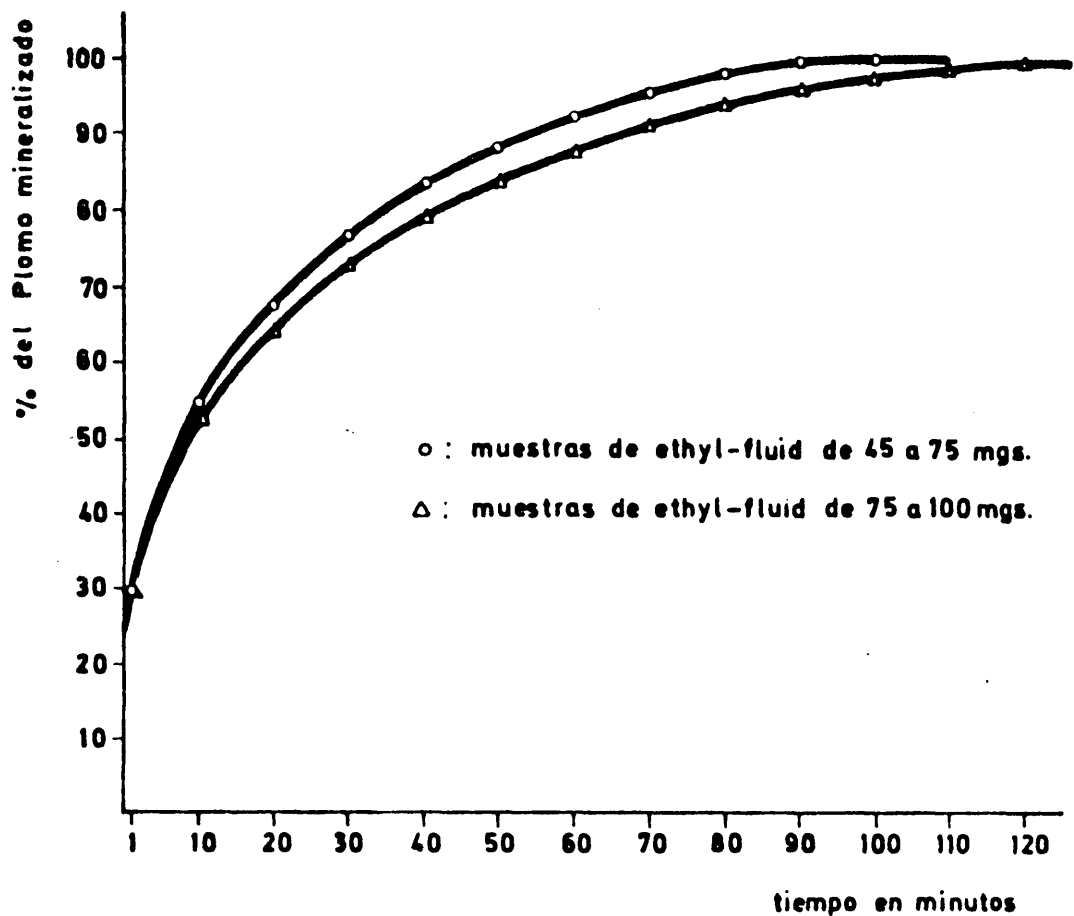
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethylfluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 , y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantia comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo minerali- zado en muestras de cuantia comprendida entre unos 75 a 100 mg
1-5	1	31.3	
6-10	1		30.8
11-15	10	54.0	
16-20	10		53.8
21-25	20	67.9	
26-30	20		65.7
31-35	30	77.7	
36-40	30		74.8
41-45	40	84.1	
46-50	40		80.9
51-55	50	88.7	
56-60	50		86.0
61-65	60	91.8	
66-70	60		89.2
71-75	70	95.0	
76-80	70		92.6

T A B L A V (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
81-85	80	97.7	
86-90	80		95.1
91-95	90	99.3	
96-100	90		96.6
101	100	100.07	
102	100	99.90	
103	100	100.02	
104-108	100		97.5
109-113	110		99.0
114	120		100.10
115	120		99.88
116	120		99.98
117	120		100.07
118	120		99.95



GRAFICA I, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura y luz ambientes utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_V^{III} en CCl_4 como reactivo mineralizante.

presente trabajo, con el fin de conseguir unas buenas condiciones de posterior valoración.

4. 4. 1. b. Efecto factor concentración ácido tricloroacético en el tiempo de mineralización total.

Se han repetido las experiencias anteriores para el intervalo de muestras de 45 a 100 mgs. variando solo la concentración en ácido tricloroacético del reactivo mineralizante, empleandose soluciones al 25, 30, y 35 % C_v^m en tetracloruro de carbono.

Los resultados se recogen en las Tablas VI, VII y VIII a los que se pueden añadir los de la Tabla V (anterior). Las cantidades de reactivo añadidas siempre son de 10 mls. para cualquier concentración.

Conclusiones. Las Tablas V y VI prueban que: a) con muestras de unos 45 a 75 mgs. el aumento de la concentración del reactivo mineralizante no produce menores tiempos de mineralización total; b) que para muestras de unos 75 a 100 mgs. con reactivos del 29 y 25 % C_v^m en ácido tricloroacético los tiempos de mineralización cuantitativa aumentan en veinte minutos respecto a los de las muestras de 45 a 75 mgs. Las Tablas VII y VIII indican que cuando la concentración del reactivo es del 30 % C_v^m en ácido tricloroacético el tiempo para la mineralización cuantitativa es el mismo sea cualquiera la cuantía de la muestra en el intervalo elegido, y que este tiempo no se acorta al aumentar la concenu

T A B L A VI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de
ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl₄. El conjunto se agita durante -
un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y tempera-
tura ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineraliza do en muestras de cuan tía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	31.4	
6-10	1		30.9
11-15	10	54.1	
16-20	10		53.7
21-25	20	68.0	
26-30	20		65.8
31-35	30	77.8	
36-40	30		74.9
41-45	40	84.3	
46-50	40		80.8
51-55	50	88.7	
56-60	50		86.1
61-65	60	91.8	
66-70	60		89.2
71-75	70	95.1	

T A B L A VI (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
76-80	70		92.7
81-85	80	97.7	
86-90	80		95.3
91-95	90	99.5	
96-100	90		96.6
101	100	100.02	
102	100	100.10	
103	100	99.90	
104-108	100		97.7
109-113	110		99.1
114	120		100.05
115	120		99.93
116	120		99.88
117	120		100.15
118	120		99.95

T A B L A VII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethylfluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 , y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía - comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineraliza do en muestras de cuan tía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	31.6	
6-10	1		31.8
11-15	10	54.2	
16-20	10		54.3
21-25	20	68.1	
26-30	20		68.0
31-35	30	77.6	
36-40	30		77.7
41-45	40	84.3	
46-50	40		84.2
51-55	50	88.8	
56-60	50		88.7
61-65	60	91.8	
66-70	60		91.7
71-75	70	95.1	
76-80	70		95.1

T A B L A VII (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
81-85	80	97.7	
86-90	80		97.7
91-95	90	99.6	
96-100	90		99.5
101	100	100.07	
102	100	100.10	
103	100	99.88	
104	100	99.95	
105	100		99.93
106	100		100.10
107	100		99.98
108	100		100.00

T A B L A VIII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de --
ácido tricloroacético al 35 % C_{v}^{in} en CCl_4 . El conjunto se agita durante -
un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y tempera-
tura ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación,	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 m s.	% del plomo mineraliz do en muestras de cua tía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	31.6	
6-10	1		31.7
11-15	10	54.2	
16-20	10		54.2
21-25	20	68.2	
26-30	20		68.1
31-35	30	77.6	
36-40	30		77.6
41-45	40	84.3	
46-50	40		84.3
51-55	50	88.8	
56-60	50		88.8
61-65	60	91.9	
66-70	60		91.9
71-75	70	95.2	

T A B L A VIII (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre - unos 75 a 100 mgs.
76-80	70		95.1
81-85	80	97.7	
86-90	80		97.7
91-95	90	99.6	
96-100	90		99.5
101	100	100.07	
102	100	100.15	
103	100	99.88	
104	100		100.02
105	100		99.88
106	100		99.95
107	110	99.85	
108	110	100.07	
109	110		100.12
110	110		100.07

tración del reactivo al 35 % C_V^m .

Se aprecia de lo que precede que los tiempos de mineralización en las condiciones estudiadas son excesivamente largos, por lo que se investigaron otras condiciones de trabajo para disminuirlos.

FACTORES ENERGETICOS

4.4.1.c. Radiación Electromagnética

Las experiencias descritas hasta aquí se realizaron operando con la luz normal del día en el laboratorio, cuyos resultados de tiempos de mineralización excesivamente largos han sido ya expuestos. Por ello se activó la mineralización con luz visible y ultravioleta. No se ha estimado emplear la luz directa del sol por lo inseguro y complejo de su utilización.

Luz visible

Como en los trabajos de García Escolar y Niño Martínez (154) el origen de radiaciones es una lámpara de filamento metálico de 100 w. montada sobre un flexo provisto de pantalla de aluminio. El matraz reactor se colocó a unos 20 cm. de la lámpara con el fin de evitar un excesivo aumento de temperatura en la muestra y que no se complementasen el efecto luz y calor (radiación visible e infrarroja). Las muestras utilizadas fueron como antes de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid dilui

das en unos 10 mls. de tetracloruro de carbono, agregandolas siempre unos 10 mls. de reactivo mineralizante acido tricloroacético al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono. Las Tablas IX y la Gráfica II correspondiente muestran los resultados obtenidos. En el caso de mineralizaciones incompletas y con el fin de simplificar, se presentan la media de los valores de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. Puede apreciarse de la Tabla IX y su Gráfica que el tiempo de mineralización cuantitativa es de una hora, lo que supone un 40 % de reducción con relación a efectuarla a la luz difusa natural del laboratorio.

Conclusiones. La luz visible de una lámpara de filamento metálico de 100 wátios cataliza positivamente la mineralización, pero no lo suficiente, ya que un tiempo de mineralización total de una hora puede considerarse como excesivo. Esto llevó a ensayar con radiación ultravioleta por si fuese en este caso más activa.

Luz ultravioleta

Como manantial luminoso se ha utilizado una lámpara ultravioleta Chromatolux 2 L. El matraz de vidrio se sustituyó por uno de cuarzo transparente del mismo tamaño. Se operó con muestras de cuantía variable de ethyl-fluid (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono, añadiendose despues la solución de acido tri-

cloroacético al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono. El matraz se tapó con cierre esmerilado, y se agitó, durante un minuto, sometiendo - seguidamente a la acción de la radiación ultravioleta tiempos distintos. La Tabla X recoge los resultados. Para mineralizaciones incompletas los valores registrados son la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. La Gráfica III resulta de los valores de la Tabla X, y en ella se aprecia que el tiempo de mineralización cuantitativo mínimo es de 30 minutos, lo que supone una reducción respecto a utilizar luz difusa del laboratorio del 70 % y del 50 % respecto a la visible.

Conclusiones. a) La luz ultravioleta resulta más activa en la mineralización cuantitativa del ethyl-fluid con solución de ácido tricloroacético al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono que la visible producida por un filamento de wolframio. b) Respecto al método A. S. T. M. (148) para gasolinas resulta equivalente en cuanto a tiempos, con la ventaja de no precisar de una instalación tan sofisticada como la de aquél; por tanto desde este punto de vista el reactivo ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono resulta tan eficaz y el método de mineralización menos complicado que el A. S. T. M.

Lo acabado de referir contrasta con lo descrito en los trabajos de Garcia Escolar y Niño Martinez con los mineralizantes que citan por

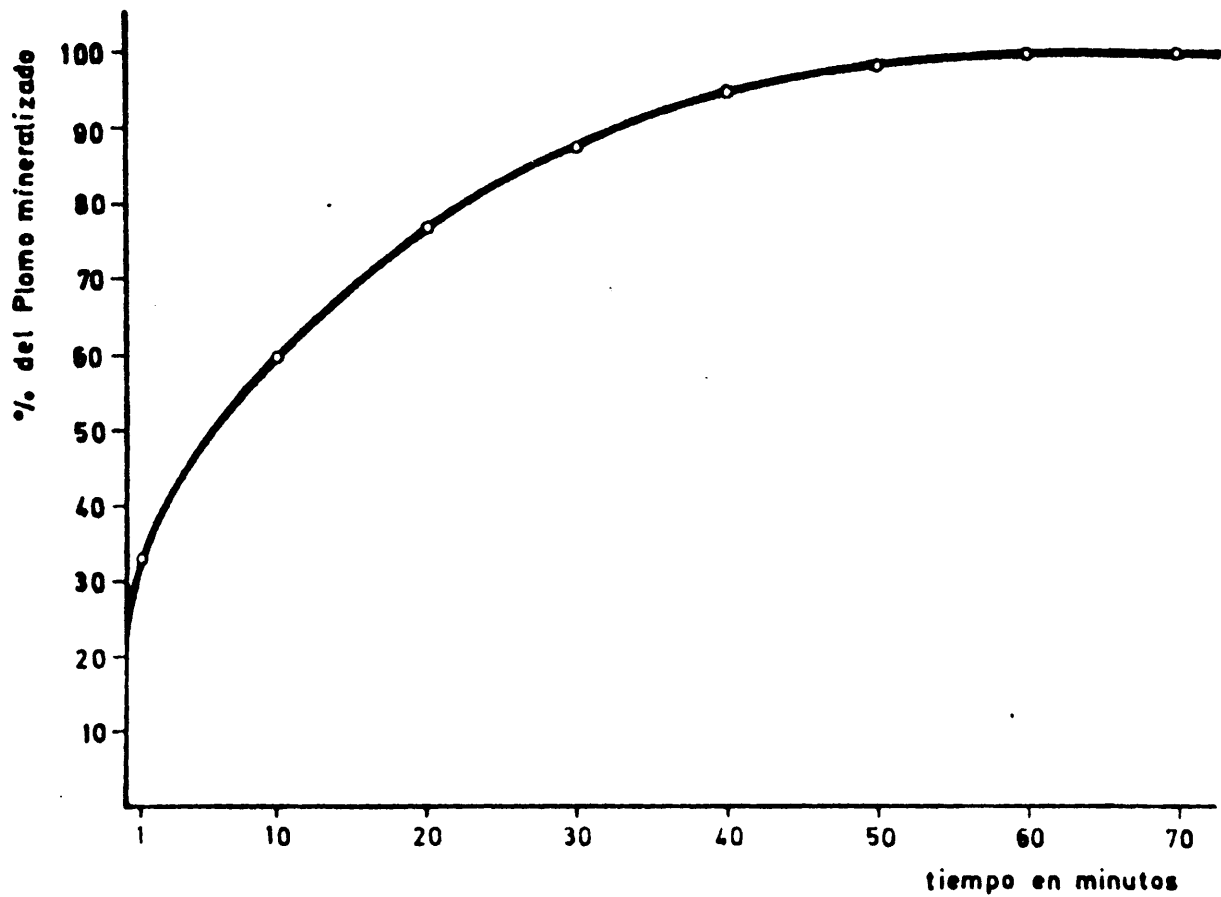
T A B L A IX
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de áci-
do tricloroacético al 30 % C_V^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un -
minuto y se deja en reposo a la temperatura ambiente durante el tiempo -
indicado a unos 20 cms. de la luz de una lámpara de filamento metálico.

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	32.9	
6-10	1		32.7
11-15	10	59.7	
16-20	10		59.8
21-25	20	77.9	
26-30	20		77.9
31-35	30	87.4	
36-40	30		87.4
41-45	40	95.3	
46-50	40		95.3
51-55	50	98.7	
56-60	50		98.7
61	60	99.88	

T A B L A IX (Continuación)

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
62	60	99.93	
63	60	100.10	
64	60		99.85
65	60		100.12
66	60		100.07
67	70	99.93	
68	70	100.07	
69	70		100.10
70	70		99.95

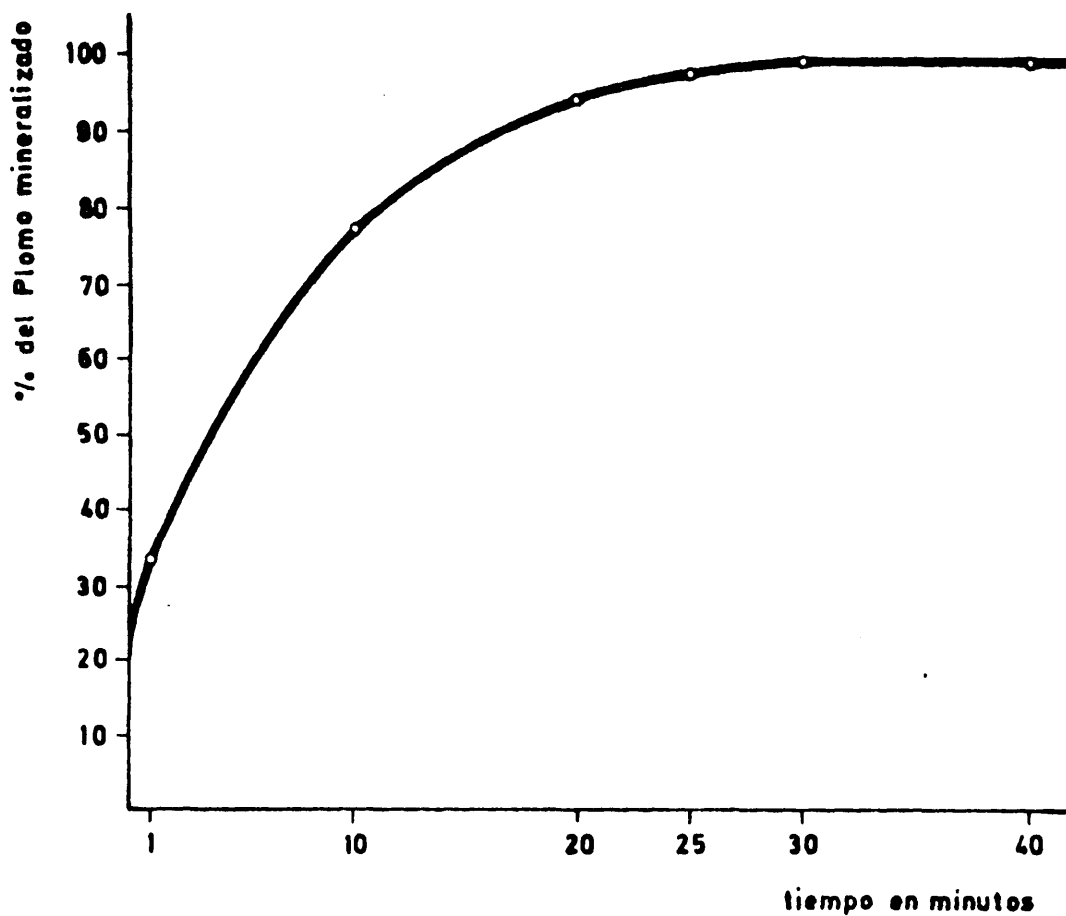


GRAFICA II. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura ambiente y luz de una lámpara de filamento metálico utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_{V}^{III} en CCl_4 como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de 45 a 100 mgs.

T A B L A X
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de -
ácido tricloroacético al 30 % C_V^m en CCl₄. El conjunto se agita durante un
minuto y se deja en reposo a la temperatura ambiente durante el tiempo
indicado bajo la acción de luz ultravioleta.

Determi- nación	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	33.7	
6-10	1		33.7
11-15	10	77.5	
16-20	10		77.5
21-25	20	97.2	
26-30	20		97.2
31-35	25	99.1	
36-40	25		99.0
41	30	100.07	
42	30	100.12	
43	30		99.85
44	30		100.02
45	40	99.95	
46	40	100.07	
47	40		99.97
48	40		99.93



GRAFICA III. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura ambiente y luz ultravioleta -- utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al -- 30 % C_v^m en CCl_4 como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl fluid de 45 a 100 mgs.

ser para ellos más activante la luz visible que la ultravioleta. En cuanto al calor tanto en sus trabajos como aquí ha sido el activante más -- efectivo como se apreciará.

Con el fin de alcanzar menores tiempos de mineralización se han realizado ensayos utilizando como factor activante el calentamiento a reflujo.

4. 4. 2. - Mineralización cuantitativa en caliente (temperatura de ebullición) del ethyl-fluid con solución de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono.

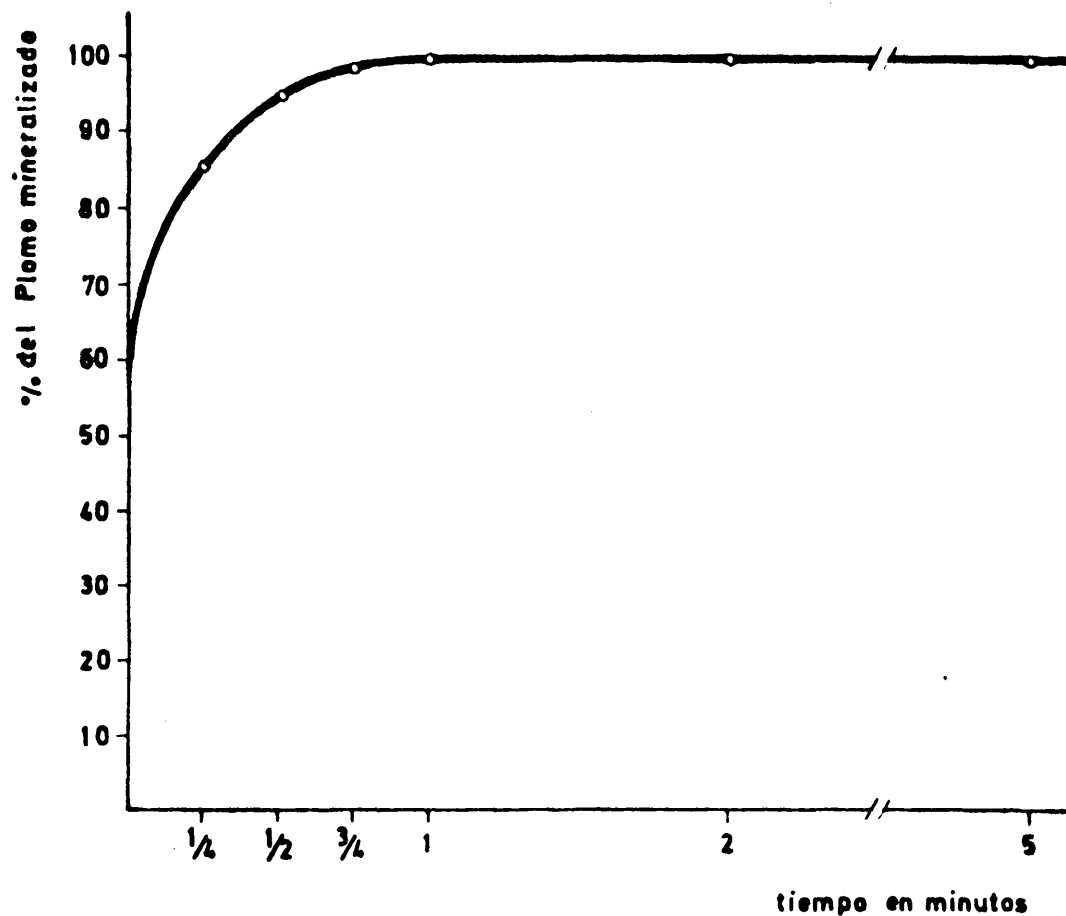
En un primer grupo de ensayos se pesaron en un matraz de vidrio de cuello esmerilado y tara conocida muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid, por ser las mínimas utilizadas, se diluyeron con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono, se les agregó unos 10 mls. de solución de reactivo ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en tetracloruro de carbono y previo acoplamiento de un refrigerante se calentaron a ebullición-reflujo. En la Tabla XI se presentan los resultados. La mineralización cuantitativa resultó al minuto de ebullición. Como en casos -- anteriores los valores allí presentados para mineralizaciones incompletas son los medios de cinco determinaciones realizados en condiciones idénticas. La parte A de la Gráfica IV corresponde a los valores de la Tabla XI.

T A B L A XI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	Minutos de ebullición- reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	46.9	1/4	85.2
6-10	47.1	1/2	94.3
11-15	44.8	3/4	98.7
16	47.36	1	100.10
17	48.14	1	99.85
18	47.33	1	99.90
19	46.57	1	100.12
20	44.96	2	99.88
21	46.67	2	99.93
22	44.05	2	100.10
23	45.54	2	100.10
24	45.39	5	99.88
25	44.78	5	100.05
26	43.40	5	100.07
27	47.81	5	99.98



GRAFICA IV, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^{m} en CCl_4 como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de unos 45 mgs.

Conclusiones. Tabla XI y parte A de la Gráfica IV muestran que aproximadamente a la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono se activa grandemente la mineralización necesitándose solamente un minuto para obtener mineralizaciones cuantitativas en muestras de 45 mgs. Este corto tiempo de mineralización es el que permite con este reactivo proponer un método tan rápido como el de las soluciones de halógenos y sin ninguno de sus inconvenientes.

4. 4. 2. a. Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total.

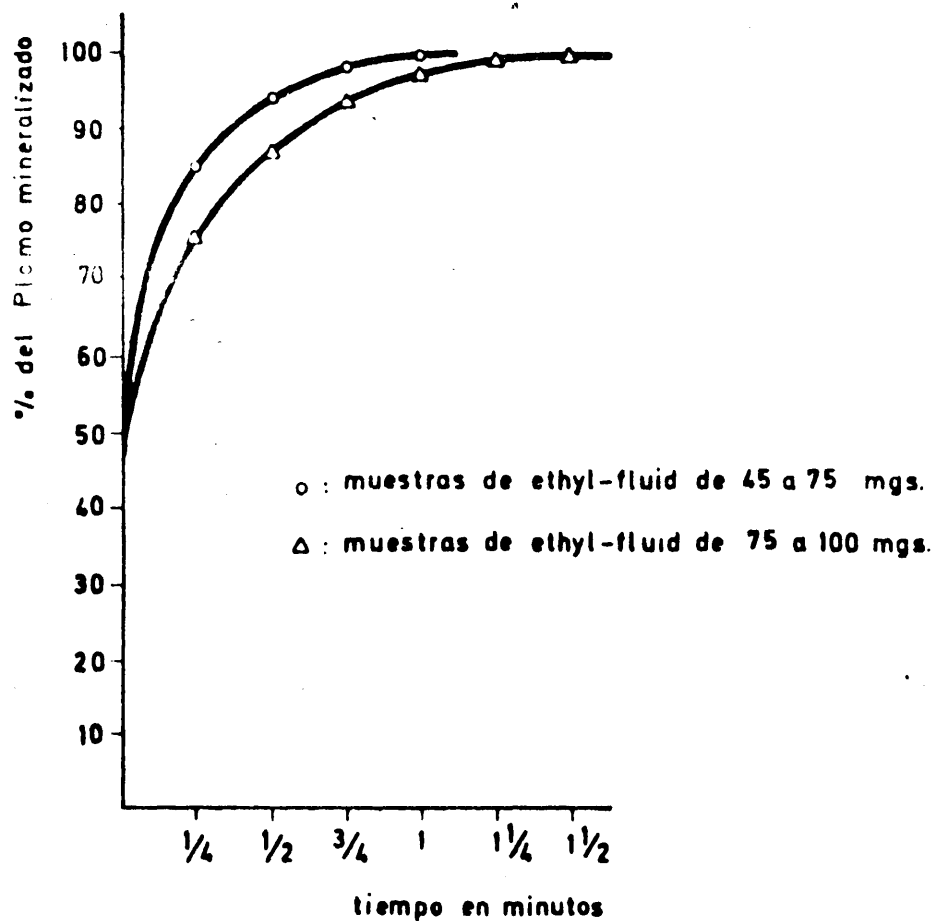
Se hicieron una serie de experiencias con muestras de ethyl-fluid de unos 45 a 100 mgs. que después de diluidas con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono se trataban con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_V^m en tetracloruro de carbono. En la Tabla XII y parte B de la Gráfica IV se presentan los resultados. Se observó que la mineralización completa se produce a tiempos distintos según que la cuantía de la muestra esté comprendida entre unos 45 y 75 mgs. ó entre unos 75 y 100 mgs.

Conclusiones. La Tabla XII y parte B de la Gráfica IV prueban que con este reactivo mineralizante de riqueza al 20 % C_V^m para muestras de unos 45 a 75 mgs. la mineralización es cuantitativa al minuto

T A B L A X I I

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de áci-
do tricloroacético al 20 % C_v^m en CCl₄ durante tiempos distintos de ebulli-
ción-reflujo.

Determi- nación	Minutos de ebulli- ción-reflujo.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo minera- lizado en muestras - de cuantía compren- dida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1/4	85.2	
6-10	1/4		75.2
11-15	1/2	94.4	
16-20	1/2		88.5
21-25	3/4	98.6	
26-30	3/4		95.8
31	1	100.07	
32	1	99.88	
33	1	100.12	
34-38	1		97.7
39-43	1 1/4		98.8
44	1 1/2		99.90
45	1 1/2		100.10
46	1 1/2		100.07
47	1 1/2		99.88



GRAFICA IV, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m en CCl_4 como reactivo mineralizante.

de ebullición y con muestras de unos 75 a 100 mgs. son necesarios - minuto y medio, lo que representa un incremento del 50 %, y prueba la influencia que en el tiempo de mineralización completa tiene la -- cuantía de muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

4. 4. 2. b. - Efecto factor concentración ácido tricloroacético en el tiempo de mineralización total.

Se han repetido las experiencias anteriores para el intervalo de muestras de 45 a 100 mgs. variando sólo la concentración en ácido tricloroacético del reactivo mineralizante, empleandose soluciones al 25, al 30 y al 35 % C_V^m en tetracloruro de carbono.

Con muestras de ethyl-fluid de unos 45 a 75 mgs. se obtuvieron los resultados registrados en la Tabla XIII en la que se aprecia que el tiempo de mineralización cuantitativa no se acorta con el aumento de la concentración del ácido tricloroacético del 20 al 25, al 30, ó al 35 % C_V^m en tetracloruro de carbono.

Los resultados obtenidos cuando se utilizan 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 ó al 30 % C_V^m con muestras de unos 75 a 100 mgs. se presentan en la Tabla XIV. El tiempo de mineralización total es de un minuto y un cuarto, lo que acorta en un cuarto de minuto el tiempo de ebullición necesario si la solución del reactivo fuese del 20 % C_V^m .

T A B L A XIII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 75 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25, al 30 ó al 35 % $\frac{\text{C}^{\text{m}}}{\text{V}}$ en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	$\frac{\text{C}^{\text{m}}}{\text{V}}$ de la solu- ción del reacti- vo mineralizan te.	Minutos de ebullición- reflujo.	%del plomo encontrado
1-5	60.7	25	1/4	85.4
6-10	57.6	30	1/4	85.6
11-15	70.1	35	1/4	85.7
16-20	48.6	25	1/2	94.4
21-25	71.4	30	1/2	94.3
26-30	55.2	35	1/2	94.3
31-35	69.0	25	3/4	98.8
36-40	58.1	30	3/4	98.7
41-45	66.3	35	3/4	98.8
46	49.03	25	1	100.10
47	74.12	25	1	100.07
48	63.40	30	1	99.88
49	66.77	30	1	99.93
50	51.35	35	1	100.12
51	72.49	35	1	99.90

T A B L A XIV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 75 a 100 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 o al 30 % C_v^m en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	C _v ^m de la solu- ción del reacti- vo mineralizan te.	Minutos de ebullición- reflujo.	% del plo- mo encon- trado.
1-5	78.7	25	1/4	76.7
6-10	96.5	30	1/4	76.8
11-15	93.4	25	1/2	90.0
16-20	87.0	30	1/2	90.1
21-25	86.5	25	3/4	96.7
26-30	91.4	30	3/4	96.7
31-35	92.3	25	1	99.1
36-40	85.8	30	1	99.1
41	77.65	25	1 1/4	99.88
42	93.39	25	1 1/4	100.12
43	100.70	25	1 1/4	100.05
44	80.55	30	1 1/4	99.88
45	91.04	30	1 1/4	100.07
46	86.81	30	1 1/4	99.98

T A B L A XV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 , y unos 10 mls. de solución de -
ácido tricloroacético al 35 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de --
ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Minutos de ebullición- reflujo.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineraliza- do en muestras de cuan- tía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1/4	84.8	
6-10	1/4		84.7
11-15	1/2	94.5	
16-20	1/2		94.4
21-25	3/4	98.8	
26-30	3/4		98.8
31	1	100.10	
32	1	99.93	
33	1	99.90	
34	1		100.12
35	1		100.05
36	1		99.90

Cuando la concentración del ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono se eleva al 35 % C_V^m se obtienen los resultados que se presentan en la Tabla XV. Con esta riqueza de reactivo el tiempo de mineralización total es de un minuto por lo que no hay diferencias -- entre los tiempos de mineralizaciones cuantitativas cuando las muestras de ethyl-fluid varían entre 45 y 100 mgs., intervalo fijado por nosotros.

Conclusiones. La Tabla XIII prueba que para muestras de unos 45 a 75 mgs. no se rebaja el tiempo de mineralización cuantitativa -- aumentando la concentración de la solución del reactivo mineralizante del 20 al 35 % C_V^m , por lo que para este tipo de muestras el intervalo de concentración indicado del reactivo mineralizante no influye. Las Tablas XII y XV, permiten afirmar que dentro de límites suficientemente amplios de muestras -45 a 100 mgs. - el tiempo de mineralización es el mismo siempre que se incremente la cantidad de reactivo mineralizante.

4. 4. 3. - Nuevos procedimientos de mineralización del plomotetraetilo en el ethyl-fluid utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono.

Las investigaciones de que hemos dado cuenta permiten proponer

cuatro nuevos procedimientos de mineralización del plomotetraetilo en el ethyl-fluid utilizando como nuevo reactivo mineralizante solución de ácido tricloroacético al 30 ó al 20 % C_v^m en tetracloruro de carbono y - que se diferencian en el tipo de energía utilizada en el proceso.

PROCEDIMIENTO 1 (Luz y temperatura ambiente Laboratorio).

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado de tara conocida se pesan de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid y diluyen con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono. Se añaden rápidamente unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en tetracloruro de carbono. Se agita el matraz durante un minuto y se deja en reposo a la luz natural del laboratorio 100-110 minutos. Se agregan unos 150 mls. de agua destilada. Se calienta hasta evaporación total de la fase no polar volátil. Se añaden 25,0 ó 50,0 mls. de AEDT 0,02 N. (la cantidad de AEDT a añadir dependerá de la cantidad de muestra tomada), 10 mls. de solución reguladora de pH = 10 -ó unos mls. de solución de NaOH aproximadamente al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado y unos 3 mls. de solución reguladora-, indicador negro de eriocromo T y se valora por retorno con disolución patrón de Zn^{2+} 0,02000 N. hasta primer viraje (azul o rojo vino).

Operando así se han conseguido los resultados expresados en la

T A B L A XVI
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras distintas de ethyl-fluid (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo 100 a 110 minutos a la temperatura y luz ambientes en el laboratorio. Se comparan con los obtenidos por el método A.S.T.M. gravimétrico (148).

Determinación	Cuánta en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	%del plomo encontrado por el método A.S.T.M.	%del plomo encontrado mineralizando con sol. de ácido tricloroacético.	Diferencia en % de plomo	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Desviación media
1	45 a 50	40.26				
2	45 a 50		40.23	- 0.03	0.07	
3	50 a 55	40.28				
4	50 a 55		40.33	+ 0.05	0.12	
5	55 a 60	40.19				
6	55 a 60		40.22	+ 0.03	0.07	
7	60 a 65	40.25				
8	60 a 65		40.21	- 0.04	0.10	
9	65 a 70	40.21				
10	65 a 70		40.25	+ 0.04	0.10	0.10
11	70 a 75	40.22				
12	70 a 75		40.16	- 0.06	0.15	
13	75 a 80	40.19				
14	75 a 80		40.22	+ 0.03	0.07	

T A B L A XVI (Continuación)

Determi- nación	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid	% del plomo encon- trado por el método A.S.T.M.	% del plomo encon- trado mineralizan- do con sol. de ác. trichloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desvia- ción respecto a A.S.T.M.	Desviación media
15	80 a 85	40.28				
16	80 a 85		40.23	- 0.05	0.12	
17	85 a 90	40.26				
18	85 a 90		40.32	+ 0.06	0.15	
19	90 a 95	40.22				
20	90 a 95		40.18	- 0.04	0.10	
21	95 a 100	40.27				
22	95 a 100		40.30	+ 0.03	0.07	

Tabla XVI donde puede comprobarse la gran precisión -respecto al A. S. T. M. (148)- cuando se trabaja en las condiciones indicadas.

PROCEDIMIENTO 2 (Luz de una lámpara de filamento metálico de 100 watos y temperatura ambiente Laboratorio).

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado previamente tarado, se pesan de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid y diluyen con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono. Se añaden rapidamente unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono. Se agita el matraz durante un minuto y se deja en reposo 60-65 minutos a unos 20 cms. de la luz de una lámpara de filamento metálico de 100 W. A partir de aquí se opera como en el procedimiento anterior.

Los resultados obtenidos en este caso se presentan en la Tabla XVII en la que se aprecia asimismo su gran precisión respecto al método A. S. T. M.

PROCEDIMIENTO 3 (Luz ultravioleta y temperatura ambiente Laboratorio).

En un matraz de cuarzo con tapón esmerilado previamente tarado se pesan de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid y diluyen con unos 10 mls

T A B L A XVII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras distintas de ethyl-fluid (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_m^v en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo 60 a 65 minutos a la temperatura ambiente a unos 20 cms. de la luz de una lámpara de filamento metálico de 100 W. Se comparan con los obtenidos por el método A.S.T.M. gravimétrico (148).

Determinación.	Cuánta en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A.S.T.M.	% de plomo encontrado con sol. de ac. tricloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M. media.
1	45 a 50	40.28			
2	45 a 50		40.32	+ 0.04	0.10
3	50 a 55	40.22			
4	50 a 55		40.17	- 0.05	0.12
5	55 a 60	40.18			
6	55 a 60		40.20	+ 0.02	0.05
7	60 a 65	40.20			
8	60 a 65		40.25	+ 0.05	0.10
9	65 a 70	40.18			

T A B L A XVII (Continuación)

Determinación.	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A.S.T.M.	% de plomo encontrado mineralizando con sol. de ac. tricloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Desviación media.
10	65 a 70		40.15	- 0.03	0.07	0.09
11	70 a 75	40.23				
12	70 a 75		40.25	+ 0.02	0.05	
13	75 a 80	40.25				
14	75 a 80		40.19	- 0.06	0.15	
15	80 a 85	40.19				
16	80 a 85		40.23	+ 0.04	0.10	
17	85 a 90	40.25				
18	85 a 90		40.20	- 0.05	0.12	
19	90 a 95	40.24				
20	90 a 95		40.21	- 0.03	0.07	
21	95 a 100	40.22				
22	95 a 100		40.26	+ 0.04	0.10	

de tetracloruro de carbono. Se añaden rápidamente unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en tetracloruro de carbono. Se agita el matraz durante un minuto y se deja en reposo 30-35 minutos bajo la acción de la luz de una lámpara de luz ultravioleta. A partir de aquí se opera como en los dos procedimientos anteriores.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XVIII en donde puede apreciarse que la precisión de los mismos es elevada respecto al método A. S. T. M.

PROCEDIMIENTO 4 (Mineralización en caliente y luz ambiente).

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado previamente tarado se pesan de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid y se diluyen con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono. Se añaden rápidamente unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en tetracloruro de carbono. Se adapta al matraz un refrigerante para ebullición a reflujo y se hierve durante 2 minutos. Se retira el matraz y se añaden unos 150 mls. de agua destilada. Después se calienta hasta evaporación total de la fase no polar volátil. Se añaden 25,0 ó 50,0 mls. de AEDT - 0,02 N. (la cantidad de AEDT a añadir dependerá de la cantidad de muestra tomada), 10 mls. de solución reguladora de pH = 10, — ó unos

mls. de solución de NaOH aproximadamente al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado, y unos 3 mls. de solución reguladora -, indicador negro de eriocromo T y se valora por retorno con solución patrón de Zn^{2+} 0,02000 N. hasta primer viraje (azul o rojo vino).

En la Tabla XIX se presentan los resultados. La precisión que se logra es buena respecto al método A. S. T. M. y del orden del 0,10 % de desviación media.

Este procedimiento permite realizar la determinación del plomotetraetilo en ethyl-fluid en un tiempo total de análisis de 8-10 minutos para una determinación aislada, por lo que compite en rapidez con las técnicas fisico-químicas mas rápidas, aventajandolas en sencillez y simplicidad de aparatos necesarios para su realización.

Los resultados citados permiten estimar que este procedimiento de mineralización en caliente resulta idóneo por su rapidez, simplicidad y precisión.

Observaciones

a) Conviene hacer la toma de muestra lo mas rapidamente posible y diluir con tetracloruro de carbono a fin de evitar perdidas por volatilización. b) La adicción de AEDT se ha de hacer despues de que toda

la fase orgánica volátil está totalmente eliminada. c) La valoración se lleva a cabo sobre el líquido caliente puesto que el viraje del indicador es mas neto en tales condiciones. d) El orden de adición del AEDT y solución reguladora no altera los resultados si primero se eliminó -- totalmente la fase orgánica volatil.

T A B L A XVIII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras distintas de ethyl-fluid (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo 30 a 35 minutos a la temperatura ambiente bajo la acción de la luz de una lámpara ultravioleta. Se comparan con los obtenidos por el método A. S. T. M. gravimétrico (148).

Determinación.	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	% de plomo encontrado mineralizado con sol. de ac. tricloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M. media.
1	45 a 50	40.22			
2	45 a 50		40.19	- 0.03	0.07
3	50 a 55	40.18			
4	50 a 55		40.22	+ 0.04	0.10
5	55 a 60	40.26			
6	55 a 60		40.20	- 0.06	0.15
7	60 a 65	40.23			
8	60 a 65		40.18	- 0.05	0.12
9	65 a 70	40.29			

T A B L A XVIII (Continuación)

Determinación.	Cuánta en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	% de plomo encontrado con sol. de ac. tricloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media.
10	65 a 70		40.33	+ 0.04	0.10	0.10
11	70 a 75	40.20				
12	70 a 75		40.26	+ 0.06	0.15	
13	75 a 80	40.18				
14	75 a 80		40.17	- 0.01	0.02	
15	80 a 85	40.19				
16	80 a 85		40.23	+ 0.04	0.10	
17	85 a 90	40.26				
18	85 a 90		40.22	- 0.04	0.10	
19	90 a 95	40.22				
20	90 a 95		40.19	- 0.03	0.07	
21	95 a 100	40.17				
22	95 a 100		40.22	+ 0.05	0.12	

T A B L A X I X

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras distintas de ethyl-fluid (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m durante dos minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A. S. T. M. gravimétrico (148).

Determi- nación.	Cuánta en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	%de plomo encon- trado por el méto- do A. S. T. M.	%de plomo encon- trado mineralizan do con sol. ac. tri- cloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desvia- ción respecto A. S. T. M.	Desviación media
1	45 a 50	40.27				
2	45 a 50		40.22	- 0.05	0.12	
3	50 a 55	40.25				
4	50 a 55		40.28	+ 0.03	0.07	
5	55 a 60	40.30				
6	55 a 60		40.26	- 0.04	0.10	
7	60 a 65	40.23				
8	60 a 65		40.26	+ 0.03	0.07	
9	65 a 70	40.22				
10	65 a 70		40.25	+ 0.03	0.07	

T A B L A XIX (Continuación)

Determinación.	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	%de plomo encontrado por el método A.S.T.M.	%de plomo encontrado con sol. ac. tri-cloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto A.S.T.M.	Desviación media
11	70 a 75	40.26				
12	70 a 75		40.21	- 0.05	0.12	0.09
13	75 a 80	40.31				
14	75 a 80		40.29	- 0.02	0.05	
15	80 a 85	40.20				
16	80 a 85		40.24	+ 0.04	0.10	
17	85 a 90	40.24				
18	85 a 90		40.28	+ 0.04	0.10	
19	90 a 95	40.31				
20	90 a 95		40.27	- 0.04	0.10	
21	95 a 100	40.26				

T A B L A XIX (Continuación)

Determinación.	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	%de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	%de plomo encontrado con sol. ac. tri-cloroacético.	Diferencia en % de plomo.	%de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media
22	95 a 100		40.31	+ 0.05	0.12	
23	100 a 105	40.33				
24	100 a 105		40.29	- 0.04	0.10	

5. - ESTUDIO DEL ACIDO TRICLOROACÉTICO COMO
NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAE-
TILO EN GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMADA
POR NOSOTROS CON ETHYL-FLUID. GENERALI-
ZACIÓN A LOS DIFERENTES TIPOS DE GASOLI-
NAS COMERCIALES PLOMADAS CAMPSA.

Los resultados expuestos en el apartado 4. prueban que el ácido tricloroacético en solución de tetracloruro de carbono es un agente eficaz para la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid. Incluso se ha detallado el procedimiento operativo para con dicho reactivo obtener resultados prácticos. Se ha considerado esta premisa como primer paso de la utilización del citado reactivo en el caso de gasolinas comerciales plomadas.

Como se expone más adelante la solución en tetracloruro de carbono de ácido tricloroacético también ha resultado ser un reactivo eficaz para la mineralización en gasolinas comerciales plomadas, consiguiéndose resultados cuantitativos en un tiempo muy breve, en unas condiciones de trabajo cómodas y sin presentarse interferencia de procesos de resinificación que tanto perturban con otros mineralizantes convencionales. Resulta pues que los resultados y métodos de

trabajo en el caso de gasolinas son los mismos que cuando se hace sobre muestras de ethyl-fluid.

Los tipos de gasolinas plomadas sobre los que se ha ensayado este nuevo reactivo mineralizante han sido:

Gasolina blanca CAMPSA (sin plomo) 65 N.O. plomada por --
nosotros con ethyl-fluid a distintas concentraciones de plomo.

Gasolina tipo auto plomada de origen CAMPSA de 85 N.O.

Gasolina tipo auto plomada de origen CAMPSA de 96 N.O.

Gasolina tipo aviación plomada de origen CAMPSA 80/87 N.O.

Gasolina tipo aviación plomada de origen CAMPSA 100/130 N.O.

Gasolina tipo aviación plomada de origen CAMPSA 115/145 N.O.

5. 1. - PRODUCTOS QUIMICOS Y MATERIAL

Los reactivos utilizados en el presente trabajo cumplen las normas de la Amer. Chem. Soc. excepto el ethyl-fluid de origen - Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.) y las gasolinas todas de origen CAMPSA.

El material volumétrico ha sido de contraste, habiendose tenido en cuenta éste en las mediciones realizadas.

Las pesadas se han hecho con una balanza monoplato Sartorius de imprecisión $\pm 0,00001$ grs.

Las valoraciones del plomo se han hecho complexométricamente con AEDT en solución 0,02 N.

Solución de AEDT 0,02 N Esta solución se preparó por dilución - - de otra aproximadamente 0,2 N. obtenida disolviendo unos 30 grs. de ácido etilendiamintetracético en solución de hidróxido sódico en cantidad suficiente para formar la sal disódica y posterior dilución a 1 litro con agua destilada.

La solución aproximadamente 0,2 N. se contrastó con una - solución tipo de iones cinc 0,2000 N.

Solución de sulfato de cinc. 0,2 N. Esta se obtuvo disolviendo 6,537 grs. de cinc metal del 99,99 % totalmente brillante en un pequeño exceso de ácido sulfurico diluido en agua. Una vez que la solución tuvo la temperatura de contraste (20°C) se diluyó con agua destilada hasta 1 litro obteniendose así la solución patrón de iones cinc 0,2 N. con factor sensiblemente la unidad.

Contrastada la solución de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético 0,2 N. resultó con un factor de 0,9980.

Solución amortiguadora de pH = 10 Se consiguió disolviendo en 570 ml. de solución acuosa de amoniaco (24° Baumé) 67,5 grs. de cloruro amónico. Una vez atemperada la solución se llevó por dilución con agua destilada hasta 1 litro.

Indicador negro de eriocromo T. Es una mezcla homogénea de eriocromo T y cloruro sódico en polvo, en la proporción de 1 a 100.

Soluciones de ácido tricloroacético aproximadamente al 10, 15, 20, 25, 30 y 35 C_v^m en tetracloruro de carbono. Se prepararon por pesada y medidas volumétricas.

Otros reactivos

Tetracloruro de carbono, solución al 30 % C_m^m de hidróxido sódico, clorhidrato de hidroxilamina, y solución acuosa de trietanólamina al 20 % C_v^v .

Material de Laboratorio otro que el volumétrico

Las pesadas de las muestras se realizaron en pequeños erlenmeyers de 100 mls. Pyrex con tapón esmerilado. Sobre estos matraces se acoplaron también con cierre esmerilado refrigerantes rectos para el tratamiento de las muestras cuando la mineralización se realiza a la temperatura de ebullición-reflujo.

Termostato de circulación.

Embudos de decantación de 100 y 500 mls. para las extracciones.

Peras de plástico para tomas con pipeta.

Matraces de cuarzo. Se han utilizado transparentes con tapón esmerilado de la misma capacidad que los de vidrio, a los que también se podía acoplar el mismo tipo de refrigerante. Estos matraces se utilizarán en el caso de realizarse la mineralización con luz

ultravioleta.

Lámpara ultravioleta. Se ha dispuesto de una Chromatolux
2 L.

Luz visible Procedía de una lámpara de filamento metálico
ordinaria de 100 watos.

5.2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE -
GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMADA EN ESTOS LABO-
RATORIOS.

Se realizaron a la temperatura y luz ambientes del laborato-
rio en muestras de 25 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plo-
mada por nosotros añadiendoles mediante pesada, cantidades conoci-
das de ethyl-fluid (de origen Ethyl-Fluid Corp.) cuyo porcentaje en
peso de plomo era ya conocido por valoración previa.

El contenido en plomo de la gasolina ensayada era de aproxi-
madamente 7 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Este valor se
eligió por ser un medio entre los mínimos y máximos que contienen
las gasolinas plomadas.

Las muestras se trataron con 10 mls. de reactivo minerali-
zante al 20 % C_v^{in} que era la concentración mínima fijada en los en-
sayos cualitativos sobre ethyl-fluid. Al igual que allí, el conjunto se
agitó a mano durante un minuto y se dejó en reposo tiempos distin-
tos. A continuación se realizó una doble extracción con agua destila-
da caliente (80-90° C) y el extracto acuoso se trató con agua sulfhí-
drica. En la Tabla XX se presentan los resultados. El tiempo de repo-

T A B L A XX

=====

Resultados de los ensayos cualitativos como mineralizante de las soluciones de ácido tricloroacético al 20 % en CCl₄ sobre gasolina blanca CAMPESA plomada en este Laboratorio que contiene unos 7 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Muestras de 25 mls. se tratan con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m en CCl₄, el conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura y luz ambientes del laboratorio; a continuación se realiza una extracción con agua destilada caliente -- (80-90°C) y en el extracto acuoso se investiga el plomo con agua sulfúrica.

Determinación	Minutos de reposo	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos.
1	1	negativo
2	5	coloración parda
3	10	ligera suspensión negra
4	15	ppdo. negro tenue
5	20	ppdo. negro abundante
6	25	ppdo. negro abundante

so mínimo para conseguir un abundante precipitado negro fué de unos 20 minutos, lo que probó la mineralización del plomo en la gasolina y también por lo excesivo del tiempo, la conveniencia de aumentar la concentración del reactivo mineralizante con objeto de obtener resultados similares a los ya referidos para el ethyl-fluid.

El hecho de que no se produzca enturbiamiento de las muestras después del tratamiento indica la no formación de resinas insolubles que tanto perturban con casi todos los otros mineralizantes.

5.3. - ENSAYOS CUANTITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE GASOLINAS PLOMADAS EN ESTOS LABORATORIOS.

La gasolina utilizada para estas experiencias fue gasolina blanca CAMPSA (sin plomo) 65 N. O. . Volúmenes medidos a 15° C. fueron plomados añadiéndoles mediante pesada cantidades conocidas de ethyl-fluid (de origen Ethyl-Fluid Corp.) cuyo porcentaje en peso de plomo era ya conocido por valoración previa. Se ha utilizado este combustible comercial en vez de iso-octano y n-octano utilizados -- por otros investigadores, por considerar que los resultados serían más reales y comparativos a los obtenidos con los dos mencionados hidrocarburos.

Para establecer el método de mineralización de estas gasolinas aquí plomadas se han estudiado los factores que afectan: concentración reactivo mineralizante, temperatura a que se lleva a cabo la mineralización, radiación electromagnética utilizada como catalizador y mayor o menor contenido en plomo de la gasolina.

El volumen muestra de gasolina elegido para llevar a cabo la mineralización lo fué en función de la concentración del plomotetrae-

tilo en la gasolina. El criterio seguido después de consultar la bibliografía al respecto ha sido:

Hasta 2 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina: 50 mls. de muestra.

De 2 a 8 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina: 25 mls. de muestra.

De 8 a 13 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina: 20 mls. de muestra.

(Aproximadamente 13 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina es el máximo contenido del metal en las gasolinas CAMPSA).

Factor temperatura

Se ha estudiado experimentalmente la mineralización desde el punto de vista de la temperatura a la ambiente del laboratorio y a la de ebullición de la gasolina-solución de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono, obteniéndose en el tiempo necesario para mineralizaciones cuantitativas resultados muy diferentes.

5.3.1. - Mineralización cuantitativa a la temperatura ordinaria.

Se han realizado una serie de experiencias a la temperatura y luz ambiente del laboratorio. La concentración de la solución de reactivo mineralizante en tetracloruro de carbono fué del 30 % C_v^m . El contenido en plomo de la gasolina utilizada fué de 6,20 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina, que se puede considerar un valor medio entre las gasolinas con mínimo y máximo contenido en plomo y además es próximo al valor máximo permitido en España en gasolinas tipo auto.

El método utilizado fué el que a continuación se describe: en un matraz de vidrio de 100 mls. se ponen con pipeta a 15°C. 25,0 mls. de gasolina, se añaden unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en tetracloruro de carbono; el matraz se tapa y agita durante un minuto dejándolo en reposo tiempos distintos. El aspecto del conjunto despues del tratamiento de la muestra resultó de color marrón oscuro seguramente debido a la reacción entre el colorante del ethyl-fluid y el reactivo, y por completo trasparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. A continuación se valoró el plomo comple

xométricamente por retorno, después de haber sido extraído éste de la mezcla mineralizada mediante una doble extracción acuosa - cada vez con 75 mls. de agua destilada a unos 80-90° C. Los extractos acuosos se recogen en un erlenmeyer, se añaden 25,0 mls. de AEDT 0,02 N., solución de hidróxido sódico al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado y unos 3 mls. de solución reguladora de pH = 10, indicador negro de eriocromo T, y el plomo - se valora por retorno frente a solución patrón de catión Zn -- 0,02000 N.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XXI. Cada uno de dichos resultados para tiempos de mineralización cuantitativa son la media de cinco determinaciones realizadas en idénticas condiciones. Con los datos de dicha tabla se construye la parte A de la Gráfica núm. V, en la que se aprecia que la mineralización no es instantánea, que crece con el tiempo y que es cuantitativa - para dos horas de reposo de las muestras.

T A B L A X X I

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,20 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C^m_v en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y luz difusa del Laboratorio.

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	4.4
6-10	20	6.7
11-15	30	9.2
16-20	40	10.6
21-25	50	12.0
26-30	60	12.7
31-35	70	13.5
36-40	80	14.2
41-45	90	14.5
46-50	100	14.8
51-55	110	15.2

T A B L A XXI (Continuación)

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados
56	120	15.51
57	120	15.52
58	120	15.49
59	120	15.51
60	130	15.48
61	130	15.49

Conclusiones. Los resultados obtenidos en la Tabla XXI y parte A de la Gráfica V con este reactivo mineralizante de riqueza al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono para muestras de 25 mls. de gasolina de contenido en plomo de 6,20 mgs. en 10 mls., prueban que la mineralización crece con el tiempo y que es cuantitativa a las dos horas, lo que supone un aumento en relación al tiempo necesario en ethyl-fluid en iguales condiciones, del 20%. Este tiempo de dos horas se consideró excesivo por lo que se ensayaron otras condiciones energéticas para acortarle.

FACTORES ENERGETICOS

5.3.1.a. Radiación Electromagnética

Las experiencias con gasolinas descritas hasta aquí, se realizaron operando con luz normal del día en el laboratorio y los resultados de tiempos de mineralización excesivamente largos han sido ya expuestos. Por ello, se ensayó al igual que en el ethyl-fluid - activar la mineralización con luz visible y ultravioleta.

Luz visible

Se ha utilizado como en el caso del ethyl-fluid una lámpara de filamento metálico de 100 W, montada sobre un flexo provisto de pantalla de aluminio. El matraz reactor se coloca a unos 20 cms. de la lámpara con el fin de evitar un excesivo aumento de temperatura en la muestra y que no se complementasen el efecto luz y calor (radiación visible e infrarroja). Las muestras utilizadas fueron como antes de 25,0 mls. de gasolina que contenía la misma cantidad de plomo por mls., agregándolas siempre 10 ml. de reactivo mineralizante ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en tetracloruro de carbono. El aspecto de las muestras después del tratamiento era de color marrón oscuro y totalmente transparentes lo que indica la no formación de resinas insolubles. La Tabla XXII y la parte B de la Gráfica V correspondiente muestran los resultados obtenidos. Puede apreciarse en ellas que el tiempo de mineralización cuantitativa se redujo a 90 minutos de reposo lo que supone una reducción del 25 % con relación a efectuarla a la luz difusa natural del laboratorio.

Conclusiones, La luz visible de una lámpara de filamento -

T A B L A XXII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomadas en este Laboratorio que contiene 6,20 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - tricloroacético al 30 % C_v^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y a unos 20 cms. de la luz de una lámpara de filamento metálico de 100 W.

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	4.7
6-10	20	7.8
11-15	30	9.8
16-20	40	11.6
21-25	50	12.7
26-30	60	13.7
31-35	70	14.8
36-40	80	15.2
41	90	15.49
42	90	15.51
43	90	15.50
44	90	15.49
45	100	15.48
46	100	15.52

metálico de 100 W, cataliza positivamente la mineralización, pero no lo suficiente, por lo que se ensayó con radiación ultravioleta,

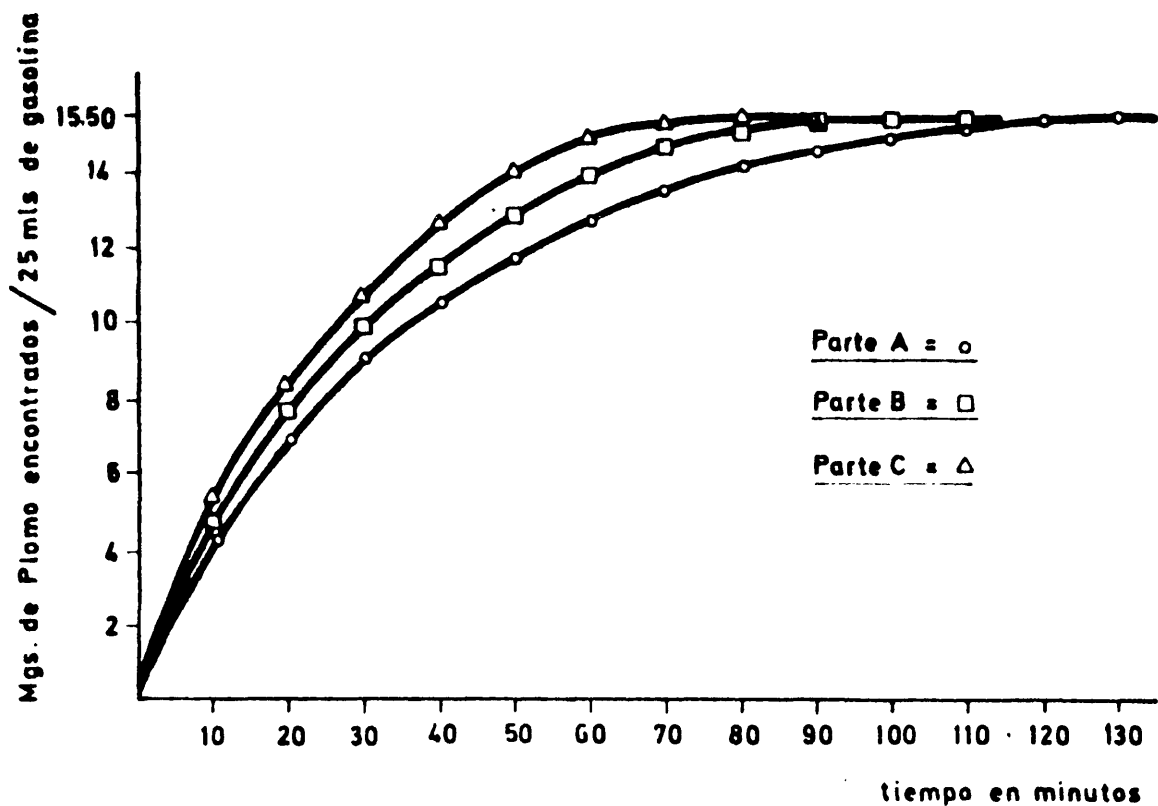
Luz ultravioleta

Se ha utilizado como manantial luminoso una lámpara ultravioleta Chromatolux 2 L. El matraz de vidrio en este caso se ha sustituido por uno de cuarzo transparente del mismo tamaño. Se ha operado con muestras de 25,0 mls. de igual contenido en plomo que las anteriores, añadiéndose en todos los casos 10 mls. de ácido tricloroacético al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono como reactivo mineralizante, El matraz se tapó y sometió a la acción de la radiación ultravioleta tiempos distintos. El aspecto de las muestras después del tratamiento era de color marrón oscuro y totalmente transparentes lo que indica la no formación de resinas insolubles. La Tabla XXIII recoge los resultados obtenidos, La parte C de la Gráfica V recoge los valores anteriores y en ella se aprecia que el tiempo de mineralización cuantitativa mínimo es de 80 minutos, por lo que la reducción respecto al tiempo necesario en el caso de realizar la mineralización a la luz difusa natural del labora-

T A B L A X X I I I
 =====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomadas en este Laboratorio que contiene 6,20 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_v^m en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y bajo la acción de luz ultravioleta.

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	4.9
6-10	20	8.0
11-15	30	10.5
16-20	40	12.6
21-25	50	14.0
26-30	60	14.7
31-35	70	15.3
36	80	15.49
37	80	15.49
38	80	15.51
39	80	15.51
40	90	15.52
41	90	15.48



GRAFICA V. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 6.20 mgs. Pb en 10 mls. de gasolina utilizando unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 30 % C_{v}^{m} en CCl_4 como reactivo mineralizante. Muestras de gasolina de 25,0 mls.

- Parte A. Luz y temperatura ambientes.
- Parte B. Temperatura ambiente y luz de una lámpara de filamento metálico.
- Parte C. Temperatura ambiente y luz ultravioleta.

torio es aproximadamente del 33 %.

Conclusiones. La luz ultravioleta resulta más activa en la mineralización cuantitativa del plomotetraetilo en gasolinas con ácido tricloroacético al 30 % C_V^m en tetracloruro de carbono que la luz visible producida por una lámpara de filamento metálico, sin embargo aquí las diferencias son menos marcadas que en el caso del ethyl-fluid.

Como el tiempo de mineralización cuantitativa no resultó el conveniente en ninguno de los casos anteriores, se realizaron ensayos con este reactivo mineralizante calentando a reflujo las muestras.

5.3.2. - Mineralización en caliente (temperatura de ebullición) de la gasolina con solución de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono.

En el caso de realizar la mineralización en caliente se han considerado los factores contenido en plomo de la gasolina, y concentración del reactivo mineralizante.

5.3.2.a Efecto de la concentración en plomo de la gasolina

Para estudiar la influencia sobre el tiempo de mineralización total del contenido en plomo de la gasolina se hicieron experiencias con gasolina blanca CAMPSA (sin plomo) plomada aquí con contenidos en plomo del orden de los normales en gasolinas comerciales poco plomadas, medianamente plomadas y muy plomadas respecto a los límites CAMPSA.

En el caso de gasolinas poco plomadas se ha ensayado también la influencia de la cuantía de muestra para hacer la mineralización sobre el tiempo de mineralización cuantitativa.

Gasolinas poco plomadas

Se comenzaron los ensayos con gasolina plomada por nosotros a partir de gasolina blanca CAMPSA a la que añadió ethyl-fluid para conseguir un contenido en plomo de 0,731 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. A 50,0 mls. de la muestra así obtenida se añadieron otros 10 mls. de solución de reactivo mineralizante ácido tricloroacético al 20 % C_V^m en tetracloruro de carbono. Puesto el conjunto en

un matraz de 100 mls. de cuello esmerilado al que se acopló un refrigerante, se calentó a ebullición-reflujo. El aspecto del conjunto des-pues del tratamiento de la muestra resultó de color marrón oscuro - seguramente debido a la reacción entre el colorante del ethyl-fluid y - el reactivo, y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo.

En la Tabla XXIV y parte A de la Gráfica VI se presentan los - resultados. A los dos minutos y cuarto la mineralización resultó com-pleta, lo que nos permitió suponer que en estas condiciones o pareci-das tiene que ser posible realizar mineralizaciones cuantitativas con el citado mineralizante en un tiempo equivalente al de los halógenos -- sin los inconvenientes que tales reactivos presentan sobre todo las so-luciones de bromo en tetracloruro de carbono.

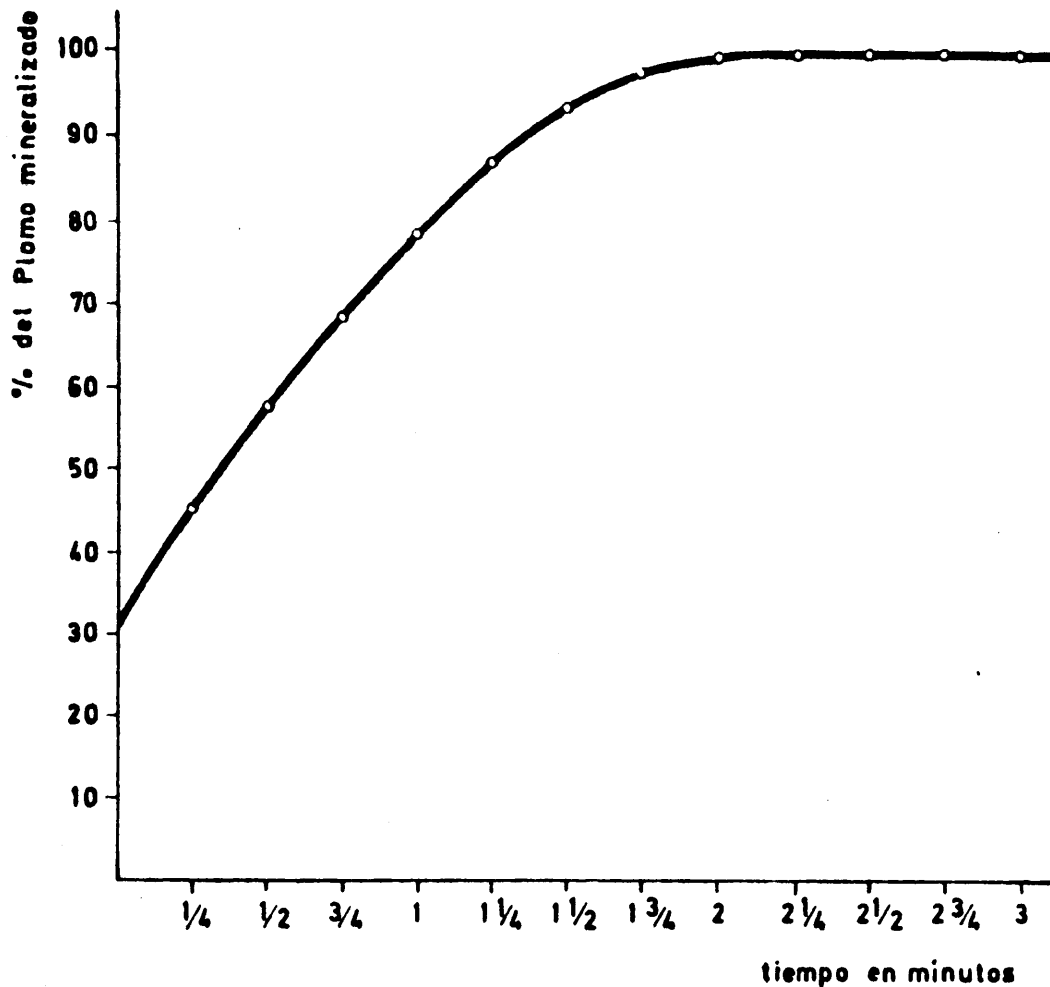
Con el fin de comprobar la sensibilidad del método en estas gasolinas de bajo contenido en plomo, se ensayó con cantidades de mues-tras mitad y por lo tanto de plomo. Los resultados conseguidos se re-flejan en la Tabla XXV y parte B de la Gráfica VI.

T A B L A XXIV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 0,731 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	1/4	44.6
6-10	1/2	56.0
11-15	1	79.5
16-20	1 1/2	94.1
21-25	2	98.7
26	2 1/4	99.73
27	2 1/4	100.00
28	2 1/4	100.00
29	2 1/4	100.27
30	3	100.00
31	3	100.27
32	3	100.00
33	3	100.00



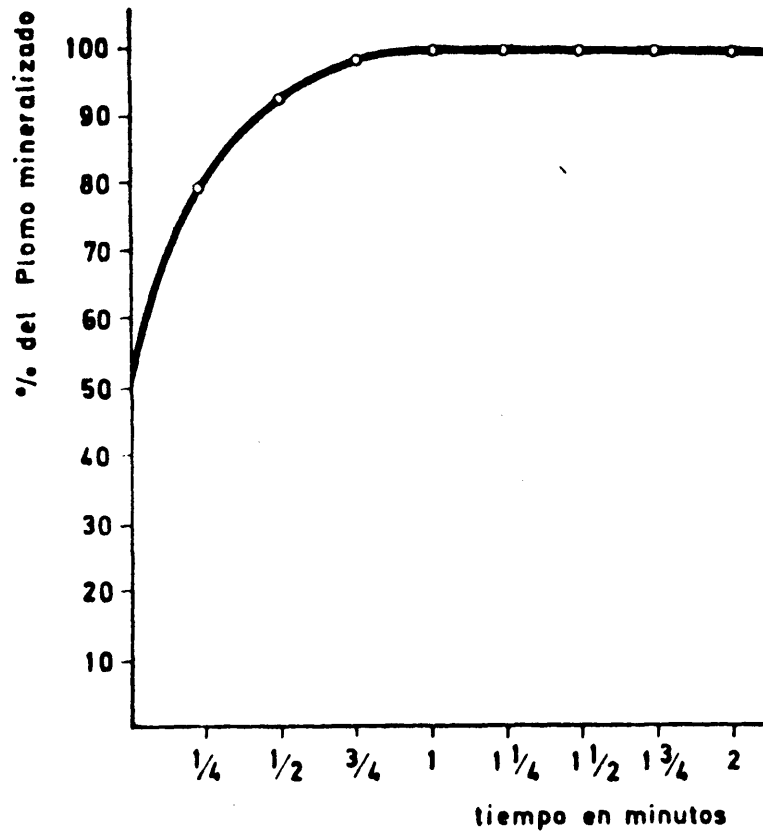
GRAFICA VI, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 0.731 mgs. de Pb en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m en CCl₄. Muestras de gasolina de 50.0 mls.

T A B L A XXV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 0,731 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m_v en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	1/4	77.7
6-10	1/2	92.0
11-15	3/4	98.7
16	1	100.00
17	1	99.46
18	1	100.00
19	1	100.00
20	2	100.54
21	2	100.00
22	2	100.00
23	2	100.00



GRAFICA VI, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 0,731 mgs. de Pb en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en CCl₄. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

Gasolinas medianamente plomadas

Se ha realizado otra serie de experiencias para probar el método con gasolinas blancas plomadas por nosotros con contenido en plomo medio entre las gasolinas más y menos plomadas CAMPSA. Se utilizó la gasolina con la que se ha realizado el estudio de las mineralizaciones a la temperatura ambiente que contenía 6,20 mgs. de plomo en 10 mls. Se operó con 25,0 mls. de muestra a las que se añaden unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C_V^m en tetracloruro de carbono, calentandose seguidamente a reflujo. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color marrón oscuro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades -- apreciables de plomo. La mineralización cuantitativa resultó en minuto y medio de ebullición-reflujo. La Tabla XXVI y Gráfica VII -- muestran los resultados obtenidos.

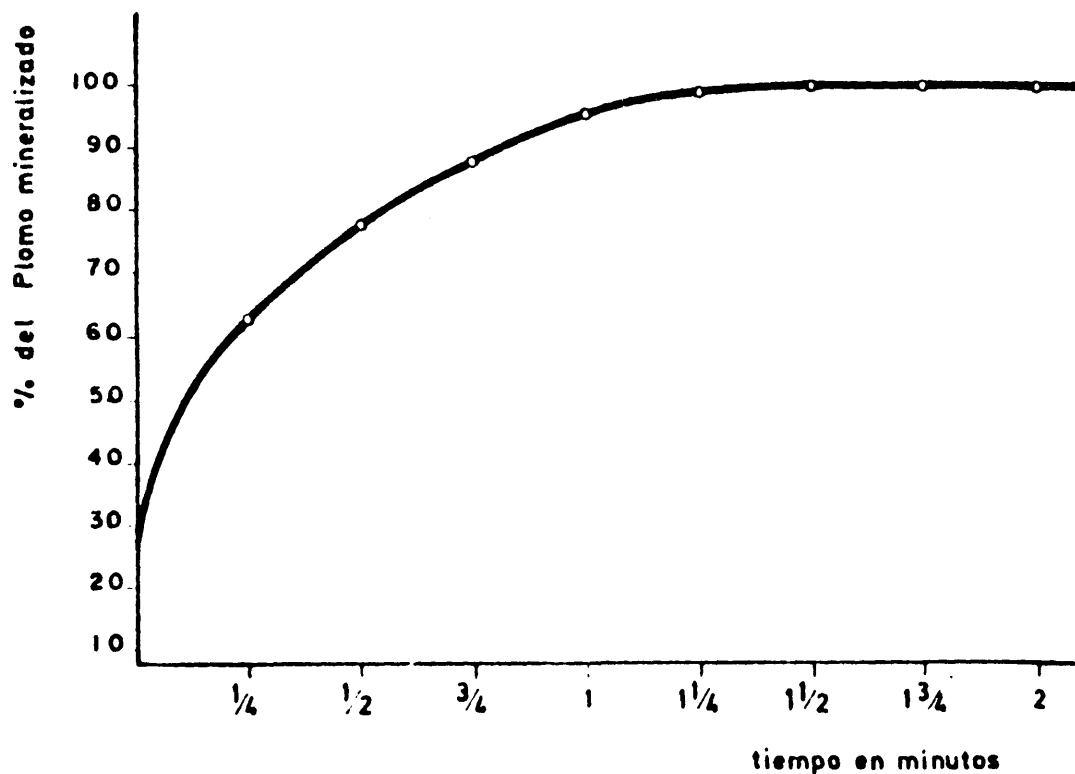
Gasolinas muy plomadas

Tambien se han realizado experiencias con gasolinas blancas

T A B L A XXVI
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,20 mgs. - de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - tricloroacético al 20% C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición- reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición- reflujo.	% del plomo encon- trado.
1-5	1/4	54.0
6-10	1/2	75.7
11-15	3/4	84.1
16-20	1	93.4
21-25	1 1/4	99.1
26	1 1/2	100.06
27	1 1/2	99.87
28	1 1/2	100.13
29	1 1/2	99.94
30	2	100.93
31	2	99.94



GRAFICA VII. Gráfica de la mineralización del plomote - traetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 6.20 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m en CCl_4 . Muestras de gasolina de 25.0 mls.

plomadas por nosotros con contenido en plomo superior a los valores máximos que contienen las gasolinas plomadas comerciales tipo Aviación CAMPSA. Los valores en plomo de estas muestras fueron de 13,73 mgs. de plomo en 10 mls. Se operó con 20,0 mls. de muestra de acuerdo con el criterio expuesto en la página 105, tratándose con unos 10 mls. del reactivo ácido tricloroacético al 20% C_v^m en tetracloruro de carbono y calentándose seguidamente a reflujo. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color marrón oscuro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La mineralización total resultó en minuto y medio. La Tabla XXVII y Gráfica VIII muestran los resultados obtenidos.

Conclusiones. Las Tablas XXIV y XXV y su Gráfica prueban que los tiempos de mineralización cuantitativa decrecen cuando lo hace la cuantía de muestra aunque no de una manera proporcionada.

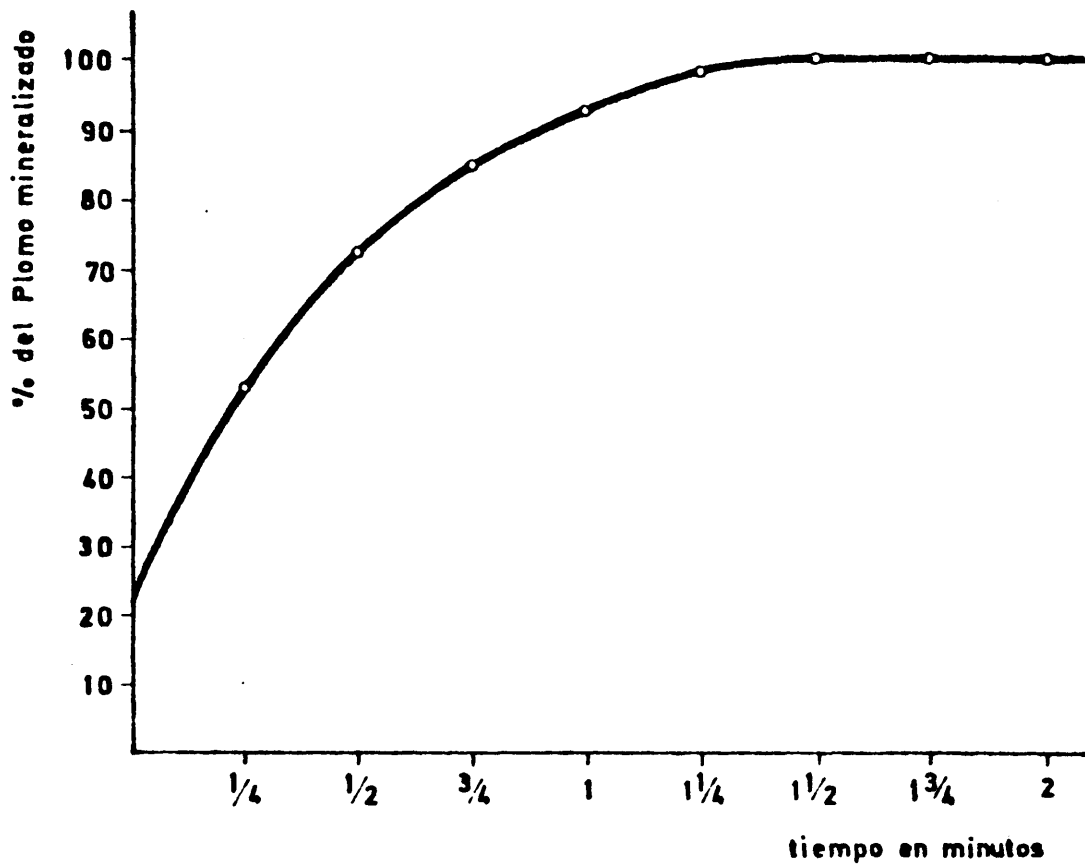
La Tabla XXVII y su Gráfica correspondiente prueban que los

T A B L A XXVII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 13,73 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 20 % C^m_V en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	1/4	53.6
6-10	1/2	75.0
11-15	3/4	83.1
16-20	1	92.4
21-25	1 1/4	98.9
26	1 1/2	100.04
27	1 1/2	100.11
28	1 1/2	99.89
29	1 1/2	99.93
30	2	100.15
31	2	99.89



GRAFICA VIII. Gráfica de la mineralización del plomote-traetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 13.73 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina-10 mls. solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^m en CCl_4 . Muestras de gasolina de 20.0 mls.

resultados obtenidos con gasolinas son comparables a los conseguidos en ethyl-fluid con muestras de contenido en plomo similares. Estos resultados permiten afirmar la calidad extraordinaria del reactivo mineralizante al producir resultados semejantes en presencia o ausencia de gasolina.

5. 3. 2. b. Efecto factor concentración ácido tricloroacético en el tiempo de mineralización total.

Las experiencias acabadas de exponer con muestras de -- 50,0 mls. de gasolina (contenido en plomo 0,731 mgs. en 10 mls.) 25,0 mls. (contenido en plomo 6,20 mgs. en 10 mls.) o bien con - 20,0 mls. (contenido en plomo 13,73 mgs. en 10 mls.) se efectuaron ahora variando únicamente la concentración en ácido tricloroacético del reactivo mineralizante del 20 % C_v^m en tetracloruro de - carbono a concentraciones del 25, del 30 y del 35 % C_v^m .

La Tabla XXVIII presenta los resultados de la mineralización de muestras de 50,0 mls. de gasolina de bajo contenido en plomo. Aparece que el tiempo de mineralización cuantitativa se acorta un cuarto de minuto para el reactivo de concentración 25 % quedando

T A B L A XXVIII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 0,731 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25, al 30 ó al 35 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	C_v^m de la solución del reactivo mine- ralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	25	1/4	47,1
6-10	25	1/2	60,2
11-15	25	1	85,0
16-20	25	1 1/2	96,5
21	25	2	100,00
22	25	2	100,27
23	25	2	100,00
24	25	2	99,73
25-29	30	1 3/4	98,7
30	30	2	100,00

T A B L A XXVIII (Continuación)

Determi- nación.	C_v^m de la solución del reactivo mine ralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
31	30	2	99.73
32	30	2	100.00
33	30	2	100.27
34-38	35	1 3/4	98.9
39	35	2	100.00
40	35	2	100.00
41	35	2	100.27
42	35	2	100.00

en dos minutos. Para concentraciones del 30 y 35 % se precisó también de un tiempo de ebullición de dos minutos.

Otros ensayos se llevaron a efecto con muestras de 25,0 mls. de gasolinas de contenido en plomo intermedio. No se obtuvieron menores tiempos de mineralización cuando la concentración del ácido tricloroacético varió del 20 % al 25, al 30 y al 35% C_v^m en tetracloruro de carbono. Estos resultados se exponen en la Tabla XXIX.

Se realizó otra serie de experiencias con muestras de 20,0 mls. de gasolina de alto contenido en plomo. Tampoco en este caso se obtuvieron menores tiempos de mineralización cuantitativa aunque la concentración en ácido tricloroacético varió del 20 al 25 al 30 y al 35 % C_v^m en tetracloruro de carbono como puede verse en la Tabla XXX.

En ninguno de los casos se observó la formación de resinas como consecuencia del aumento de la concentración del reactivo - mineralizante.

T A B L A XXIX

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N, O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,20 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25, al 30 ó al 35 % C_V^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	C_V^m de la solución del reactivo mi- neralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	25	1/4	55.1
6-10	25	1/2	76.0
11-15	25	1	94.9
16-20	25	1 1/4	99.1
21	25	1 1/2	99.87
22	25	1 1/2	100.06
23	25	1 1/2	100.13
24	25	1 1/2	99.87
25-29	30	1 1/4	99.2
30	30	1 1/2	99.94
31	30	1 1/2	100.00

T A B L A XXIX (Continuación)

Determi- nación,	C_v^m de la solución del reactivo mi- neralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
32	30	1 1/2	100.13
33	30	1 1/2	99.94
34-38	35	1 1/4	99.2
39	35	1 1/2	100.13
40	35	1 1/2	99.87
41	35	1 1/2	100.13
42	35	1 1/2	99.87

T A B L A X X X

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65. N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 13,73 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - tricloroacético al 25, al 30 ó al 35 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación	C_v^m de la solución del reactivo mi- neralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	25	1/4	53.8
6-10	25	1/2	75.7
11-15	25	1	93.0
16-20	25	1 1/4	99.1
21	25	1 1/2	99.89
22	25	1 1/2	100.07
23	25	1 1/2	99.93
24	25	1 1/2	100.00
25-29	30	1 1/4	99.1
30	30	1 1/2	99.89

T A B L A XXX (Continuación)

Determi- nación.	C _v ^m de la solución del reactivo mi- neralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
31	30	1 1/2	99.93
32	30	1 1/2	100.07
33	30	1 1/2	100.11
34-38	35	1 1/4	99.2
39	35	1 1/2	99.96
40	35	1 1/2	99.89
41	35	1 1/2	100.11
42	35	1 1/2	100.07

Conclusiones . La Tabla XXVIII muestra que para gasolinas de bajos contenidos en plomo el tiempo de mineralización cuantitativa se rebaja en un 11% siempre y cuando que la concentración del reactivo mineralizante pase del 20 al 25 % C_v^m en tetracloruro de carbono.

Las Tablas XXIX y XXX indican que para contenidos de plomo intermedios y altos en las gasolinas utilizadas el tiempo de mineralización cuantitativa no depende de la concentración del reactivo mineralizante al menos entre el 20 y 35 % C_v^m .

5.3.3. - Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca CAMPSA plomada en estos laboratorios, a la temperatura de ebullición utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono.

Este método es el resultado de las investigaciones que preceden y se ha extendido su aplicación con éxito a los distintos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado se ponen a 15°C. 20,0, 25,0 ó 50,0 mls. de gasolina según su contenido en plomo. Se añaden unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 C_v^m en tetracloruro de carbono y al matraz se le adapta un refrigerante para ebullición a reflujo. Se hierve durante 2-3 minutos. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resulta de color marrón oscuro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. Después se hace una doble extracción acuosa cada vez con 75 mls. de agua caliente (80-90°C). Al conjunto de los extractos acuosos se añaden 5,0 10,0 ó 25,0 mls. de AEDT 0,02 N. (la cantidad de AEDT depende de la cantidad de plomo en la muestra), solución de hidróxido sódico al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado, unos 3 mls. de solución tampón de pH = 10, indicador negro de eriocromo T, y el conjunto se valora por retroceso con solución patrón de Zn^{2+} 0,02000 N. hasta primer viraje (azul a rojo vino).

Con este procedimiento de mineralización del plomo en gaso-

líneas es posible realizar una determinación aislada en un tiempo total de análisis de unos 10 minutos, lo que permite competir respecto al tiempo con los métodos fisicoquímicos mas rápidos, siendo evidente la sencillez y simplicidad de manipulación. En la Tabla XXXI se presentan los resultados. La desviación media respecto al método -- A. S. T. M. gravimétrico es tolerable y del orden del 0, 10 %.

Las ventajas de este procedimiento han hecho posible lo extendamos a los diversos tipos de gasolinas plomadas comerciales CAMPSA.

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25, 0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 7, 84 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C^m en CCl₄ durante 2-3 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A.S. T. M. gravimétrico (148).

Determi- nación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 mls. de gasolina.	Mgs. de plomo encon- trados/25 mls. gasoli- na mineralizando con sol. de ác. tricloroacé- tico.	Diferencia mgs. de plomo.	% de Desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
1	19.57				
2		19.58	+ 0.01	0.05	
3	19.63				
4		19.61	- 0.02	0.10	
5	19.605				
6		19.58	- 0.02	0.10	
7	19.58				
8		19.60	+ 0.02	0.10	0.09
9	19.58				
10		19.60	+ 0.02	0.10	
11	19.61				
12		19.58	- 0.03	0.15	

T A B L A XXXI (Continuación)

Determi- nación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 mls. de gasolina.	Mgs. de plomo encontra- dos/25 mls. gasolina mi- neralizando con sol. de ác. tricloroacético.	Diferencia mgs. de plomo	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
13	19.60				
14		19.58	- 0.02	0.10	
15	19.58				
16		19.57	+ 0.01	0.05	
17	19.63				
18		19.62	- 0.01	0.05	
19	19.59				
20		19.57	- 0.020	0.10	
21	19.62				
22		19.64	+ 0.02	0.10	
23	19.60				
24		19.63	+ 0.03	0.15	

5.3.3.a Generalización del procedimiento descrito a los diversos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

El procedimiento anteriormente descrito se ha aplicado con éxito al caso de los distintos tipos de gasolinas comerciales CAMPSA: Tipo Auto 85 y 96 N. O. y Tipo Aviación 80/87, 100/130 y 115/145 - N. O. No ha sido necesaria ninguna modificación por lo que se puede considerar de aplicación general.

Gasolina Tipo Auto 85 N. O.

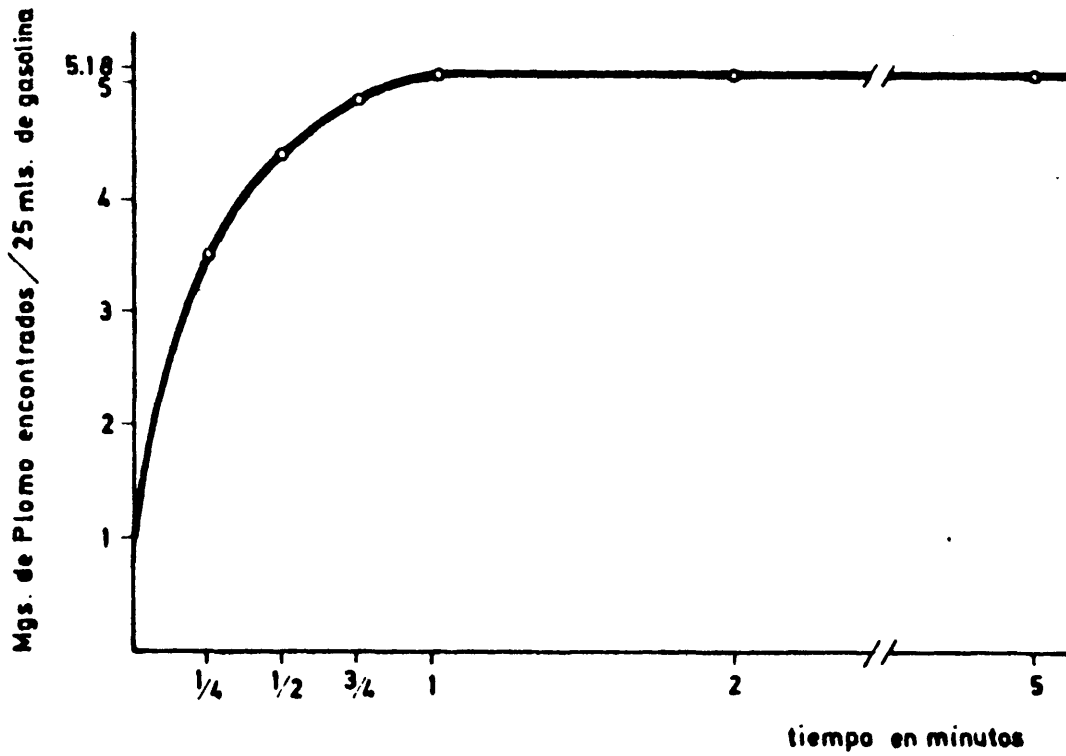
Las muestras a mineralizar fueron de 25,0 mls., se trataron a ebullición-reflujo durante tiempos variables con 10 mls. de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en tetracloruro de carbono. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color rosa débil seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla XXXII se expresan los resultados obtenidos, con los valores de dicha tabla se construye la Gráfica IX en la que se aprecia que para este tipo de gasolina la mineralización es cuantitativa en

T A B L A XXXII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo -
Auto 85 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroa-
cético al 25 % C_v^m en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición- reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/4	3.52
6-10	1/2	4.35
11-15	3/4	4.76
16	1	5.18
17	1	5.18
18	1	5.19
19	1	5.18
20	1	5.17
21	2	5.18
22	2	5.17
23	5	5.19
24	5	5.17



GRAFICA IX. Gráfica de la mineralización del plomo -- orgánico en gasolina tipo Auto 85 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 . Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A XXXIII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 85 N. O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % $C_{y_4}^m$ en CCl_4 durante 2-3 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A.S.T.M. gravimétrico (148).

Determi- nación.	Mgs. de plomo A.S.T.M. /25 mls. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina minerali- zando con sol. de ác. tri- cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Desviación media
1	5.18				
2		5.19	+ 0.01	0.19	
3	5.18				
4		5.18	0.00	0.00	
5	5.17				
6		5.17	0.00	0.00	
7	5.18				
8		5.17	- 0.01	0.19	
9	5.18				
10		5.17	- 0.01	0.19	
11	5.17				

T A B L A XXXIII (Continuación)

Determi- nación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 mls. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina minerali- zando con sol. de ác. tri- cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media
12		5.17	0.00	0.00	
13	5.19				
14		5.18	- 0.01	0.19	0.10
15	5.17				
16		5.18	+ 0.01	0.19	
17	5.18				
18		5.19	+ 0.01	0.19	
19	5.18				
20		5.18	0.00	0.00	
21	5.17				
22		5.17	0.00	0.00	
23	5.18				
24		5.18	0.00	0.00	

las condiciones del procedimiento al minuto de ebullición-reflujo. En la Tabla XXXIII se comparan los valores obtenidos según este procedimiento con los que se obtuvieron operando según el método ASTM (148) descrito resumidamente en la página 49 de este trabajo. La discrepancia por cien entre ambos métodos es aceptable, y del 0, 10.

Gasolina Tipo Auto 96 N. O.

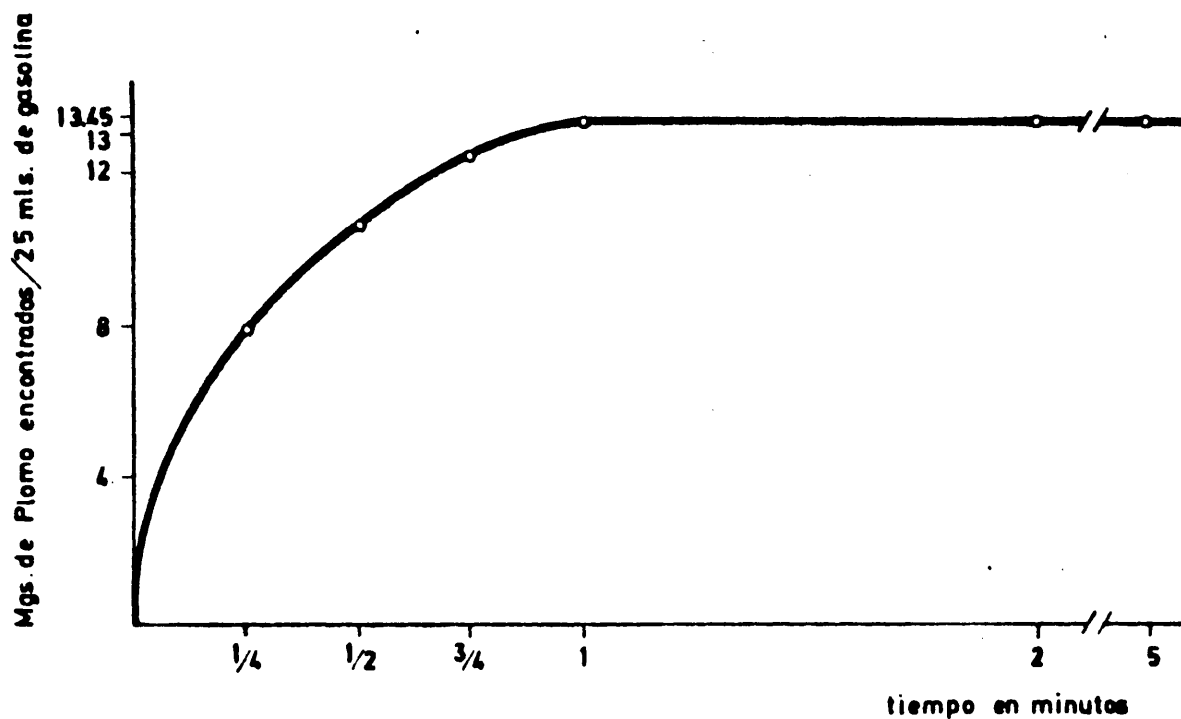
Se trataron las muestras de 25,0 mls. siguiendo el procedimiento ya expuesto para el tipo de gasolina anterior. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color amarillo verdoso seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La Tabla XXXIV resume los resultados obtenidos a los distintos tiempos de ebullición-reflujo. Lo mismo que en otras ocasiones los resultados para tiempos de mineralizaciones incompletas son la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. La Gráfica X se construyó con los valores de dicha Tabla,

T A B L A XXXIV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/4	7.87
6-10	1/2	10.81
11-15	3/4	12.46
16	1	13.46
17	1	13.44
18	1	13.43
19	1	13.46
20	1	13.46
21	2	13.45
22	2	13.46
23	5	13.44
24	5	13.44



GRAFICA X. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 25 % C^m_v en CCl_4 . Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A XXXV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25.0 mls. de gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % $\frac{C^m}{V}$ en CCl_4 durante 2-3 minutos de ebullición-reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 25 mls. de gasolina	Valor medio en mgs. de plomo	Desviaciones de la media en mgs. de plomo.	Dn, mgs. de Pb/ 13.45 mgs. en 25 mls. de gasolina.
1	13.47		+ 0.02	
2	13.44		- 0.01	
3	13.46		+ 0.01	
4	13.44		- 0.01	
5	13.43		- 0.02	
6	13.46		+ 0.01	0.013
7	13.44	13.45	- 0.01	
8	13.47		+ 0.02	
9	13.44		- 0.01	
10	13.46		+ 0.01	
11	13.43		- 0.02	
12	13.45		0.00	
13	13.47		+ 0.02	

en ella se aprecia que también en este caso, la mineralización -
cuantitativa se produce al minuto de ebullición-reflujo. La Tabla
XXXV recoge las desviaciones de la media de los resultados obte-
nidos y la desviación normal que es de 0,013 mgs. de plomo/13,45
mgs. de plomo en 25 mls. de gasolina.

Gasolina Tipo Aviación 80/87 N.O.

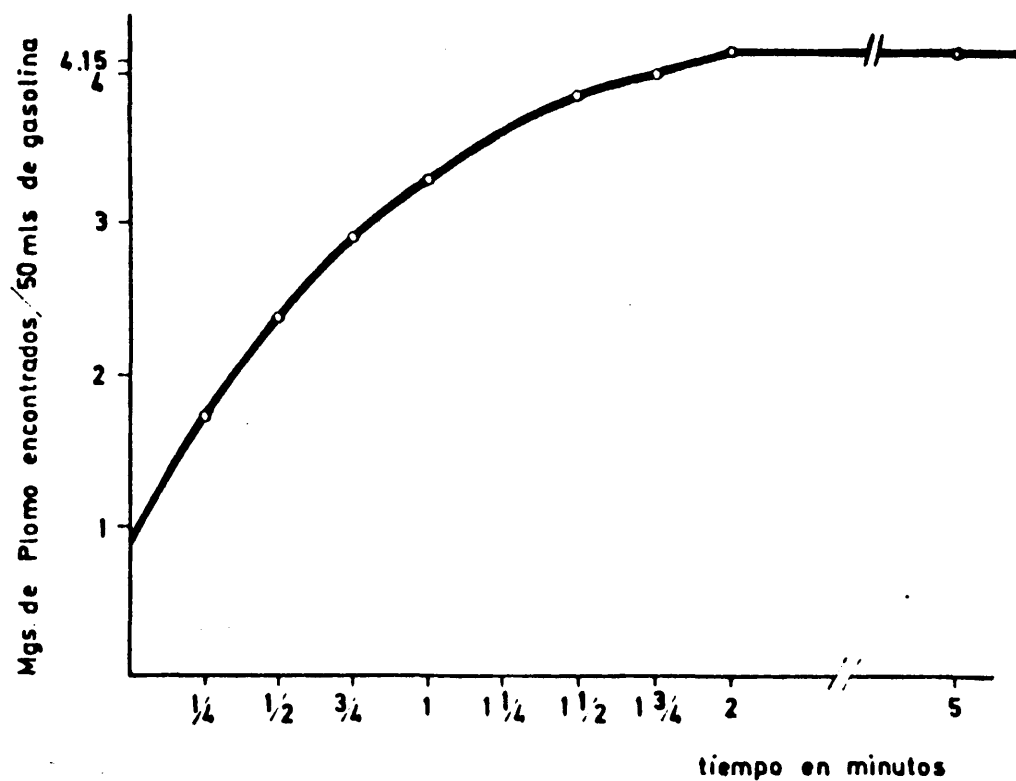
La cantidad de muestra a mineralizar en este caso fué de
50,0 mls. por su pequeño contenido en plomo, y el resto de las -
condiciones del procedimiento las mismas que en casos anteriores.
El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra re-
sultó de color violeta débil seguramente debido a la reacción entre
el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó
la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades --
apreciables de plomo. Los resultados obtenidos a diferentes tiem-
pos de ebullición-reflujo se registran en la Tabla XXXVI y en la - -
Gráfica XI. En ellas se aprecia lo mismo que ocurría con la gaso-
lina blanca plomada en estos laboratorios con parecido contenido en
plomo, es decir: que el tiempo de ebullición necesario para la mine-

T A B L A XXXVI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina tipo Aviación 80/87 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/4	1.74
6-10	1/2	2.43
11-15	3/4	2.93
16-20	1	3.34
21-25	1 1/2	3.87
26-30	1 3/4	4.07
31	2	4.14
32	2	4.16
33	2	4.14
34	2	4.15
35	2	4.16
36	5	4.15
37	5	4.15



GRAFICA XI. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 80/87 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 25 % C^m_V en CCl_4 . Muestras de 50.0 mls.

T A B L A XXXVII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina tipo Aviación 80/87 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C^m en CCl₄ durante 2-3 minutos de ebullición-reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 50 mls. de gasolina.	Valor medio en mgs. de plomo	Desviación de la media en mgs. de plomo.	Dn, mgs. de Pb/ 4,15 mgs. en 50 mls. de gasolina
1	4.14		- 0.01	
2	4.15		0.00	
3	4.14		- 0.01	
4	4.16		+ 0.01	
5	4.15	4.15	0.00	0.006
6	4.16		+ 0.01	
7	4.15		0.00	
8	4.14		- 0.01	
9	4.16		+ 0.01	
10	4.15		0.00	
11	4.16		+ 0.01	
12	4.15		0.00	

realización cuantitativa -dos minutos-, es mayor que en los otros casos. La Tabla XXXVII presenta los valores conseguidos al operar con este tipo de gasolinas y la desviación normal que es de -- 0,006 mgs. de plomo/4, 15 mgs. de plomo en 50 mls. de gasolina.

Gasolina Tipo Aviación 100/130 N. O.

Las muestras mineralizadas fueron de 25,0 mls. y la mineralización cuantitativa resultó al minuto de ebullición-reflujo. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color rojo violáceo seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla XXXVIII y Gráfica XII aparecen los valores obtenidos a diferentes tiempos de ebullición. La Tabla XXXIX compara los valores obtenidos según este procedimiento con los que se obtuvieron operando según el método -- ASTM (148).

Gasolina Tipo Aviación 115/145 N. O.

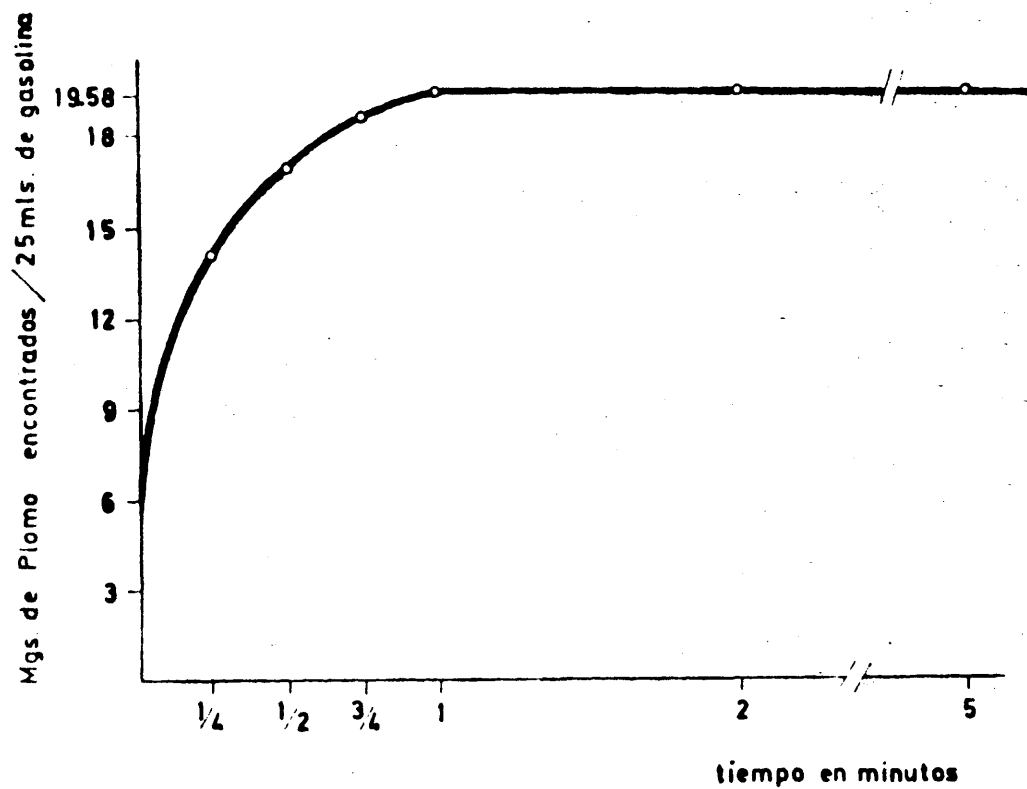
En este tipo de gasolina las muestras mineralizadas fueron

T A B L A XXXVIII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Aviación 100 /130 N. O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de -- ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/4	14.71
6-10	1/2	17.60
11-15	3/4	18.75
16	1	19.58
17	1	19.60
18	1	19.56
19	1	19.59
20	1	19.57
21	2	19.60
22	2	19.58
23	5	19.57
24	5	19.57



GRAFICA XII. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 100/130 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 . Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A XXXIX

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Aviación 100/130 CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C_{v}^{m} en CCl_4 durante 2-3 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A.S. T. M. gravimétrico (148).

Determi- nación.	Mgs. de plomo A.S. T. M. /25 ml. gasolina,	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina minerali- zando con sol. de ác. tri- cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A.S. T. M.	Desviación media
1	19.58				
2		19.59	+ 0.01	0.05	
3	19.57				
4		19.59	+ 0.02	0.10	
5	19.59				
6		19.57	- 0.02	0.10	
7	19.56				
8		19.57	+ 0.01	0.05	0.08
9	19.59				
10		19.58	- 0.01	0.05	
11	19.57				
12		19.55	- 0.02	0.10	

T A . B L A XXXIX (Continuación)

Determi- nación.	Mgs. de plomo A.S.T.M./25 ml. gasolina,	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina minerali- zando con sol. de ác. tri- cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Desviación media
13	19.57				
14		19.58	+ 0.01	0.05	
15	19.56				
16		19.55	- 0.01	0.05	
17	19.60				
18		19.57	+ 0.03	0.15	
19	19.60				
20		19.58	- 0.02	0.10	
21	19.58				
22		19.57	- 0.010	0.05	
23	19.57				
24		19.59	+ 0.02	0.10	

de 20,0 mls. de acuerdo con el criterio expuesto en la página 105 y la mineralización cuantitativa resultó al minuto y cuarto de ebullición-reflujo. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color rosa débil seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. Los resultados obtenidos para diferentes tiempos de ebullición se presentan en la Tabla XL. Con sus valores se construyó la Gráfica XIII. La Tabla XLI presenta la -- desviación normal de los mismos en mgs. de plomo/24,76 mgs. - de plomo en 20 mls. de gasolina.

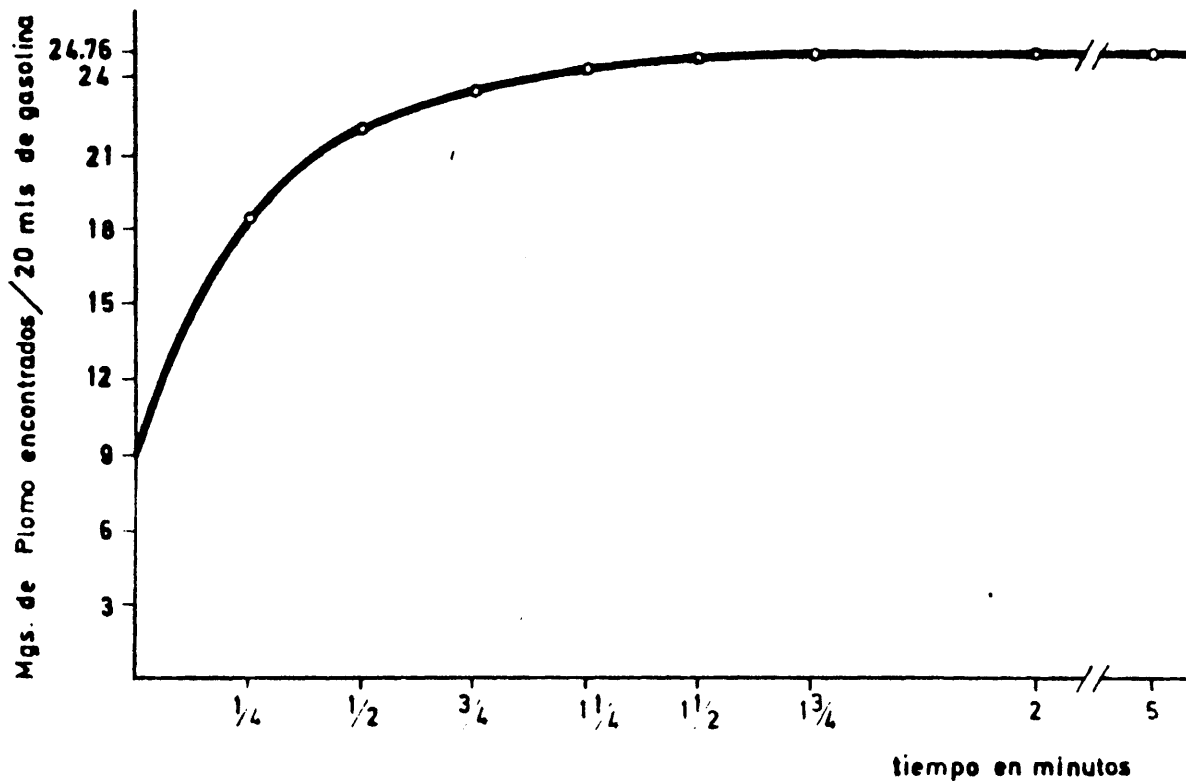
Conclusiones. 1) - A pesar de los muy diversos tipos de - gasolinas comerciales ensayados, en ninguno se observó la formación de resinas insolubles fenómeno muy normal con la mayoría de los mineralizantes convencionales; lo cual supone una ventaja primordial de este nuevo método de mineralización pues elimina enojosos y molestos tratamientos y pérdidas sustanciales en plomo. - Este comportamiento del ácido tricloroacético posiblemente se deba a que su acción no sea tan enérgica, o bien sea selectiva,

T A B L A XL

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina tipo Aviación 115/145 N.O. CAMPSA con 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/4	18.31
6-10	1/2	21.95
11-15	3/4	23.53
16-20	1	24.31
21-25	1 1/4	24.63
26	1 1/2	24.78
27	1 1/2	24.79
28	1 1/2	24.74
29	1 1/2	24.75
30	1 1/2	24.74
31	2	24.75
32	2	24.76
33	5	24.74
34	5	24.77



GRAFICA XIII. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 115/145 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido tricloroacético al 25 % C_v^m en CCl_4 . Muestras de gasolina de 20.0 mls.

T A B L A XLI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina tipo Aviación 115/145 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 25 % C^m en CCl_4 durante 2-3 minutos de ebullición-reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 25 mls. de gasolina.	Valor medio en mgs. de plomo	Desviación de la media en mgs. de plomo.	Dn, mgs. de Pb/ 24,76 mgs. en 20 mls. de gasolina
1	24.78		+ 0.02	
2	24.77		+ 0.01	
3	24.73		- 0.03	
4	24.75		- 0.01	
5	24.78		- 0.02	
6	27.74	24.76	- 0.02	
7	24.78		+ 0.02	0.017
8	24.77		+ 0.01	
9	24.75		- 0.01	
10	24.76		0.00	
11	24.79		+ 0.03	
12	24.74		- 0.02	

2) - Lo correcto de los valores conseguidos en las determinaciones demuestra no ser necesario eliminar el exceso de reactivo mineralizante ni tener que hacer enojosas destrucciones de materia orgánica como sucede con otros mineralizantes convencionales.

3) - El tratamiento o manipulación de las muestras es simple y no molesto, diferencia muy notable con la mayoría de los mineralizantes utilizados para este fin.

4) - Otra marcada ventaja de este nuevo reactivo mineralizante es el muy breve tiempo en que se realiza la mineralización cuantitativa que es una destacable diferencia con los otros mineralizantes.

Observaciones

1) - En las tomas de muestra se ha tenido en cuenta el efecto temperatura.

2) - Al hacer la valoración por retorno de muestras de bajo contenido en plomo la solución patrón de catión cinc se pone de una

microbureta.

3) - En presencia de manganeso en la gasolina es conveniente añadir unos mgs. de clorhidrato de hidroxilamina que evita la oxidación del manganeso y por tanto la acción destructora del bióxido de manganeso sobre el negro de eriocromo T.

4) - En presencia de cationes conviene agregar unos mls. de solución acuosa de trietanólamina al 20 % C_v^v para utilizar su acción complejante sobre los posibles cationes presentes.

5) - La presencia de catión hierro (III) se elimina por -- adición de KCN. En este caso se emplea solución de Mg^{2+} para la valoración complexométrica del plomo por retorno.

ACIDO DICLOROACETICO

6. - ESTUDIO DEL ACIDO DICLOROACÉTICO COMO
NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAEE
TILO EN EL ETHYL-FLUID.

Se ha continuado con el estudio de mineralizantes del plomo - traetilo a base de derivados clorados del ácido acético. Se presentan ahora los resultados de las experiencias realizadas con ácido dicloroacético sobre ethyl-fluid y gasolinas plomadas.

El ethyl-fluid con que se trabaja es de la misma procedencia - (Ethyl-Fluid Corp. N. Y.) que el utilizado para el caso del ácido tricloroacético. Se contrastó según los Métodos 1 y 2 (A. S. T. M. y García Escolar y Paz Castro) de las páginas 49 y 52 de este trabajo.

Las gasolinas utilizadas han sido: blancas CAMPSA plomadas en este laboratorio, y gasolinas comerciales plomadas tipos Auto y - Aviación todas de origen CAMPSA.

Se aprecia que el reactivo ácido dicloroacético como mineralizante es de similar comportamiento al tricloroacético. La diferencia fundamental es que se precisa mayor cantidad de reactivo al tratar de -- conseguir tiempos de mineralización del orden de los obtenidos con el ácido tricloroacético; lo que seguramente se debe a su menor contenido en halógeno. Esto lleva consigo exista una mayor cantidad de reactivo libre en el matraz de reacción, lo que hay que tener en cuenta en la - posterior valoración del plomo.

6.1. - PRODUCTOS QUIMICOS Y MATERIAL

Los reactivos utilizados en el presente trabajo cumplen las normas de la Amer. Chem. Soc, excepto el ethyl-fluid de origen la Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.) y las gasolinas todas de origen CAMPSA.

El material volumétrico ha sido de contraste, habiendose tenido en cuenta éste en las mediciones realizadas.

Las pesadas se han hecho con una balanza monoplato Sartorius de imprecisión $\frac{1}{2}$ 0,00001 grs.

Las valoraciones del plomo se han hecho complexometricamente con AEDT en solución 0,02 N.

Solución de AEDT 0,02 N. Esta solución se preparó por dilución de otra aproximadamente 0,2 N. obtenida disolviendo unos 30 grs. de ácido etilendiamintetracético en solución de hidróxido sódico en cantidad suficiente para formar la sal disódica y posterior dilución a 1 litro con agua destilada.

La solución aproximadamente 0,2 N. se contrastó con una solución tipo de iones cinc. 0,2000 N.

Solución de sulfato de cinc 0,2 N. Esta se obtuvo disolviendo 6.537 grs. de cinc metal del 99,99 % totalmente brillante en un pequeño exceso de ácido sulfúrico diluido en agua. Una vez que la solución tuvo la temperatura de contraste (20° C) se diluyó con agua destilada hasta un litro obteniéndose así la solución patrón de iones cinc 0,2 N. con factor sensiblemente la unidad.

Contrastada la solución de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético 0,2 N. resultó con un factor de 0.9960.

Solución amortiguadora de pH = 10 Se consiguió disolviendo en 570 ml. de solución acuosa de amoníaco (24° Baumé) 67,5 grs. de cloruro amónico. Una vez atemperada la solución se llevó por dilución con agua destilada hasta 1 litro.

Indicador negro de eriocromo T. Es una mezcla homogénea de eriocromo T y cloruro sódico en polvo, en la proporción de 1 a 100.

Soluciones de ácido dicloroacético aproximadamente al 10, 15, 20, 25 y 30 % C_v^v en tetracloruro de carbono. Se prepararon por medidas volumétricas por ser el ácido dicloroacético líquido a la temperatura ambiente.

Otros reactivos

Tetracloruro de carbono y solución al 30 % C_m^m de hidróxido

sódico.

Material de Laboratorio otro que el volumétrico

Las pesadas de las muestras se realizaron en pequeños erlenmeyers de 100 mls. Pyrex con tapón esmerilado. Sobre estos matraces se acopló también con cierre esmerilado refrigerantes rectos para el tratamiento de las muestras cuando la mineralización se realiza a la temperatura de ebullición-reflujo.

Embudos de decantación de 100 y 500 mls. para las extracciones.

Peras de plástico para tomas con pipeta.

Matraces de cuarzo. Se han utilizado transparentes con tapón esmerilado de la misma capacidad que los de vidrio, a los que también se podía acoplar el mismo tipo de refrigerante. Estos matraces se utilizarán en el caso de realizarse la mineralización con luz ultravioleta.

Lámpara ultravioleta. Se ha dispuesto de una Chromatolux 2 L.

Luz visible . Procedía de una lámpara de filamento metálico ordinaria de 100 watios.

6. 2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE ETHYL-FLUID A LA TEMPERATURA Y LUZ AMBIENTES DEL LABORATORIO.

Se han realizado sobre muestras de unos 100 mg. de ethyl-fluid. En todos los casos se agregaron unos 10 mls. de tetracloruro de carbono para evitar pérdidas y a continuación unos 10 mls. de soluciones de concentraciones diferentes de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono, agitándose el conjunto a mano durante un minuto y reposando tiempos distintos. Sucedió igual que en el caso del ácido tricloroacético de no enturbiarse el líquido, lo que indicó la no precipitación del cloruro de plomo, y que si se formó, pudo complejarse con el exceso de ácido dicloroacético. A continuación se realizó una doble extracción acuosa con agua destilada caliente (80°-90° C) y el extracto acuoso se trató con agua sulfhídrica. En la Tabla XLII se presentan los resultados.

Cuando la concentración del reactivo mineralizante fue del 15% C_V^V en tetracloruro de carbono (equivalente a una de ácido tricloroacético al 23,5% C_V^m en igual disolvente en grs. litro) el tiempo mínimo para conseguir un abundante precipitado de sulfuro de plomo negro fué de unos 20 minutos, lo que probó la mineralización del plomo, y también la menor velocidad de mineralización del ácido dicloroacético con respecto al tricloroacético.

=====

Resultados de los ensayos cualitativos como mineralizante de las soluciones de ácido tricloroacético de diferentes concentraciones en CCl₄ sobre ethyl-fluid. Muestras de unos 100 mg. de ethyl-fluid se diluyen con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 10, al 15 ó al 20 % C_V en CCl₄ el conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura y luz ambientales del laboratorio, a continuación se realiza una extracción con agua destilada caliente (80-90° C) y en el extracto acuoso se investiga el plomo con agua sulfúrica.

Determinación	Minutos de reposo	C _V de la solución del reactivo mineralizante	Resultado del ensayo cualitativo a los 10 minutos.
1	1	10	negativo
2	1	15	negativo
3	1	20	color pardo débil
4	10	10	color pardo débil
5	10	15	suspensión negra
6	10	20	suspensión negra
7	15	10	suspensión negra
8	15	15	ppdo. negro tenue
9	15	20	ppdo. negro
10	20	10	suspensión negra
11	20	15	ppdo. negro abundante
12	20	20	ppdo. negro abundante

6.3. - MINERALIZACION CUANTITATIVA CON ACIDO DICLOROACETICO.

Se comenzó por contrastar el ethyl-fluid por los Métodos 1 y 2 de las páginas 49 y 52 de este trabajo. En las Tablas XLIII y XLIV se presentan los resultados. El valor medio conseguido más probable fue del 40,48 % C_m^m de contenido en plomo.

Con soluciones de ácido dicloroacético en tetracloruro se han realizado las pruebas que se describen a continuación en las que se ha tenido en cuenta — a parte del factor concentración reactivo mineralizante — los factores: 1) Temperatura a la que se lleva a cabo la mineralización. 2) Tipos de iluminación empleados y 3) Cuantía de la muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

Factor temperatura

Se ha trabajado en dos condiciones: Temperatura ambiente (20-25°C) y temperatura de ebullición de la muestra con reactivo mineralizante (unos 80°C). Los tiempos de mineralización cuantitativa fueron -- muy diferentes.

T A B L A XLIII

=====

Contraste de la riqueza en plomo del ethyl-fluid según el método

A. S. T. M. que mineraliza con ácido clorhídrico concentrado y -

determina el plomo gravimétricamente (148).

Determi- nación	Mgs. de ethyl-fluid pesados	Mgs. de plomo encontrados	% de plomo	% medio de plomo en el ethyl-fluid
1	65.43	26.50	40.51	
2	69.82	28.28	40.50	
3	74.69	30.22	40.46	
4	79.14	30.79	40.44	
5	80.56	32.61	40.49	
6	87.90	35.55	40.44	40.47
7	90.02	36.42	40.46	
8	92.78	37.58	40.48	
9	98.53	39.85	40.45	
10	99.07	40.07	40.45	
11	100.09	40.51	40.47	
12	111.91	45.31	40.49	

T A B L A XLIV

=====

Determinación del plomo en ethyl-fluid según el procedimiento de G. Escolar y P. Castro que mineraliza el plomotetraetilo con solución de cloro en CCl₄, elimina el exceso de mineralizante con agua oxigenada y valora el plomo complexométricamente. (130).

Determi- nación.	Mgs., de ethyl-fluid pesados	% de plomo encontrado	% medio de plomo en el ethyl-fluid
1	45.43	40.48	
2	49.71	40.52	
3	53.21	40.50	
4	57.32	40.45	
5	60.01	40.47	
6	64.79	40.49	
7	72.70	40.51	
8	77.86	40.52	40.49
9	81.27	40.47	
10	85.62	40.53	
11	96.79	40.46	
12	104.35	40.50	

6.3.1. - Mineralización cuantitativa a la temperatura ambiente.

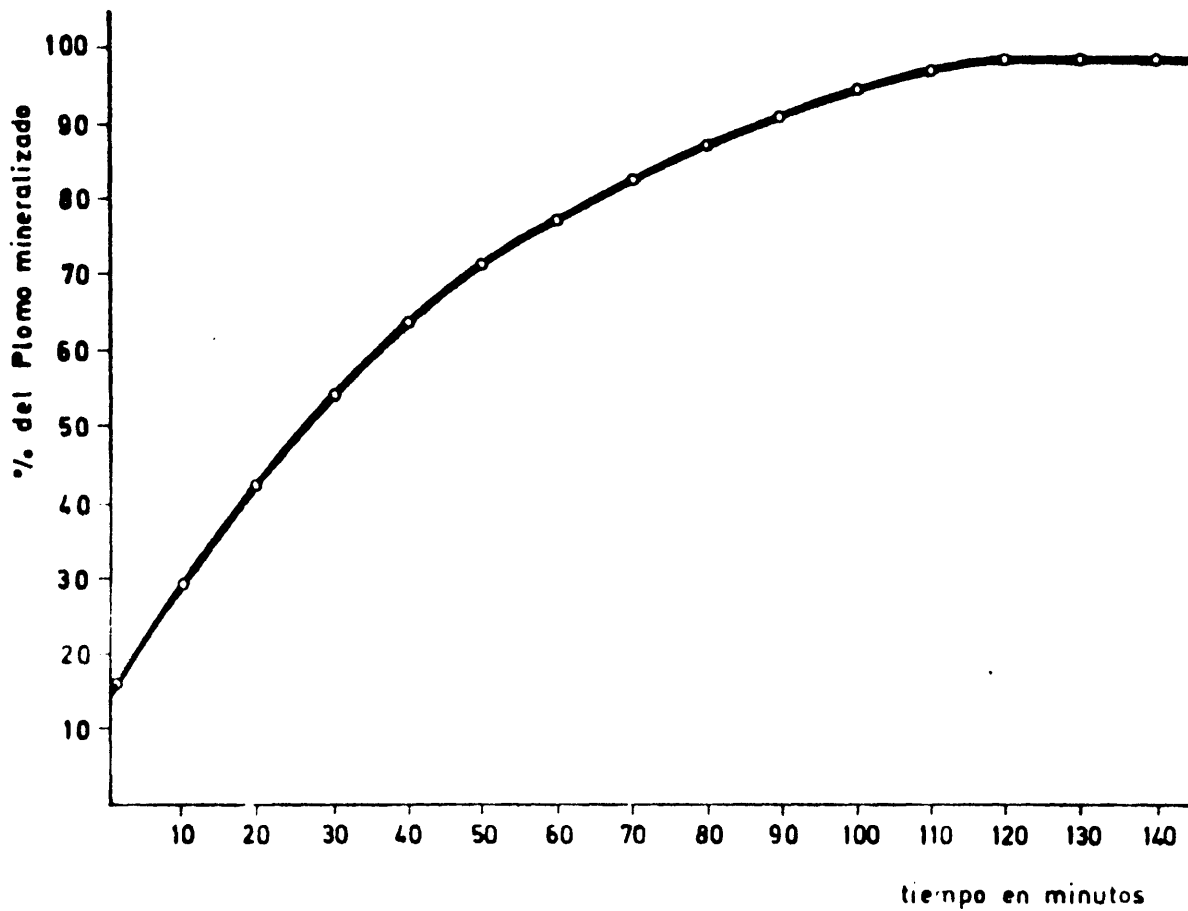
La serie de experiencias se realizaron con tiempos distintos de ataque de las muestras a la temperatura y luz ambientes del laboratorio siguiendo en el tratamiento de las mismas el método expuesto en la página 53 de este trabajo (ácido tricloroacético). Resumidamente el método es: Muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid, por ser las mínimas utilizadas, diluidas con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono - se tratan con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono. El conjunto se agita a mano durante un minuto y reposa tiempos distintos. Después se elimina por ebullición - la parte orgánica volátil y se valora el plomo complexométricamente -- por retorno. La Tabla XLV y parte A de la Gráfica XIV dan cuenta de los resultados.

Conclusiones. La Tabla XLV y la parte A de la Gráfica XIV prueban que con este reactivo (riqueza al 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono) la mineralización no es instantánea. Se completa con el tiempo haciéndose cuantitativa a las dos horas diez minutos. Esto supone un aumento en el tiempo del 30 % respecto al necesario de utilizar como reactivo mineralizante solución de ácido tricloroacético al 20 % C_V^m en iguales condiciones experimentales.

T A B L A X L V
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 mg. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_v en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura ambiente durante el tiempo indicado.

Determi nación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	Minutos de reposo	% del plomo mine ralizado
1-5	44.8	1	16.6
6-10	46.2	10	28.0
11-15	44.1	20	42.2
16-20	47.0	30	54.6
21-25	45.5	40	64.5
26-30	46.4	50	71.9
31-35	47.2	60	78.0
36-40	45.3	70	82.6
41-45	45.7	80	87.1
46-50	45.1	90	91.6
51-55	46.7	100	94.8
56-60	46.6	110	97.2
61-65	44.9	120	99.1
66	47.54	130	100.10
67	45.87	130	99.95
68	45.69	130	99.90
69	47.41	140	99.93
70	48.03	140	100.12



GRAFICA XIV, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetracluro en ethyl-fluid a la temperatura y luz ambiente utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_V en CCl_4 como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de unos 45 mgs.

6. 3. 1. a. - Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total.

El efecto de variaciones en la cantidad de muestra de ethyl-fluid a mineralizar sobre los tiempos de mineralización total para una determinada concentración de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono se ha conseguido conocer realizando la serie de experiencias que se detallan a continuación: Muestras de ethyl-fluid de cuantía comprendida entre unos 45 y 100 mgs. se trataron siguiendo el método ya detallado - para el caso de muestras de unos 45 mgs. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XLVI y parte B de la Gráfica XIV.

Se observó que la mineralización completa se produce a tiempos distintos según que la cuantía de la muestra esté comprendida entre -- unos 45 y 75 mgs. o entre unos 75 y 100 mgs.

Conclusiones. Los resultados de la Tabla XLVI y la parte B de la Gráfica XIV informan que con este reactivo mineralizante de riqueza el 15 % C_V (muestras de ethyl-fluid de unos 45 a 100 mgs.) la mineralización no es instantánea; que con muestras de unos 45 a 75 mgs. es cuantitativa a las dos horas diez minutos, y que con muestras de unos - 75 a 100 mgs. es cuantitativa a las dos horas cuarenta minutos. Con ello queda señalada la influencia que en el tiempo de mineralización completa

T A B L A XLVI

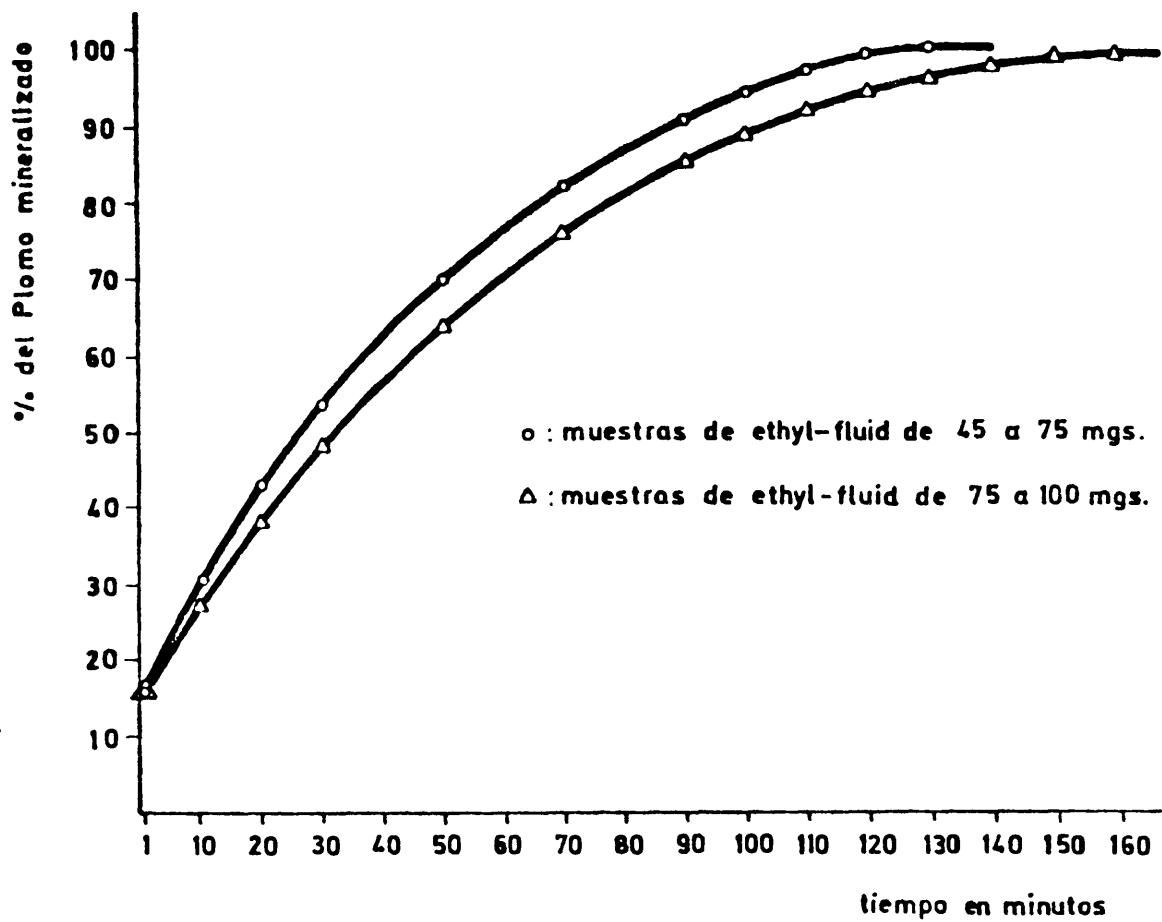
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 , y unos 10 mls. de solución de
ácido dicloroacético al 15 % C_V en CCl_4 . El conjunto se agita durante un
minutos y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura
ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineraliza do en muestras de cuan tía comprendida entre - unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	16.6	
6-10	1		16.1
11-15	10	28.1	
16-20	10		25.0
21-25	20	42.2	
26-30	20		38.7
31-35	30	54.9	
36-40	30		49.1
41-55	50	72.0	
46-50	50		65.0
51-55	70	82.6	
56-60	70		77.7
61-65	90	91.5	
66-70	90		86.8
71-75	100	94.8	

T A B L A XLVI (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
76-80	100		90.5
81-85	110	97.2	
86-90	110		93.4
91-95	120	99.1	
96-100	120		95.7
101	130	99.98	
102	130	100.05	
103	130	100.02	
104-108	130		97.1
109-113	140		98.0
114-118	150		99.3
119	160		99.95
120	160		100.05
121	160		99.98



GRAFICA XIV, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura y luz ambientes - utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15% C_v en CCl_4 como reactivo mineralizante.

tiene la cuantía de muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

Los límites de 45 y 100 mgs. se han mantenido en el estudio de las soluciones de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono como reactivo mineralizante por las razones expuestas en la página 56 de este trabajo.

6. 3. 1. b. - Efecto factor concentración ácido dicloroacético en el tiempo de mineralización total.

Se han repetido las experiencias anteriores para el intervalo de muestras de 45 a 100 mgs. variando sólo la concentración en ácido dicloroacético del reactivo mineralizante empleandose soluciones al 20 al 25 y al 30 % C_v^v .

Los resultados se recogen en las Tablas XLVII, XLVIII y XLIX a las que se pueden añadir los de la Tabla XLVI (anterior).

Conclusiones. Las Tablas XLVII, XLVIII y XLIX prueban que con muestras de unos 45 a 75 mgs. el aumento de la concentración del reactivo mineralizante del 15 al 20 al 25 y al 30 % C_v^v no produce menores tiempos de mineralización total. La Tabla XLVII informa que para muestras de unos 75 a 100 mgs. con reactivo del 20% C_v^v en ácido dicloroacético

T A B L A XLVII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de -
ácido dicloroacético al 20 % C_v^v en CCl₄. El conjunto se agita durante un
minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura
ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	16.7	
6-10	1		16.3
11-15	10	28.2	
16-20	10		25.3
21-25	20	42.3	
26-30	20		38.9
31-35	30	55.0	
36-40	30		49.4
41-45	50	72.0	
46-50	50		65.5
51-55	70	82.5	
56-60	70		78.5
61-65	90	91.8	
66-70	90		87.4
71-75	100	94.8	

T A B L A XLVII (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
76-80	100		91.1
81-85	110	97.3	
86-90	110		94.1
91-95	120	99.1	
96-100	120		96.5
101	130	99.95	
102	130	99.90	
103	130	100.07	
104-108	130		98.0
108-113	140		99.1
114	150		99.90
115	150		100.05
116	150		100.10

T A B L A XLVIII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de -
ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄. El conjunto se agita duante un
minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura -
ambiente durante el tiempo indicado.

Determi- nación	Minutos de reposo	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	16.7	
6-10	1		16.6
11-15	10	28.1	
16-20	10		28.1
21-25	20	42.4	
26-30	20		42.3
31-35	30	55.1	
36-40	30		55.1
41-45	50	72.1	
46-50	50		72.1
51-55	70	82.6	
56-60	70		82.6
61-65	90	91.7	
66-70	90		91.7
71-75	100	94.9	
76-80	100		94.9
81-85	110	97.3	

T A B L A XLVIII (Continuación)

Determinación	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
86-90	110		97.2
91-95	120	99.1	
96-100	120		99.1
101	130	99.95	
102	130	100.05	
103	130	99.98	
104	130		100.07
105	130		100.02
106	130		99.93

T A B L A XLIX

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 30 % C_V en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la luz difusa del laboratorio y temperatura ambiente durante - el tiempo indicado.

Determi- nación	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	16.8	
6-10	1		16.7
11-15	10	28.2	
16-20	10		28.2
21-25	20	42.5	
26-30	20		42.4
31-35	30	55.0	
36-40	30		55.1
41-45	50	72.1	
46-50	50		72.1
51-55	70	82.6	
56-60	70		82.6
61-65	90	91.7	
66-70	90		91.7

T A B L A XLIX (Continuación)

Determi- nación	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
71-75	100	94.9	
76-80	100		94.9
81-85	110	97.4	
86-90	110		97.3
91-95	120	99.2	
96-100	120		99.2
101	130	99.98	
102	130	100.07	
103	130	100.00	
104	130		100.10
105	130		99.90
106	130		99.95

el tiempo de mineralización total es veinte minutos mayor que el de -- muestras de unos 45 a 75 mgs. La Tabla XLIII indica que cuando la concentración del reactivo mineralizante alcanza el 25 % C_V^V se producen tiempos iguales de mineralización cuantitativa sea cualquiera la cuantía de la muestra en el intervalo elegido. La Tabla XLIX prueba que el aumentar la concentración del reactivo mineralizante del 25 al 30 % C_V^V no se obtienen menores tiempos de mineralización total.

Se aprecia de lo que precede que los tiempos de mineralización -- en las condiciones estudiadas son excesivamente largos, por lo que se investigaron condiciones de trabajo para disminuirlos.

FACTORES ENERGETICOS

6.3.1.c Radiación Electromagnética

Se han utilizado para activar la mineralización los mismos tipos de luz que los empleados con el ácido tricloroacético.

Luz visible

Como en el caso del ácido tricloroacético se ha utilizado una -- lámpara de filamento metálico de 100 w montada sobre flexo provisto de pantalla de aluminio y se ha evitado, como allí, un aumento excesivo de temperatura en las muestras. Las muestras utilizadas fueron de 45 a 100 mgs. se diluyeron con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono -

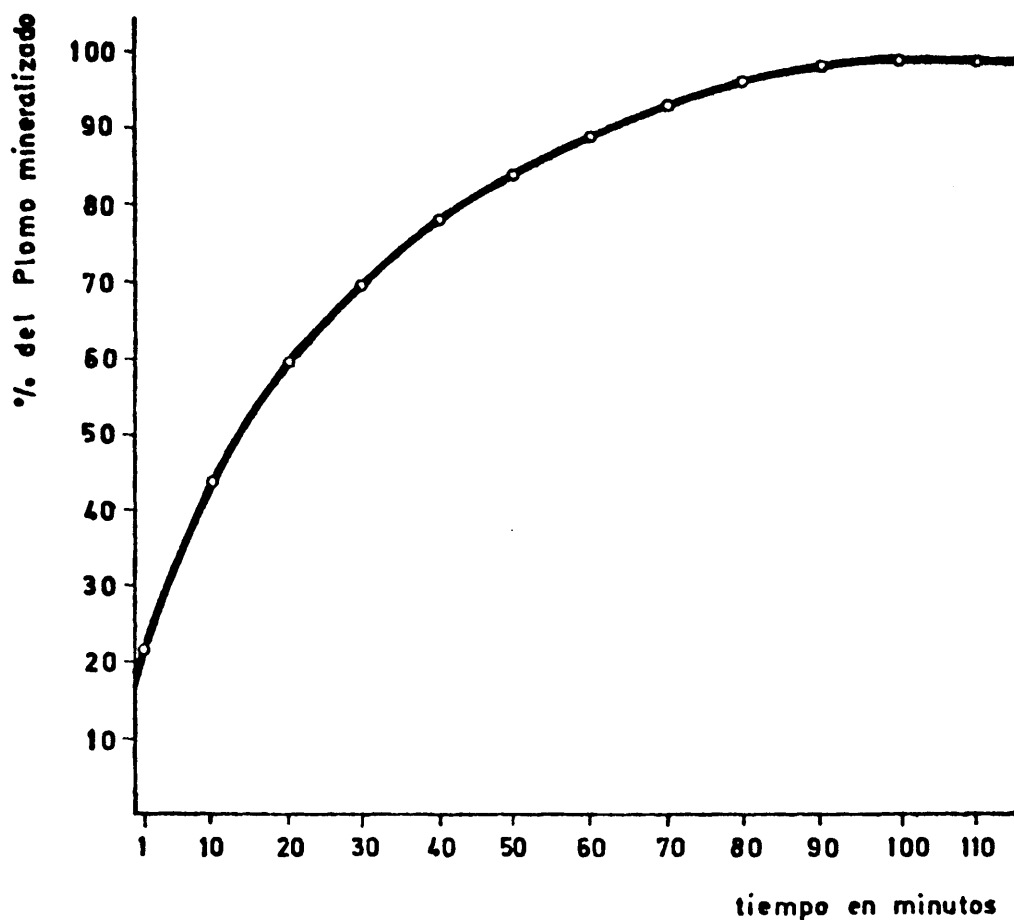
T A B L A L
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl_4 . El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la temperatura ambiente durante el tiempo indicado a unos 20 cms. de la luz de una lámpara de filamento metálico.

Determi- nación	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	22.7	
6-20	1		22.7
11-15	10	44.6	
16-20	10		44.7
21-25	20	59.9	
26-30	20		59.9
31-35	30	70.0	
36-40	30		70.0
41-45	40	79.8	
46-50	40		79.8
51-55	50	84.3	
56-60	50		84.3
61-65	60	88.7	
66-70	60		88.6
71-75	70	93.2	

T A B L A L (Continuación)

Determinación.	Minutos de reposo	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
76-80	70		93.2
81-85	80	96.3	
86-90	80		96.3
91-95	90	98.6	
96-100	90		98.6
101	100	99.88	
102	100	100.07	
103	100	100.10	
104	100		100.05
105	100		99.90
106	100		99.95
107	110	99.88	
108	110	100.06	
109	110		100.10
110	110		100.07



GRAFICA XV, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura ambiente y luz - de una lámpara de filamento metálico utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄ como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de 45 a 100 mgs.

agregandolas unos 10 mls, de reactivo mineralizante ácido dicloroacético al 25 % C_V^V en tetracloruro de carbono. La Tabla L y la parte A de la Gráfica XV correspondiente muestran los resultados obtenidos, El tiempo de mineralización cuantitativa es de una hora cuarenta minutos, lo que representa aproximadamente un 23 % de reducción con relación a efectuarla con luz difusa natural del laboratorio. La reducción conseguida con ácido tricloroacético fue del 40 %.

Conclusiones. La luz visible de una lámpara de filamento metálico cataliza positivamente la mineralización pero no la suficiente. Esto llevó a ensayar con radiación ultravioleta por si fuese en este caso mas activa.

Luz ultravioleta

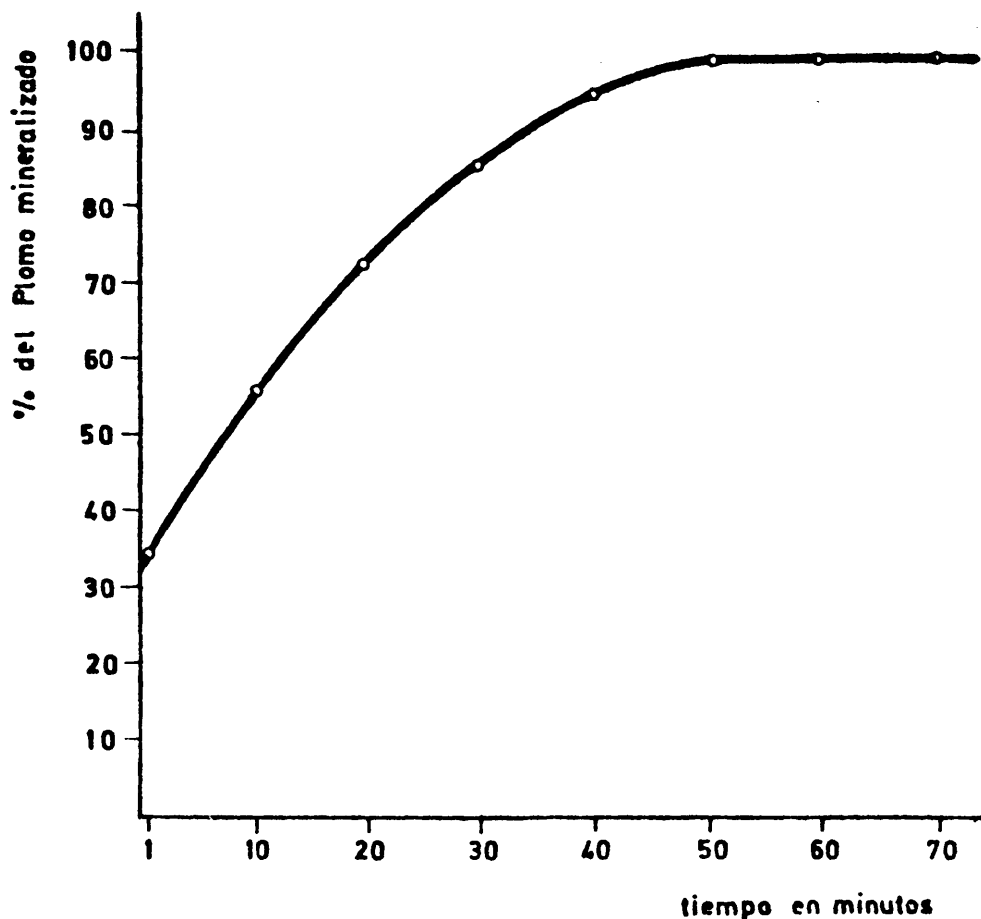
El manantial luminoso ha sido al igual que para el caso del ácido tricloroacético una lámpara Chromatolux 2 L. El matraz de reacción ha sido en este caso de cuarzo transparente, Se operó con muestras de ethylfluid de cuantía variable (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls, de tetracloruro de carbono, añadiendose despues unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V^V en tetracloruro de carbono. El matraz reactor se tapó y agitó durante un minuto, sometiendole seguidamente a la acción de la radiación ultravioleta tiempos distintos. La Tabla LI

T A B L A L I

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v^v en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto y se deja en reposo a la temperatura ambiente durante el tiempo indicado bajo la acción de luz ultravioleta.

Determi- nación.	Minutos de reposo	%del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	35.5	
6-10	1		35.6
11-15	10	56.8	
16-20	10		56.8
21-25	20	74.6	
26-30	20		74.6
31-35	30	86.2	
36-40	30		86.2
41-45	40	94.1	
46-50	40		94.0
51-55	50	98.3	
56-60	50		98.3
61	60	100.07	
62	60	99.93	
63	60		99.95
64	60		100.05
65	70	100.10	
66	70	100.02	
67	70		99.90
68	70		100.05



GRAFICA XV, Parte B. Gráfica de mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid a la temperatura ambiente y luz ultravioleta utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl_4 como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de unos 45 a 100 mgs.

recoge los resultados. Para mineralizaciones incompletas los valores registrados son , al igual que en otras ocasiones, la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. La parte B de la Gráfica XV es el resultado de los valores de la Tabla I.I, y en ella se aprecia que el tiempo de mineralización cuantitativo es de una hora, lo que representa aproximadamente un 54 % de reducción respecto a utilizar luz normal del laboratorio. El porcentaje de reducción con ácido tricloroacético fue del 70 %.

Conclusiones. La luz ultravioleta resulta más activa en la mineralización cuantitativa del ethyl-fluid con solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V^V en tetracloruro de carbono que la luz visible producida por una lámpara de filamento metálico.

Con el fin de alcanzar menores tiempos de mineralización se han realizado ensayos utilizando como factor activante el calentamiento a reflujo.

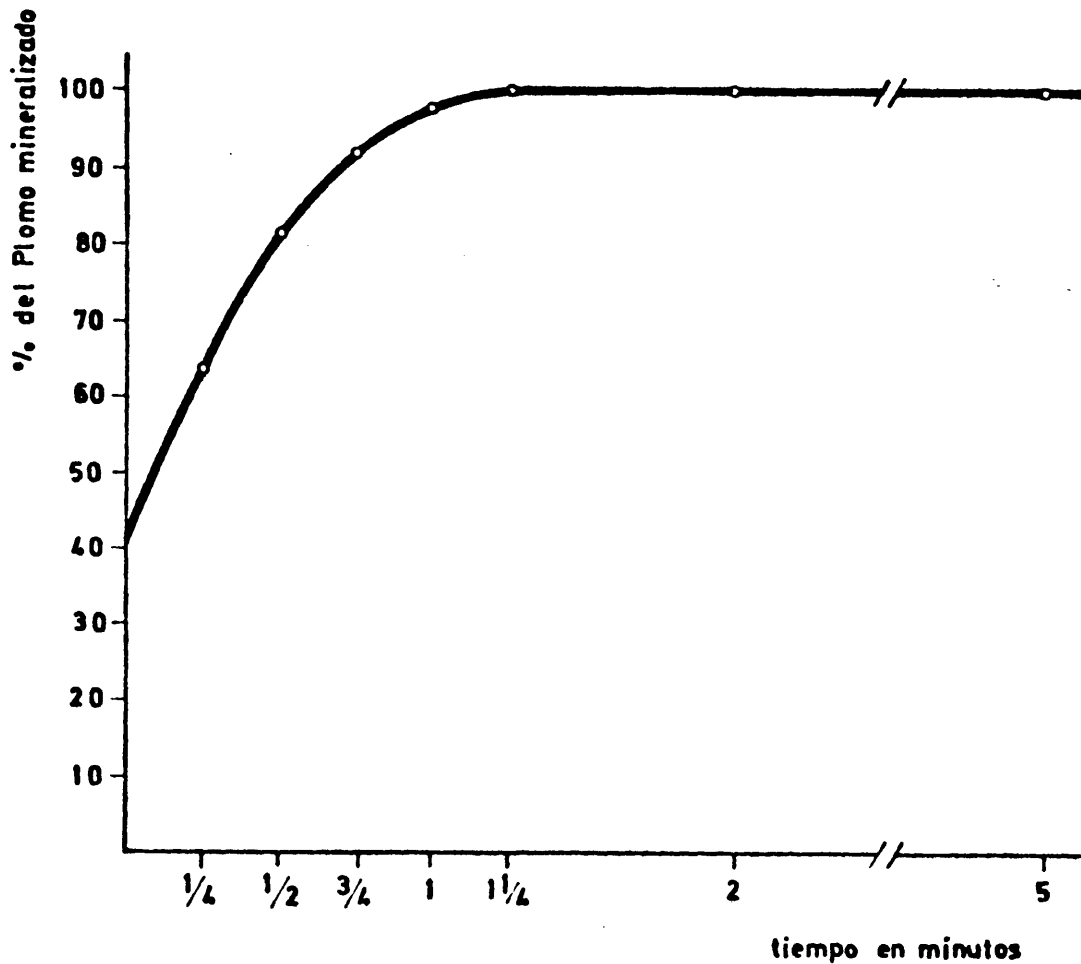
6.3.2. - Mineralización cuantitativa en caliente (temperatura de ebullición) del ethyl-fluid con solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono.

En estas condiciones se han obtenido tiempos de mineralización

T A B L A L I I
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido - dicloroacético al 15 % C_v^v en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	Minutos de ebullición- reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	45.7	1/4	63.2
6-10	44.9	1/2	83.0
11-15	46.2	3/4	93.4
16-20	44.7	1	98.8
21	45.07	1 1/4	99.93
22	46.32	1 1/4	99.95
23	48.46	1 1/4	100.10
24	47.79	1 1/4	100.07
25	45.21	2	100.10
26	47.03	2	99.93
27	44.18	2	100.07
28	47.52	5	99.93
29	46.60	5	99.90
30	47.45	5	100.05



GRAFICA XVI, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_v en CCl₄ como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de unos 45 mgs.

total del orden del minuto, por lo que también con este reactivo mineralizante ha sido posible establecer un método de mineralización tan rápido como en el caso del ácido tricloroacético y con sus ventajas.

En una primera serie de experiencias muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid, por ser las mínimas utilizadas, se diluyeron con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono y se trataron con unos 10 mls. de reactivo ácido dicloroacético al 15 % C_v^V en tetracloruro de carbono. Al matraz reactor de cuello esmerilado se acopló un refrigerante y se calentó a ebullición el conjunto. La mineralización cuantitativa resultó en un minuto y cuarto de ebullición. En la Tabla LII se presentan los resultados conseguidos. Con los datos de la Tabla LII se construye la parte A de la Gráfica XVI.

Conclusiones. La Tabla LII y la parte A de la Gráfica XVI muestran que aproximadamente a la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono se activa grandemente la mineralización que es cuantitativa al minuto y cuarto de ebullición para muestras de unos 45 mgs. con riqueza del 15 % C_v^V de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono.

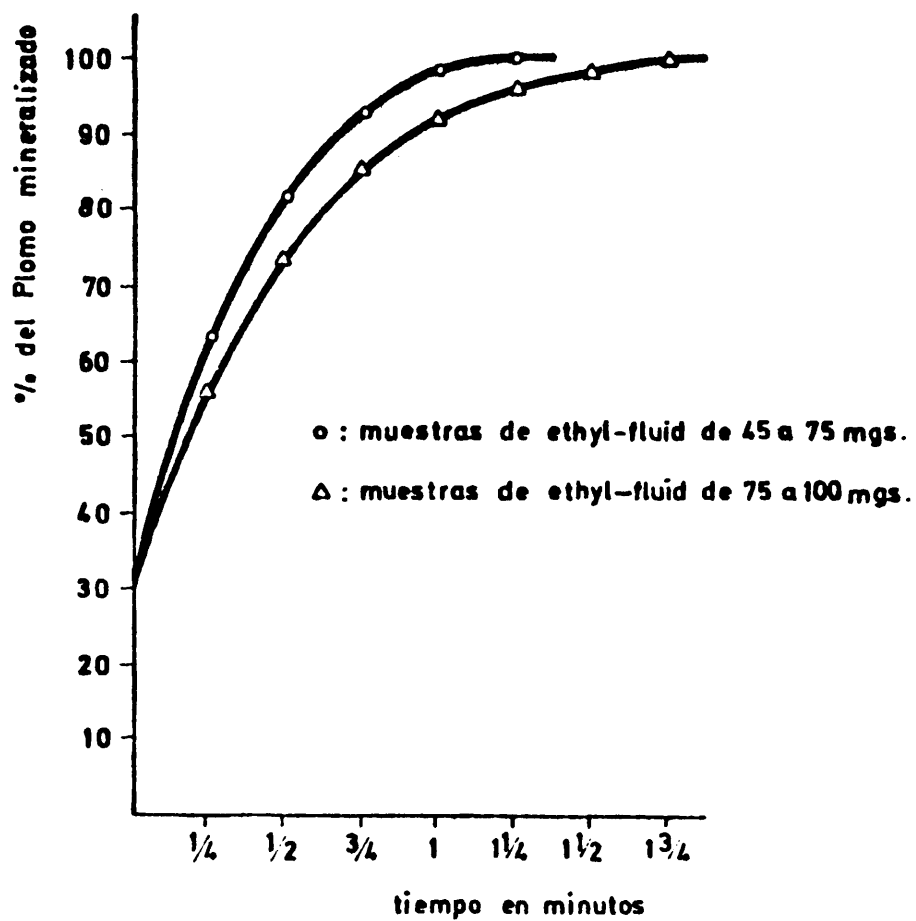
6, 3, 2, a. Efecto de la cantidad de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total.

Se hicieron una serie de experiencias con muestras de ethyl-fluid

T A B L A LIII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de -
ácido dieloroacético al 15 % C_V en CCl_4 durante tiempos distintos de ebu-
llición-reflujo.

Determi- nación	Minutos de ebuli- ción-reflujo.	%del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 45 75 mgs.	%del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1/4	63.1	
6-10	1/4		58.2
11-15	1/2	83.0	
16-20	1/2		75.3
21-25	3/4	93.4	
26-30	3/4		87.0
31-35	1	98.8	
36-40	1		93.1
41	1 1/4	99.93	
42	1 1/4	100.07	
43	1 1/4	100.05	
44-48	1 1/4		96.8
49-53	1 1/2		98.9
54	1 3/4		99.90
55	1 3/4		100.10
56	1 3/4		99.90
57	1 3/4		100.05



GRAFICA XVI, Parte B Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de ebullición del tetracloruro de carbono utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_V en CCl₄ como -- reactivo mineralizante.

de unos 45 a 100 mgs. que después de diluidas con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono se trataban con unos 10 mls. de solución de ácido tricloroacético al 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono. En la Tabla LIII y parte B de la Gráfica XVI se presentan los resultados. Se observó que la mineralización completa se produce a tiempos distintos según que la cuantía de la muestra esté comprendida entre unos 45 y 75 mgs. o entre unos 75 y 100 mgs.

Conclusiones. La Tabla LIII y parte B de la Gráfica XVI prueban que con este reactivo mineralizante de riqueza al 15 % C_V^V para muestras de unos 45 a 75 mgs. la mineralización es cuantitativa al minuto y cuarto de ebullición y con muestras de unos 75 a 100 mgs. son necesarios un minuto y tres cuartos, lo que representa un incremento del 40 % y prueba la influencia que en el tiempo de mineralización completa tiene la cuantía de muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

6.3.2.b. Efecto factor concentración ácido dicloroacético en el tiempo de mineralización total.

Se han repetido las experiencias anteriores para el intervalo de muestras de thyl-fluid de 45 a 100 mgs. variando solo la concentración en ácido dicloroacético del reactivo mineralizante, empleandose soluciones al 20 y al 25 % C_V^V en tetracloruro de carbono.

Con muestras de unos 45 a 75 mgs. se obtuvieron los resultados registrados en la Tabla LIV en la que se aprecia que el tiempo de mineralización total se acorta hasta un minuto cuando la concentración del ácido dicloroacético en la solución del reactivo mineralizante aumenta del 15 al 20 % C_v^v , y que al elevarla al 25 % C_v^v el tiempo de mineralización no disminuye manteniéndose en un minuto.

La Tabla LV presenta los resultados obtenidos con muestras de unos 75 a 100 mgs. con soluciones de ácido dicloroacético al 20 y al 25% C_v^v en tetracloruro de carbono. La mineralización cuantitativa resulta en un minuto y medio para la primera concentración y en minuto y cuarto para la segunda.

Conclusiones. La Tabla LIV prueba que para muestras de unos 45 a 75 mgs. se acorta el tiempo de mineralización cuantitativa aumentando la concentración de la solución del reactivo mineralizante del 15 al 20 % C_v^v y que al elevarla al 25 % C_v^v el tiempo de mineralización se mantiene en un minuto. Las Tablas LII, LIII y LV permiten afirmar que dentro de límites suficientemente amplios de muestras de ethyl-fluid - 45 a 100 mgs. - son suficientes unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v^v en tetracloruro de carbono para que la mineralización to al resulte en un minuto y cuarto de ebullición.

T A B L A L I V

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 75 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄ y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 20 ó al 25 % C_V en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	C _V de la solu- ción del reacti- vo mineralizan te.	Minutos de ebullición- reflujo.	%del plomo encontrado
1-5	66.5	20	1/4	74.3
5-10	72.4	25	1/4	74.4
11-15	49.2	20	1/2	89.7
16-20	56.3	25	1/2	89.7
21-25	60.7	20	3/4	98.5
26-30	58.0	25	3/4	98.6
31	48.95	20	1	99.95
32	74.46	20	1	99.93
33	59.01	20	1	100.07
34	61.73	25	1	99.90
35	54.89	25	1	100.10
36	72.61	25	1	100.07

T A B L A LV
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 75 a 100 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CCl₄, y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 20 y 25 % C_V^V en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	C _V ^V de la solu- ción del reacti- vo mineralizan te.	Minutos de ebullición- reflujo.	% del plo- mo encon- trado.
1-5	88.7	20	1/4	63.0
6-10	90.2	25	1/4	58.5
11-15	98.1	20	1/2	83.1
16-20	91.6	25	1/2	73.5
21-25	85.9	20	3/4	93.4
26-30	87.0	25	3/4	90.0
31-35	93.5	20	1	98.7
36-40	91.8	25	1	96.1
41-45	99.3	20	1 1/4	98.9
46	87.05	25	1 1/4	99.90
47	97.93	25	1 1/4	100.10
48	100.22	25	1 1/4	99.93
49	99.67	20	1 1/2	100.07
50	85.45	20	1 1/2	99.88
51	90.58	20	1 1/2	100.10

6.3.3. - Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en el ethyl-fluid utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono a temperatura sensiblemente la de ebullición del tetracloruro de carbono (unos 80°C).

Las investigaciones presentadas hasta aquí permiten proponer un nuevo método de mineralización utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido tricloroacético al 20 % C_v^v en tetracloruro de carbono tan rápido como las soluciones de halógenos a las que mejora.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado previamente tarado se pesan de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid y se diluyen con unos 10 mls. de tetracloruro de carbono. Se añaden rápidamente unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 20 % C_v^v en tetracloruro de carbono. Se adapta al matraz un refrigerante para ebullición a reflujo y se hierve durante 2 minutos. Se retira el matraz y se añaden unos 150 mls. de agua destilada. Después se calienta hasta evaporación total de la fase no polar volátil. Se añaden 25,0 ó 50,0 mls. de AEDT 0,02N. (la cantidad de AEDT a añadir dependerá de la cantidad de muestra tomada), --

10 mls. de solución reguladora de pH = 10 — ó unos mls. de solución de NaOH aproximadamente al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado, y unos 3 mls. de solución reguladora — , indicador negro de eriocromo T y se valora por retorno con solución patrón de Zn^{2+} 0,0200N. hasta primer viraje (azul a rojo vino).

En la Tabla LVI se presenta los resultados. La precisión que se logra es buena respecto al método A. S. T. M. y del orden del 0.10% de desviación media.

Este procedimiento permite realizar la determinación del plomo tetraetilo en ethyl-fluid en un tiempo total de análisis de 8-10 minutos para una determinación aislada, por lo que compite en rapidez con las técnicas fisico-químicas más rápidas, aventajandolas en sencillez y simplicidad de aparatos necesarios para su realización.

Los resultados que se recogen en la Tabla LVI permiten afirmar que también con el ácido dicloroacético es posible un procedimiento de mineralización en caliente que resulta idóneo por su rapidez, simplicidad y precisión.

Las observaciones consignadas en las páginas 88 y 89 de este trabajo respecto al ácido tricloroacético son así mismo válidas para el ácido dicloroacético.

T A B L A LVI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras distintas de ethyl-fluid (45 a 100 mgs.) diluidas con unos 10 mls. de CCl_4 y unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 20 % CV durante dos minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A.S. T. M. gravimétrico (148).

Determinación.	Cuánta en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	% de plomo encontrado mineralizante con sol.ác. dicloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
1	45 a 50	40.46				
2	45 a 50		40.50	+ 0.04	0.10	
3	50 a 55	40.49				
4	50 a 55		40.46	- 0.03	0.07	
5	55 a 60	40.47				
6	55 a 60		40.50	+ 0.03	0.07	
7	60 a 65	40.49				
8	60 a 65		40.50	+ 0.01	0.02	
9	65 a 70	40.50				
10	65 a 70		40.47	- 0.03	0.07	0.08

T A B L A LVI (Continuación)

Determinación.	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	% de plomo encontrado mineralizante con sol. ac. dicloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
11	70 a 75	40.52				
12	70 a 75		40.48	- 0.04	0.10	
13	75 a 80	40.48				
14	75 a 80		40.52	+ 0.04	0.10	
15	80 a 85	40.48				
16	80 a 85		40.53	+ 0.04	0.12	
17	85 a 90	40.51				
18	85 a 90		40.46	- 0.05	0.12	
19	90 a 95	40.51				
20	90 a 95		40.48	- 0.03	0.07	

T A B L A LVI (Continuación)

Determinación	Cuantía en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método de A. S. T. M.	% de plomo encontrado mineralizante con sol. ác. dicloroacético.	Diferencia en % de plomo	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
21	95 a 100	40.47				
22	95 a 100		40.51	+ 0.04	0.10	
23	100 a 105	40.49				
24	100 a 105		40.46	- 0.03	0.07	

7. - ESTUDIO DEL ACIDO DICLOROACETICO COMO
NUEVO MINERALIZANTE DEL PLOMOTETRAE
TILO EN GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMA-
DA POR NOSOTROS CON ETHYL-FLUID. GENE
RALIZACION A LOS DIFERENTES TIPOS DE GA
SOLINAS COMERCIALES PLOMADAS CAMPSA.

Los resultados expuestos en el apartado 6 prueban que el ácido dicloroacético en solución de tetracloruro de carbono es un agente eficaz para la mineralización del plomotetraetilo en el ethyl-fluid, habiéndose detallado un procedimiento operativo para con dicho reactivo obtener resultados prácticos. Esta premisa se ha considerado como primer paso para la utilización del citado reactivo en gasolinas comerciales plomadas.

Como más adelante se expone con el ácido dicloroacético se han obtenido mineralizaciones cuantitativas en gasolinas, en tiempo muy breve, en unas condiciones de trabajo cómodas, y sin presentarse en ningún caso procesos de resinificación que tanto perturban con otros mineralizantes convencionales.

Los tipos de gasolinas sobre los que se ha ensayado este nuevo reactivo mineralizante han sido gasolina blanca CAMPSA plomada aquí a distintas concentraciones de plomo, y los diversos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

7.1. - PRODUCTOS QUIMICOS Y MATERIAL

Los reactivos utilizados en el presente trabajo cumplen las normas de la Amer. Chem. Soc. excepto el ethyl-fluid de origen la Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.) y las gasolinas todas de origen CAMPSA.

El material volumétrico ha sido de contraste, habiéndose tenido en cuenta éste en las mediciones realizadas.

Las pesadas se han hecho con una balanza monoplato Sartorius de imprecisión $\frac{1}{10}$ 0,00001 grs.

Las valoraciones del plomo se han hecho complexométricamente con AEDT en solución 0,02 N.

Solución de AEDT 0,02 N. Esta solución se preparó por dilución de otra aproximadamente 0,2 N. obtenida disolviendo unos 30 grs. de ácido etilendiamintetracético en solución de hidróxido sódico en cantidad suficiente para formar la sal disódica y posterior dilución a 1 litro con agua destilada.

La solución aproximadamente 0,2 N. se contrastó con una solución tipo de iones cinc. 0,2000 N.

Solución de sulfato de cinc 0,2 N. Esta se obtuvo disolviendo 6,537 grs. de cinc metal del 99,99 % totalmente brillante en un pequeño exceso de ácido sulfurico diluido en agua. Una vez que la solución tuvo la temperatura de contraste (20° C) se diluyó con agua destilada hasta un litro obteniendose así la solución patrón de iones cinc 0,2 N. con factor sensiblemente la unidad.

Contrastada la solución de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético 0,2 N. resultó con un factor de 0,9960.

Solución amortiguadora de pH = 10 Se consiguió disolviendo en 570 ml. de solución acuosa de amoniaco (24° Baumé) 67,5 grs. de cloruro amónico. Una vez atemperada la solución se llevó por dilución con agua destilada hasta 1 litro.

Indicador negro de eriocromo T. Es una mezcla homogenea de eriocromo T y cloruro sódico en polvo, en la proporción de 1 a 100.

Soluciones de ácido dicloroacético aproximadamente al 15, 20 y 25 % C_v^v en tetracloruro de carbono. Se prepararon por medidas volumétricas por ser el ácido dicloroacético líquido a la temperatura ambiente.

Otros reactivos

Tetracloruro de carbono, solución al 30 % C_{m}^{m} de hidróxido sódico, clorhidrato de hidroxilamina y solución acuosa de trietanólamina al 20 % C_{v}^{v} .

Material de Laboratorio otro que el volumétrico

Las pesadas de las muestras se realizaron en pequeños erlenmeyers de 100 mls. Pyrex con tapón esmerilado. Sobre estos matraces se acopló también con cierre esmerilado refrigerantes rectos para el tratamiento de las muestras cuando la mineralización se realiza a la temperatura de ebullición-reflujo.

Termostato de circulación.

Embudos de decantación de 100 y 500 mls. para las extracciones.

Peras de plástico para tomas con pipeta.

Matraces de cuarzo. Se han utilizado transparentes con tapón esmerilado de la misma capacidad que los de vidrio, a los que también se podía acoplar el mismo tipo de refrigerante. Estos matraces se utilizarán en el caso de realizarse la mineralización con luz ultravioleta.

Lámpara ultravioleta. Se ha dispuesto de una Chromatolux 2 L.

Luz visible. Procedía de una lámpara de filamento metálico ordinario de 100 vatios.

7.2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMADA EN ESTOS LABORATORIOS.

Se realizaron a la temperatura y luz ambiente del laboratorio sobre muestras de 25 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 NO. plomada aquí con ethyl-fluid como se indica en la página 101 de este trabajo.

El contenido en plomo de la gasolina, ensayada es aproximadamente de unos 7 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Se eligió este valor por las mismas razones que se expuso en el caso de los ensayos cualitativos del ácido tricloroacético sobre gasolinas.

Las muestras se trataron con unos 10 mls. de reactivo mineralizante al 15 % C_V^V , el conjunto se agitó a mano durante un minuto y se dejó en reposo tiempos variables. Se realizó a continuación una doble extracción con agua destilada caliente (80-90° C) y en el extracto acuoso se investigó el plomo con agua sulfhídrica. En la Tabla I.VII se presentan los resultados. El tiempo de reposo mínimo para conseguir un abundante precipitado de sulfuro de plomo fue de unos 30 minutos lo que confirmó la mineralización del plomo, y por lo excesivo del tiempo,

T A B L A LVII

=====

Resultados de los ensayos cualitativos como mineralizante de las soluciones de ácido dicloroacético al 15 % C^v y en CCl₄ sobre gasolina blanca CAMPSA plomada en este Laboratorio que contiene unos 7 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Muestras de 25 mls. se tratan con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C^v en CCl₄, el conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura y luz ambientales del laboratorio; a continuación se realiza una extracción con agua destilada caliente (80-90° C) y en el extracto acuoso se investiga el plomo con agua sulfhídrica.

Determinación	Minutos de reposo	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos.
1	1	negativo
2	10	coloración parda
3	20	suspensión negra
4	25	ppdo. negro tenue
5	30	ppdo. negro abundante
6	35	ppdo. negro abundante

la conveniencia de aumentar la concentración del reactivo mineralizante, o utilizar otras condiciones energéticas.

El hecho de no producirse enturbamiento de las muestras indica la no formación de resinas insolubles que tanto perturban con casi todos los demás mineralizantes.

7.3. - ENSAYOS CUANTITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE GASOLINAS PLOMADAS EN ESTOS LABORATORIOS.

La gasolina utilizada para estas experiencias fué gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. que se plomó añadiéndole mediante pesada, cantidades conocidas de ethyl-fluid cuyo porcentaje en peso de plomo era ya conocido por valoración previa.

Las razones de: Utilizar este combustible comercial en vez de iso-octano y n-octano; estudiar los factores que afectan la mineralización; y utilizar un volumen determinado de gasolina para llevar a cabo la mineralización son las ya expuestas en la página 104 de este trabajo en el estudio del ácido tricloroacético como mineralizante del plomo en gasolinas.

Factor temperatura

Se ha estudiado experimentalmente la mineralización a la temperatura ambiente (20-25°C) y a la temperatura de ebullición de la gasolina-solución de reactivo mineralizante (unos 80°C).

7.3.1. - Mineralización cuantitativa a la temperatura ambiente

Se ha realizado una serie de experiencias a la temperatura y luz ambiente del laboratorio. La concentración del reactivo mineralizante fue del 25 % C_V^V. El contenido en plomo de la gasolina de 6,74 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina que se puede considerar como valor medio de las gasolinas con mínimo y máximo contenido en plomo.

El método seguido fue el que se describe en la página 106 de este trabajo y que se resume aquí: Muestras de 25,0 mls. de gasolina se tratan con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25% C_V^V en tetracloruro de carbono y el conjunto se agita a mano durante un minuto y se deja en reposo tiempos distintos. El aspecto del conjunto resultó de color marrón verdoso seguramente debido a la reacción entre el colorante del ethyl-fluid y el reactivo, y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que podrían ocluir

T A B L A LVIII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,74 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y luz difusa del Laboratorio.

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados.
1-5	10	4.4
6-10	20	6.2
11-15	30	8.0
16-20	50	10.6
21-25	70	12.3
26-30	90	14.2
31-35	110	15.2
36-40	130	15.6
41-45	140	16.3
46-50	150	16.5
51-55	160	16.7
56	170	16.84
57	170	16.86

T A B L A LVIII (Continuación)

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados.
58	170	16.83
59	170	16.85
60	180	16.86
61	180	16.86

cantidades apreciables de plomo. De inmediato se extrae el plomo con agua caliente y se valora complexométricamente por retorno.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla LVIII. La parte A de la Gráfica XVII se ha construido con los datos de la Tabla anterior y en ella se aprecia que el tiempo para mineralizaciones - cuantitativas es de dos horas cincuenta minutos. Cada uno de dichos resultados para tiempos de mineralización no cuantitativa son la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas.

Conclusiones. Los resultados obtenidos en la Tabla LVIII y - parte A de la Gráfica XVII prueban que la mineralización crece con el tiempo y es cuantitativa a las dos horas cincuenta minutos lo que supone un aumento de aproximadamente el 30 % respecto al tiempo - necesario para el ethyl-fluid en iguales condiciones. El tiempo anterior para las mineralizaciones cuantitativas se consideró excesivo por lo que se ensayaron otras condiciones energéticas para acortarle.

FACTORES ENERGETICOS

7.3.1.a. Radiación Electromagnética

Las experiencias con gasolinas que hemos descrito se realiza

ron operando a la luz normal del día en el laboratorio y temperatura ambiente. Los resultados con tiempos de mineralización excesivamente largos ya se han expuesto. Por ello, al igual que en el ethyl-fluid se experimentó activar la mineralización con luz visible, y ultravioleta.

Luz visible

Se ha utilizado como en el caso del ethyl-fluid una lámpara de filamento metálico de 100 W. montada sobre flexo provisto de pantalla de aluminio. Se ha evitado el calentamiento de las muestras como se indica en la página 111. Como antes, las muestras utilizadas fueron de 25,0 mls. de gasolina que contenía la misma cantidad de plomo por ml. agregandolas siempre unos 10 mls. de reactivo mineralizante ácido dicloroacético al 25 % C_V^V , en tetracloruro de carbono. El aspecto del conjunto después del tratamiento resultó de color marrón verdoso y totalmente trasparente lo que indica la no formación de resinas insolubles. La Tabla LIX y parte B de la Gráfica XVII correspondiente, muestran los resultados. El tiempo de mineralización cuantitativa se redujo a dos horas veinte minutos lo que supone una reducción de aproximadamente del 20 % respecto al operar a la luz difusa natural del laboratorio.

T A B L A L I X

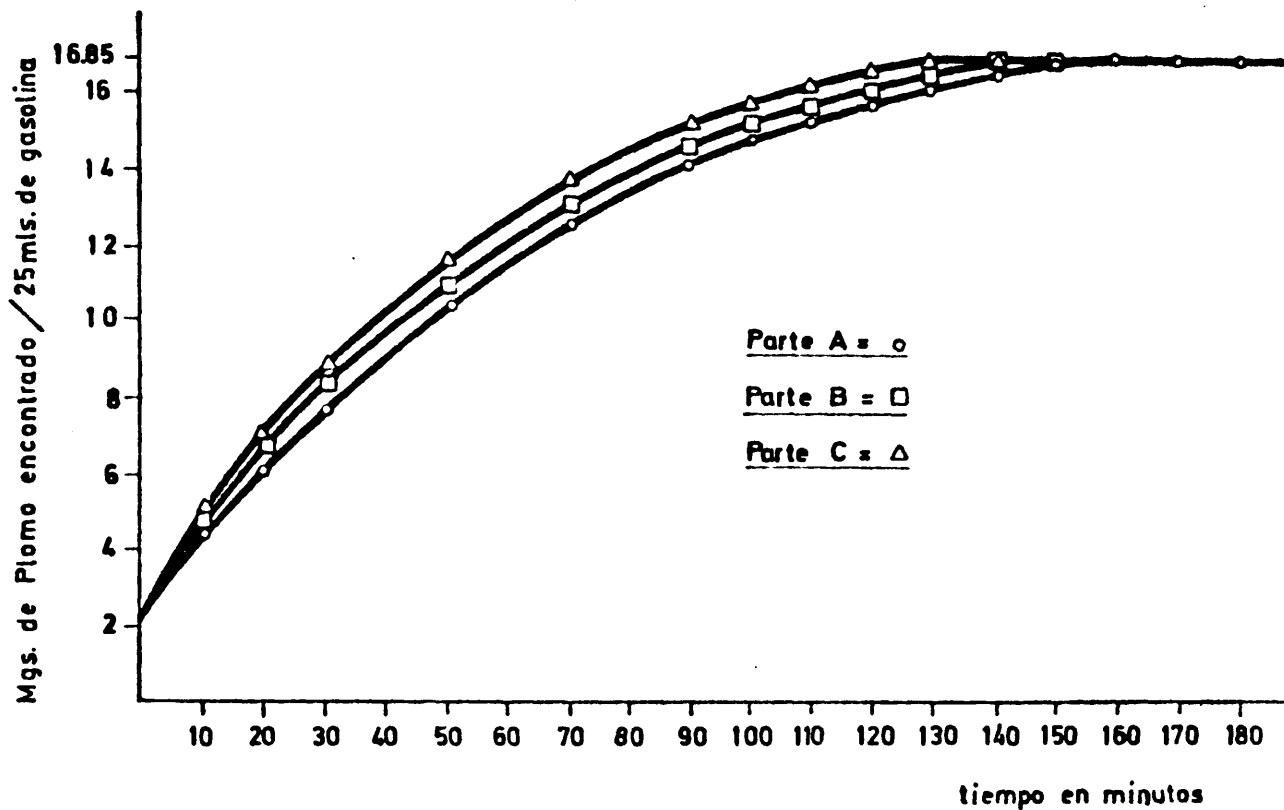
Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomadas en este Laboratorio que contiene 6,74 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y a unos 20 cms. de la luz de una lámpara de filamento metálico de 100 W.

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	4.5
6-10	20	6.3
11-15	30	8.4
16-20	50	11.2
21-25	70	13.2
26-30	90	14.7
31-35	100	15.3
36-40	110	15.9
41-45	120	16.3
46-50	130	16.7
51	140	16.83
52	140	16.84
53	140	16.87
54	140	16.86
55	150	16.86
56	150	16.84

T A B L A L X
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomadas en este Laboratorio que contiene 6,74 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄. El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y bajo la acción de luz ultravioleta.

Determinación	Minutos de reposo	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	4.6
6-10	20	6.4
11-15	30	8.6
16-20	50	11.6
21-75	70	13.5
26-30	90	15.1
31-35	100	15.7
36-40	110	16.2
41-45	120	16.6
46	130	16.87
47	130	16.84
48	130	16.83
49	130	16.84
50	140	16.86
51	140	16.87



GRAFICA XVII. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 6,74 mgs. Pb en 10 mls. de gasolina utilizando unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético en CCl₄ como reactivo mineralizante. Muestras de gasolina de 25,0 mls.

Parte A. Luz y temperatura ambientes.

Parte B. Temperatura ambiente y luz de una lámpara de filamento metálico.

Parte C. Temperatura ambiente y luz ultravioleta.

Conclusiones. La luz de una lámpara de filamento metálico de 100 w cataliza positivamente la mineralización, pero no lo suficiente.

Luz ultravioleta

El manantial luminoso ha sido como en casos anteriores una lámpara Chromatolux 2 L. Se ha utilizado matraz de cuarzo transparente operándose con muestras de 25,0 mls. de gasolina de igual contenido en plomo que las anteriores. En todos los casos se mezclaron con 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V^V en tetracloruro de carbono. Los conjuntos se sometieron a la acción de la radiación ultravioleta tiempos distintos. El aspecto de las muestras después del tratamiento presenta color marrón verdoso y totalmente transparente lo que indica la no formación de resinas insolubles. La Tabla LX y parte C de la Gráfica XVII recogen los resultados. El tiempo de mineralización cuantitativa mínimo es de dos horas diez minutos, lo que supone aproximadamente el 24 % de reducción respecto al caso de realizarla a la luz difusa natural del laboratorio.

Conclusiones. La luz ultravioleta resulta algo más activa en la mineralización del plomotetraetilo en gasolinas que la luz visible producida por una lámpara de filamento metálico, sin embargo en --

ninguno de los dos casos resultaron tiempos convenientes.

7.3.2. - Mineralización en caliente (temperatura de ebullición) de la gasolina con solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono.

Se han estudiado en este caso los factores concentración en plomo de la gasolina y concentración reactivo mineralizante.

7.3.2. a Efecto de la concentración en plomo de la gasolina

Para estudiar la influencia sobre el tiempo de mineralización total del contenido en plomo de la gasolina, se ha hecho experiencias con gasolina blanca CAMPSA plomada aquí con contenidos en plomo del orden de los normales en gasolinas comerciales poco plomadas, medianamente plomadas y muy plomadas respecto a los límites CAMPSA.

Gasolinas poco plomadas

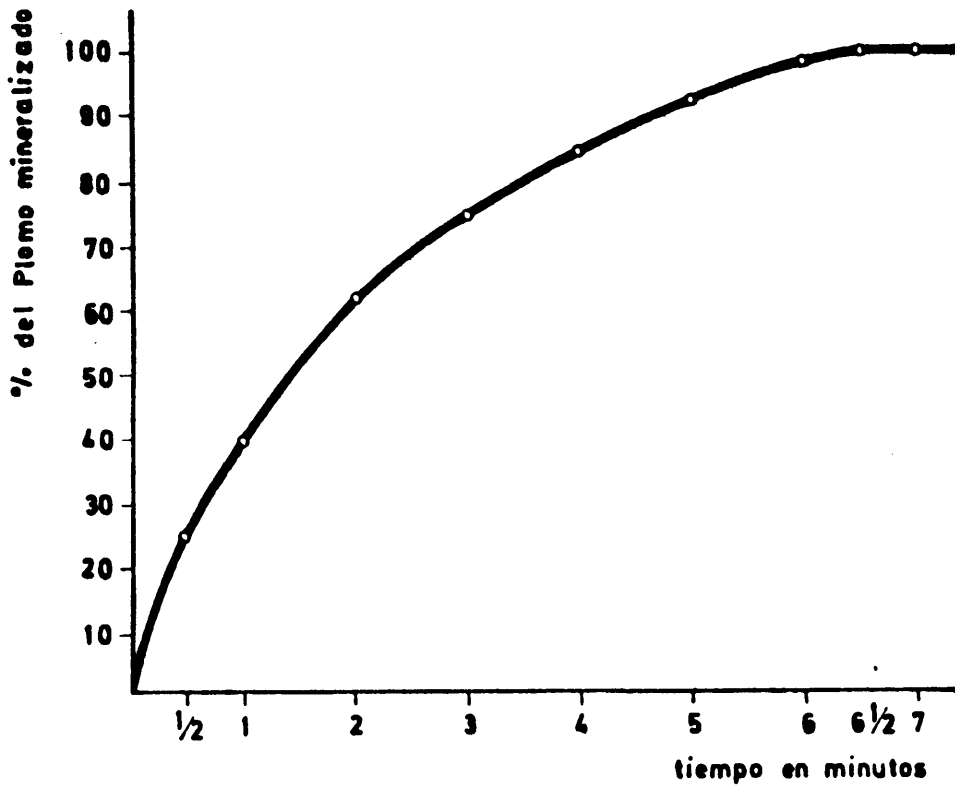
Se comenzaron los ensayos con gasolina plomada en este laboratorio a partir de gasolina blanca CAMPSA a la que se añadió ethyl-fluid para conseguir un contenido en plomo de 0,861 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Muestras de 50,0 mls. se trataban con unos 10 mls.

T A B L A LXI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 0,861 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - dicloroacético al 15 % C_v^v en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	1/2	24.4
6-10	1	39.5
11-15	2	61.8
16-20	3	74.4
21-25	4	83.7
26-30	5	93.0
31-35	6	97.7
36	6 1/2	100.00
37	6 1/2	100.23
38	6 1/2	99.77
39	6 1/2	100.00
40	7	100.00
41	7	100.23



GRAFICA XVIII, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 0.861 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del -- conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido dicloroacético al 15 % C_v en CCl₄. Muestras de gasolina de 50.0 mls.

de solución de reactivo mineralizante ácido dicloroacético al 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono. Puesto el conjunto en un matraz con cuello esmerilado al que se acopló un refrigerante se calentó a ebullición-reflujo. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color marrón verdoso seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo, y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La mineralización cuantitativa resultó en seis minutos y medio, lo que nos permitió suponer que en estas condiciones o parecidas también con este reactivo mineralizante tiene que ser posible realizar mineralizaciones cuantitativas en un tiempo convenientemente corto. En la Tabla LXI y parte A de la Gráfica XVIII se recogen los resultados conseguidos.

Gasolinas medianamente plomadas

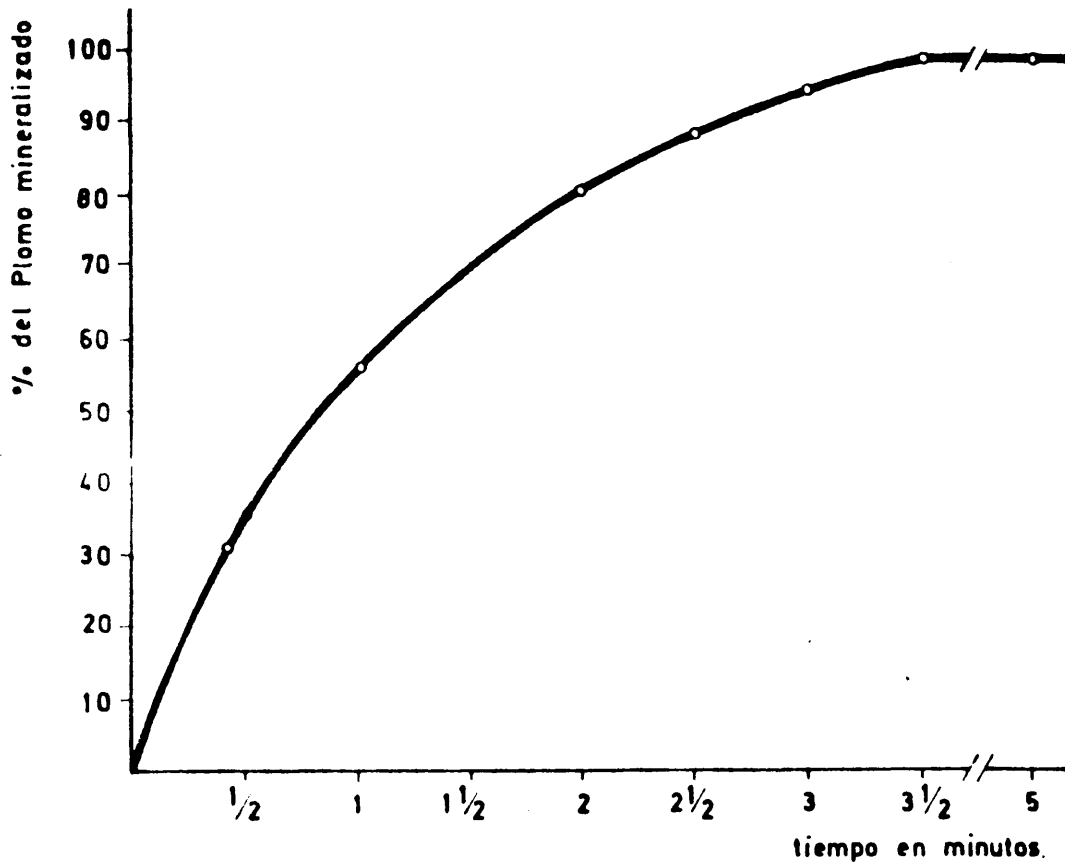
Se han realizado otra serie de experiencias con gasolina blanca CAMPSA plomada aquí que contenía 6,24 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Se operó con 25,0 mls. de muestra a las que se añadían 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono. Puesto el conjunto en un matraz de 100 mls. con cuello esmerilado al que se acopló un refrigerante se calentó a ebullición-reflujo.

T A B L A LXII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca - CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,24 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 15 % C_v en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	1/2	37.2
6-10	1	58.5
11-15	2	83.0
16-20	2 1/2	89.9
21-25	3	96.8
26	3 1/2	99.87
27	3 1/2	100.06
28	3 1/2	100.06
29	3 1/2	100.13
30	5	99.87
31	5	99.94



GRAFICA XVIII, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA - plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 0.861 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido dicloroacético al 15 % C_V en CCl₄. Muestras de gasolina de 50.0 mls.

El aspecto del conjunto despues del tratamiento de la muestra resultó de color marrón verdoso seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo, y por completo trasparente. lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La mineralización total resultó a los tres minutos y medio de ebullición. La Tabla LXII y parte B de la Gráfica XVIII muestran los resultados.

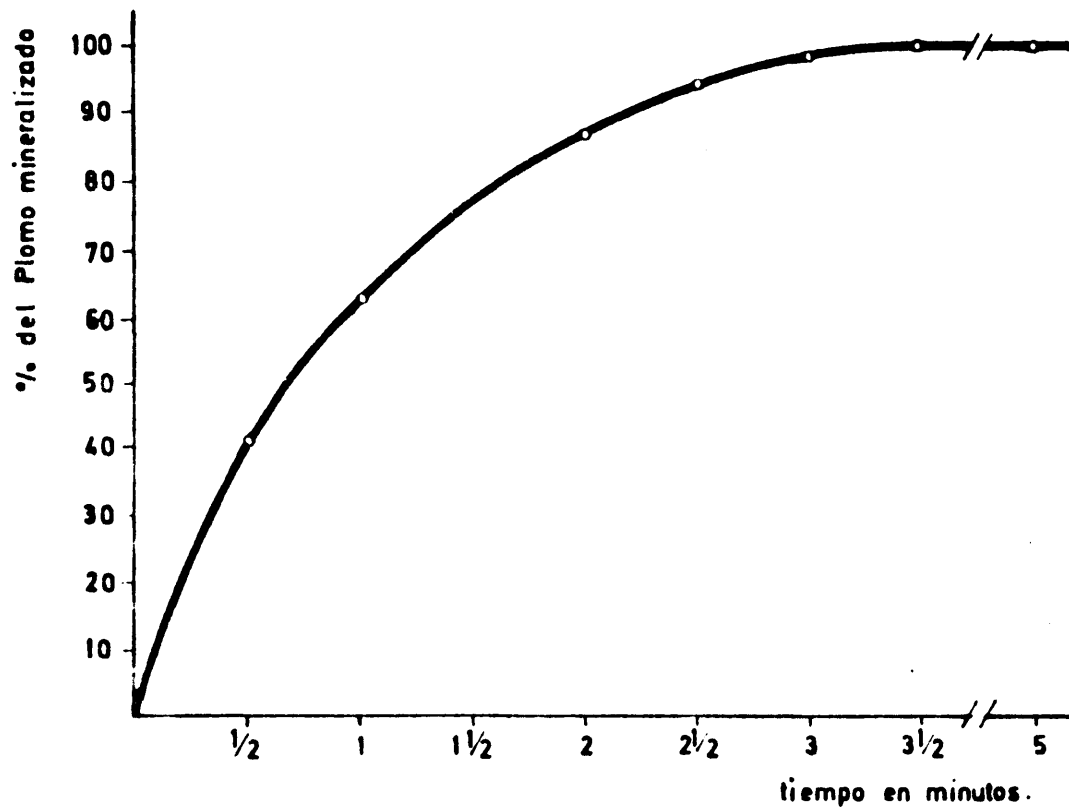
Gasolinas muy plomadas

Tambien se han realizado experiencias con gasolina blanca -- plomada en estos laboratorios con contenido en plomo superiores a los máximos que contienen las gasolinas comerciales más plomadas --- CAMPSA. El contenido en plomo de estas muestras era de 13,26 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Se operó con 20,0 mls. de muestra de acuerdo con el criterio expuesto en la página 105. Se trataron con unos 10 mls. de solución de reactivo ácido dicloroacético al 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono, calentándose seguidamente a reflujo. El aspecto del conjunto despues del tratamiento de la muestra resultó de color marrón verdoso seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo trasparente, lo que indicó la no -- formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables

T A B L A L X I I I

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 13,26 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - dicloroacético al 15 % C_v en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	1/2	39.6
6-10	1	64.1
11-15	2	88.2
16-20	2 1/2	95.4
21-25	3	99.2
26	3 1/2	99.89
27	3 1/2	100.04
28	3 1/2	100.11
29	3 1/2	99.89
30	5	99.92
31	5	100.08



GRAFICA XVIII, Parte C Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 13.26 mgs. de plomo en - 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto - gasolina - 10 mls. solución de ácido dicloroacético al 15 % C_V - en CCl_4 . Muestras de gasolina de 20.0 mls.

de plomo. La mineralización cuantitativa resultó en tres minutos y medio de ebullición. La Tabla LXIII y parte C de la Gráfica XVIII - muestran los resultados.

Conclusiones. Las Tablas LXI, LXII y LXIII y la Gráfica XVIII prueban que con este reactivo mineralizante de riqueza el 15 % C_V^V de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono los tiempos necesarios de mineralización total en gasolinas cuando las muestras se tratan a ebullición, si bien son del orden de los precisos con las soluciones de halógenos, difieren apreciablemente de los alcanzados en ethyl-fluid - con este mismo reactivo, por lo que con el ácido dicloroacético la presencia o ausencia de gasolina sí influye en los tiempos de mineraliza-
ción total. Las mismas Tablas y Gráfica prueban que la concentración del plomotetraclilo en la muestra influye marcadamente en los tiempos de mineralización total.

7. 3. 2. b. Efecto factor concentración ácido dicloroacético en el tiempo de mineralización total.

Las experiencias acabadas de exponer con muestras de 50, 0 mls., 25, 0 mls. o bien 20, 0 mls. de gasolina, según sea su contenido en plomo, se han efectuado en este caso variando sólo la concentración

T A B L A L X I V
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 0,861 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - dicloroacético al 20 ó al 25 % C_V en CCl₄ durante tiempos distintos de -- ebullición-reflujo.

Determi- nación.	C _V de la solución del reactivo mine- ralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	20	1/2	25.0
6-10	20	1	41.9
11-15	20	2	64.0
16-20	20	3	79.1
21-25	20	4	88.4
26-30	20	5	95.3
31-35	20	5 1/2	97.7
36	20	6	100.23
37	20	6	100.00
38	20	6	99.77
39	20	6	100.00

T A B L A LXIV (Continuación)

Determi- nación,	C _V ^V de la solución del reactivo mine- ralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
40-44	25	5 1/2	98.0
45-49	25	5 3/4	98.8
50	25	6	100.00
51	25	6	100.23
52	25	6	99.77
53	25	6	100.00

en ácido dicloroacético del reactivo mineralizante del 15 % C_V^V en tetracloruro de carbono a concentraciones del 20 y del 25 % C_V^V . La Tabla LXIV presenta los resultados de la mineralización de muestras de 50 mls. de gasolina de bajo contenido en plomo. El tiempo de mineralización total se acorta medio minuto para el reactivo de concentración 20 %, quedando en seis minutos. Para la concentración del 25 % se precisó también un tiempo de ebullición de seis minutos.

Otros ensayos se realizaron con muestras de 25,0 mls. de gasolina de contenido en plomo intermedio. Cuando la concentración del reactivo mineralizante fue del 20 % no se obtuvieron menores tiempos de mineralización total que cuando era del 15 %; pero cuando la concentración fue del 25 %, este tiempo se acorta medio minuto, quedando en tres minutos de ebullición. Estos resultados se presentan en la Tabla LXV.

Se hicieron otra serie de experiencias con muestras de 20,0 mls. de gasolina de alto contenido en plomo. Los resultados respecto a los tiempos de mineralización en este caso fueron los mismos que los conseguidos en el caso anterior. (Mismos tiempos para concentraciones del 15 y 20 % y medio minuto menos de ebullición cuando la concentración es del 25 %). En la Tabla LXVI se presentan los resultados conseguidos.

T A B L A L X V

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,24 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 20 ó al 25 % C_V en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	C_V de la solución del reactivo mi- neralizante.	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	20	1/2	37.6
6-10	20	1	58.7
11-15	20	2	83.2
16-20	20	3	96.9
21-25	20	3 1/4	98.4
26	20	3 1/2	99.87
27	20	3 1/2	100.06
28	20	3 1/2	100.13
29	20	3 1/2	99.94
30-34	25	2	90.4
35-39	25	2 1/2	96.8
40-44	25	2 3/4	98.5
45	25	3	100.06
46	25	3	100.13
47	25	3	99.87
48	25	3	100.00

T A B L A LXVI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 13,26 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido - dicloroacético al 20 ó al 25 % C_V^V en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación,	C_V^V de la solución del reactivo mi- neralizante,	Minutos de ebu- llición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	20	1/2	39.9
6-10	20	1	64.3
11-15	20	2	88.4
16-20	20	2 1/2	95.4
21-25	20	3	99.3
26-30	20	3 1/4	99.7
31	20	3 1/2	99.92
32	20	3 1/2	100.11
33	20	3 1/2	100.08
34	20	3 1/2	99.92
35-39	25	2	92.1
40-44	25	2 1/2	95.5
45-49	25	2 3/4	98.3
50	25	3	99.96
51	25	3	100.08
52	25	3	99.85
53	25	3	100.08

Conclusiones. La Tabla LXIV muestra que para contenidos bajos en plomo de las gasolinas, el tiempo de mineralización cuantitativa se rebaja aproximadamente un 8 % siempre y cuando la concentración del reactivo mineralizante pase del 15 al 25 % C_V en tetracloruro de carbono. Las Tablas LXV y LXVI indican que para contenidos en plomo intermedios y altos el porcentaje de reducción es aproximadamente del 15 %.

7.3.3. - Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca plomada en estos laboratorios, a la temperatura de ebullición utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono.

Este método es el resultado de las investigaciones que preceden y se ha extendido su aplicación con éxito a los distintos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado se ponen a 15^o C. 20,0, 25,0 ó 50,0 mis. de gasolina según su contenido en plomo. Se añaden unos 10 mis. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en tetracloruro de carbono y al matraz se le adapta -

un refrigerante para ebullición a reflujo. Se hierve durante siete minutos. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resulta de color marrón verdoso seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. Después se hace una doble extracción acuosa cada vez con 75 mls. de agua destilada caliente (80-90°C). Al conjunto de los extractos acuosos se añaden 5,0, 10,0 ó 25,0 mls. de AEDT 0,02 N. (la cantidad de AEDT depende de la cantidad de plomo en la muestra), solución de hidróxido sódico al 30 % C_m^{10} para dejar el medio adecuado, unos 3 mls. de solución tampón de pH=10, indicador negro de eriocromo T, y el conjunto se valora por retroceso con solución patrón de Zn^{2+} 0,02000 N. hasta primer viraje (azul a rojo vino).

Con este procedimiento de mineralización del plomo en gasolinas es posible realizar una determinación aislada en un tiempo total de análisis de unos quince minutos, lo que permite competir respecto al tiempo con los métodos fisicoquímicos más rápidos, siendo evidente la sencillez y simplicidad de manipulación. En la Tabla LXVII se presentan los resultados. La desviación media respecto al método A. S. T. M. gravimétrico es tolerable y del 0,10 %.

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25, 0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 7, 32 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄ durante 7 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A. S. T. M. gravimétrico (148).

Determinación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 mls. de gasolina.	Mgs. de plomo encontrados/25 mls. gasolina mineralizando con sol. de ác. dicloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
1	18.27				
2		18.30	+ 0.03	0.18	
3	18.29				
4		18.27	- 0.02	0.11	
5	18.31				
6		18.29	- 0.02	0.11	
7	18.33				
8		18.31	- 0.02	0.11	
9	18.28				
10		18.30	+ 0.02	0.11	
11	18.32				0.10

T A B L A LXVII (Continuación)

Determinación.	Mgs. de plomo A.S.T.M./25 mls. de gasolina.	Mgs. de plomo encontrados/25 mls. gasolina mineralizando con sol. de ác. dicloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto A.S.T.M.	Desviación media
12		18.29	- 0.03	0.16	
13	18.26				
14		18.27	+ 0.01	0.05	
15	18.32				
16		18.31	- 0.01	0.05	
17	18.29				
18		18.30	+ 0.01	0.05	
19	18.30				
20		18.32	+ 0.02	0.11	
21	19.32				
22		18.31	- 0.01	0.05	
23	19.31				
24		18.32	+ 0.01	0.05	

Las ventajas de este procedimiento han hecho posible lo --
extendamos a los diversos tipos de gasolinas plomadas comerciales
CAMPSA.

7.3.3.a. - Generalización del procedimiento descrito a los diversos
tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

El procedimiento anteriormente descrito se ha aplicado con
éxito al caso de los distintos tipos de gasolinas comerciales CAMPSA:
Tipos Auto 85 y 96 N.O. y Tipos Aviación 100 L y 115/145 (Desde el
1 de Enero de 1.973, la gasolina Tipo Aviación 100 L sustituye a las
antiguas 80/87 y 100/130 de las experimentadas con ácido tricloroa-
cético). No ha sido necesaria ninguna modificación por lo que se pue
de considerar de aplicación general.

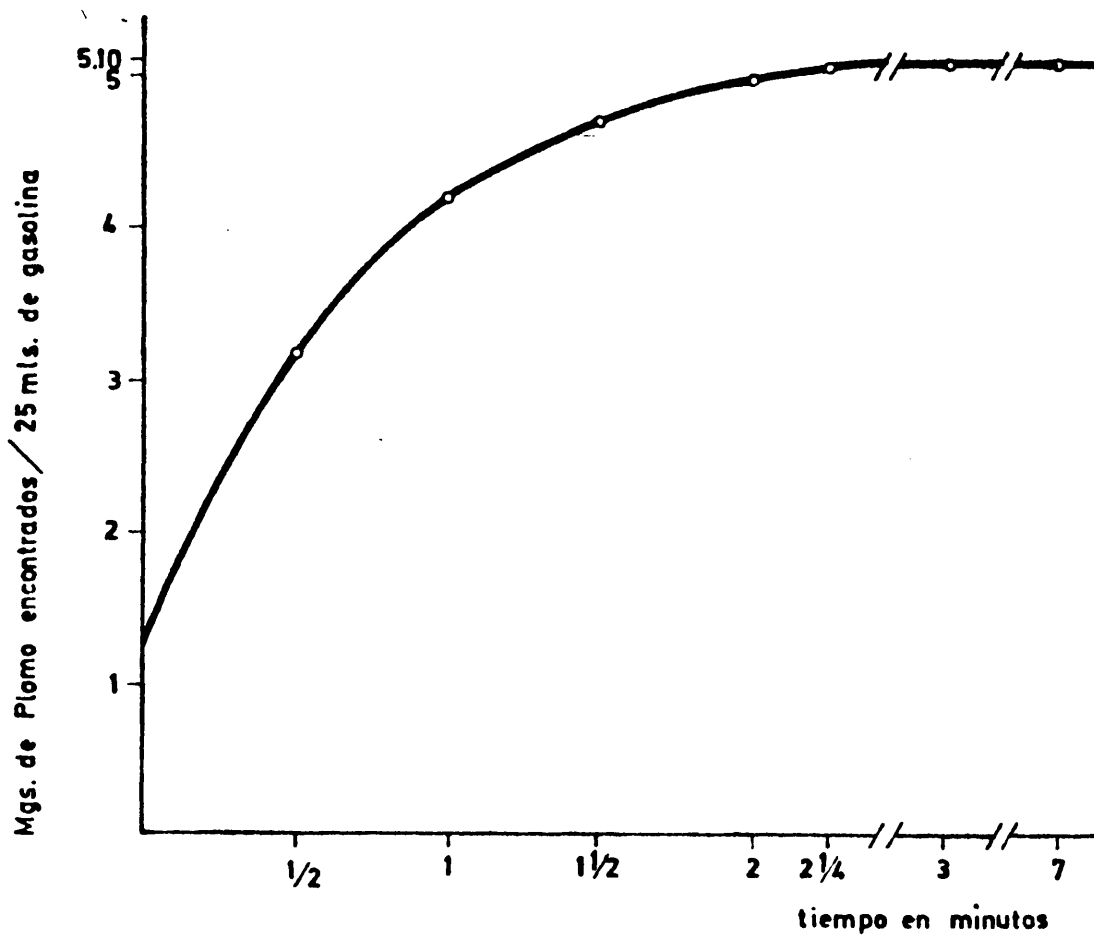
Gasolina Tipo Auto 85 N.O.

Las muestras a mineralizar fueron de 25,0 mls. Se trata-
ron a ebullición-reflujo durante tiempos variables con unos 10 mls.
de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V^V en tetracloruro de car-
bono.

T A B L A L X V I I I
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls, de gasolina tipo Auto 85 N. O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/2	3,22
6-10	1	4,24
11-14	1 1/2	4,71
16-20	2	4,94
21	2 1/4	5,10
22	2 1/4	5,09
23	2 1/4	5,11
24	2 1/4	5,10
25	3	5,09
26	3	5,10
27	7	5,11
28	7	5,11



GRAFICA XIX. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Auto 85 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A LXIX
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25, 0 mls. de gasolina tipo Auto 85 N.O. CAMPSA con unos 10 mls de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄ durante 7 minutos de ebullición-reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 25 mls. de gasolina	Valor medio en mgs. de plomo	Desviaciones de la media en mgs. de plomo.	D _n mgs. de Pb/ 5.00 mgs. en 25 mls. de gasolina
1	5.10		0.00	
2	5.09		- 0.01	
3	5.11		+ 0.01	
4	5.10		0.00	
5	5.11		+ 0.01	0.007
6	5.09		- 0.01	
7	5.09	5.10	- 0.01	
8	5.09		- 0.01	
9	5.10		0.00	
10	5.10		0.00	
11	5.11		+ 0.01	
12	5.11		+ 0.01	

El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra, resultó de color rosa débil, seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla LXVIII se presentan los resultados obtenidos. Con los valores de dicha tabla se construye la Gráfica XIX en la que se aprecia que el tiempo de mineralización cuantitativa es de dos minutos y cuarto de ebullición. La Tabla LXIX recoge las desviaciones de la media de los resultados obtenidos y la desviación normal que es del orden de 0,007 mgs. de plomo/5, 10 mgs. de plomo en 25 mls. de gasolina.

Gasolina Tipo Auto 96 N. O.

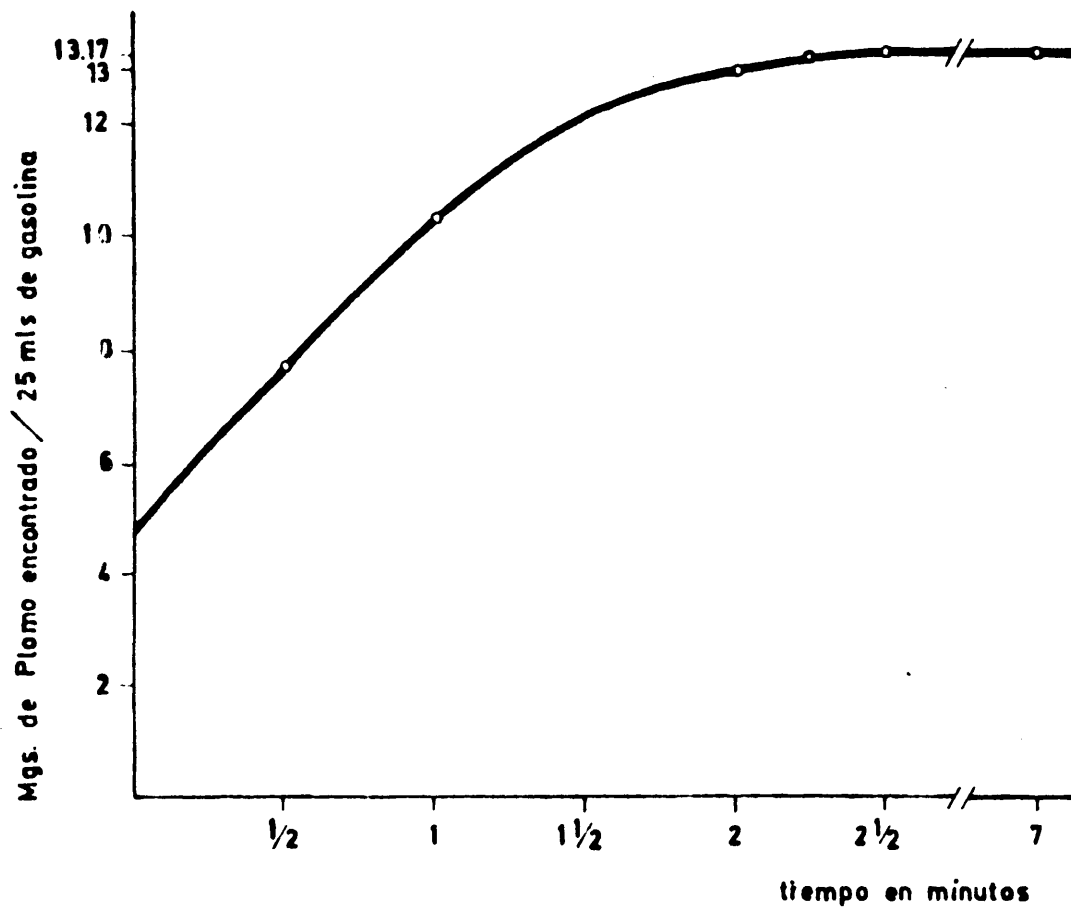
Se trataron las muestras de 25,0 mls. siguiendo el procedimiento ya expuesto para el tipo de gasolina anterior. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color rosa muy débil, seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La Tabla LXX resume los resultados obtenidos a los distintos tiempos de ebullición reflujo. La Gráfica XX se construyó con los valores de la -

T A B L A LXX

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/2	7,83
6-10	1	10,69
11-15	2	12,92
16-20	2 1/4	13,01
21	2 1/2	13,18
22	2 1/2	13,18
23	2 1/2	13,15
24	2 1/2	13,16
25	7	13,18
26	7	13,18



GRAFICA XX: Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A LXXI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄ durante 7 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A. S. T. M. gravimétrico (148).

Determinación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 ml. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina mineralizado con sol. de ác. dicloroacético.	Diferencia de mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media
1	13.19				
2		13.18	- 0.01	0.08	
3	13.18				
4		13.18	0.00	0.00	
5	13.16				
6		13.17	+ 0.01	0.08	
7	13.17				
8		13.18	+ 0.01	0.08	
9	13.17				
10		13.19	+ 0.02	0.15	

T A B L A LXXI (Continuación)

Determinación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 ml. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina minerali- zando con sol. de ác. diclo- roacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media
11	13.16				0.10
12		13.17	+ 0.01	0.08	
13	13.17				
14		13.15	- 0.02	0.015	
15	13.18				
16		13.16	- 0.02	0.15	
17	13.18				
18		13.19	- 0.01	0.08	
19	13.15				
20		13.17	+ 0.02	0.15	
21	13.17				
22		13.18	+ 0.01	0.08	
23	13.18				
24		13.16	- 0.02	0.15	

Tabla anterior, y en ella se aprecia que la mineralización cuantitativa se produce a los dos minutos y medio de ebullición. Lo mismo que en otras ocasiones los resultados para tiempos de mineralizaciones incompletas, son la media de cinco determinaciones realizadas en condiciones idénticas. En la Tabla LXXI se comparan los valores obtenidos según este procedimiento con los que se obtuvieron operando según el método A. S. T. M. (148) descrito brevemente en la página 49 de este trabajo. La discrepancia por cien entre ambos métodos es tolerable y del 0, 10.

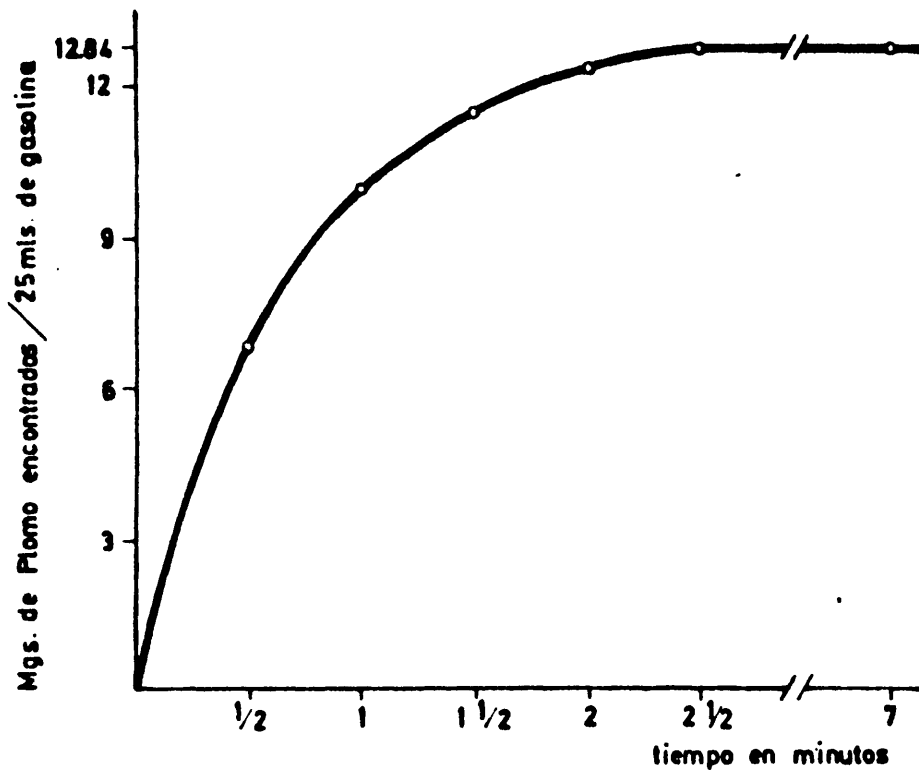
Gasolina Tipo Aviación 100 L.

Las muestras mineralizadas fueron de 25,0 mls. y se trataron según el procedimiento ya expuesto para el tipo de gasolina de 85 N. O. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color rojo violáceo intenso, seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla LXXII y Gráfica XXI, aparecen los valores obtenidos a diferentes tiempos de ebullición. La mineralización cuantitativa resultó en dos minutos y medio. La Tabla LXXIII recoge las desviaciones de la media de los resultados y la desviación normal de los mismos que es del orden del 0,013 mgs. de plomo/12, 84 mgs. de plomo

T A B L A LXXII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Aviación 100 L. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl_4 durante tiempos distintos de ebullición reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/2	7,09
6-10	1	1,94
11-15	1 1/2	11,46
16-20	2	12,28
21-25	2 1/4	12,61
26	2 1/2	12,83
27	2 1/2	12,86
28	2 1/2	12,85
29	2 1/2	12,82
30	7	12,83
31	7	12,85



GRAFICA XXI. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 100 L CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A LXXIII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20, 0 mls. de gasolina tipo Aviación 100 L. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_v en CCl₄ durante 7 minutos de ebullición-reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 25 mls. de gasolina.	Valor medio en mgs. de plomo	Desviación de la media en mgs. de plomo.	Dn, mgs. de Pb/12, 84 mgs. en 25 mls. de - gasolina.
1	12.86		+ 0.02	
2	12.83		- 0.01	
3	12.82		- 0.02	
4	12.84		0.00	
5	12.85		+ 0.01	
6	12.86	12.84	+ 0.02	0.013
7	12.83		- 0.01	
8	12.83		- 0.01	
9	12.86		+ 0.02	
10	12.85		+ 0.01	
11	12.83		- 0.01	
12	12.82		- 0.02	

en 25 mls. de gasolina,

Gasolina Tipo Aviación 115/145

Con este tipo de gasolina las muestras mineralizadas fueron de 20,0 mls. de acuerdo con el criterio ya expuesto en la página 105 - de este trabajo. La mineralización cuantitativa resultó en dos minutos y medio. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra, resultó de color rosa débil, seguramente debido a la reacción -- entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla LXXIV se presentan los resultados obtenidos, y con ellos se obtiene la Gráfica XXII. La Tabla LXXV compara los valores conseguidos según este procedimiento con los conseguidos operando según el método A. S. T. M. (148).

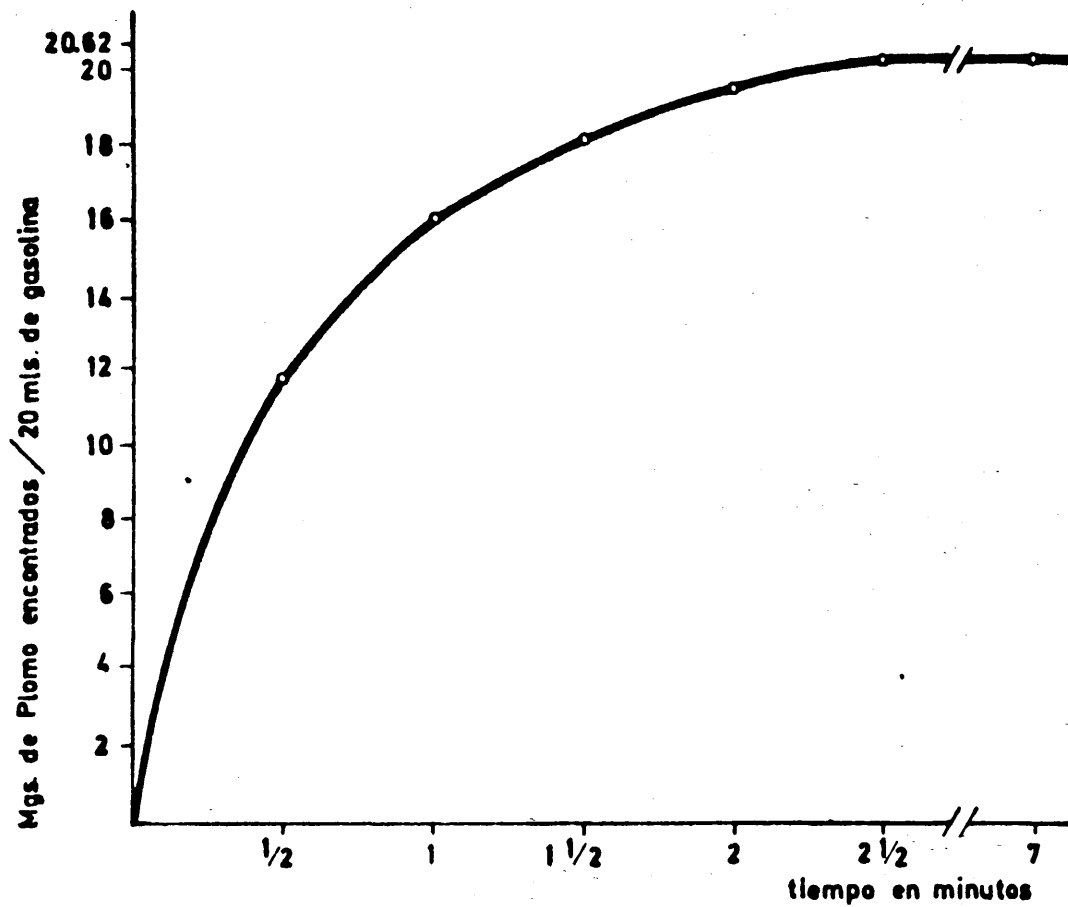
Conclusiones. Las tres primeras conclusiones de la página 151 de este trabajo para el ácido tricloroacético en gasolinas referentes - a la no formación de resinas insolubles, facilidad de tratamiento y manipulación de las muestras, y a la no necesidad de eliminación del exceso de reactivo, son válidas igualmente para el ácido dicloroacético en gasolinas. Las mineralizaciones cuantitativas con solución de ácido - dicloroacético se producen también en un tiempo muy breve, pero es

T A B L A LXXIV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina tipo
Aviación 115/145 N.O. CAMPSA con 10 mls. de solución de ácido di-
cloroacético al 25 % C_v^v en CCl₄ durante tiempos distintos de ebullición-
reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición- reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	1/2	12.14
6-10	1	16.35
11-15	2	19.79
16-20	2 1/4	20.29
21	2 1/2	20.59
22	2 1/2	20.64
23	2 1/2	20.61
24	2 1/2	20.65
25	7	20.63
26	7	20.60



GRAFICA XXII. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 115/145 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina -10 mls. - solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl_4 . Muestras de gasolina de 20.0 mls.

T A B L A LXXV
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina tipo Aviación 115/145 CAMPSA con unos 10 mls de solución de ácido dicloroacético al 25 % C_V en CCl₄ durante 7 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A.S.T.M. gravimétrico (148).

Determinación.	Mgs. de plomo A.S.T.M. /25 ml. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina mineralizado con sol. de ác. dicloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Desviación media
1	20.63				
2		20.64	+ 0.01	0.05	
3	20.62				
4		20.65	+ 0.03	0.15	
5	20.61				
6		20.63	+ 0.02	0.10	
7	20.60				
8		20.62	+ 0.02	0.10	
9	20.63				
10		20.64	+ 0.01	0.05	
11	20.63				0.09

T A B L A LXXV (Continuación)

Determinación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. /25 ml. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina mineralizado con sol. de ác. dicloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media
12		20.60	- 0.03	0.15	
13	20.64				
14		20.62	- 0.02	0.10	
15	20.60				
16		20.61	+ 0.01	0.05	
17	20.60				
18		20.63	+ 0.03	0.15	
19	20.63				
20		20.62	- 0.01	0.05	
21	20.64				
22		20.62	- 0.02	0.10	
23	20.61				
24		20.60	- 0.01	0.05	

mayor que el preciso con ácido tricloroacético.

Asímismo son válidas para este reactivo las observaciones -
establecidas para el tricloroacético en la página 154 de este trabajo.

ACIDO MONOCLOROACETICO.

8. - ESTUDIO DEL ACIDO MONOCLOROACETICO
COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLO-
MOTETRAETILO EN EL ETHYL-FLUID.

Los resultados expuestos hasta aquí prueban que tanto el ácido tricloroacético como el dicloroacético en solución de tetracloruro de carbono, son agentes eficaces para la mineralización del plomotetraetilo en el ethyl-fluid y gasolinas comerciales plomadas.

A continuación se presentan los resultados de las experiencias realizadas con el ácido monocloroacético sobre ethyl-fluid y gasolinas plomadas.

El ethyl-fluid sobre el que se opera es de la misma procedencia-Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.)-que el utilizado para el estudio de los ácidos tri y dicloroacéticos. Se contrastó según los métodos 1 y 2, (A. S. T. M. y García Escolar y Paz Castro) de las páginas 49 y 52 de este trabajo.

Las gasolinas sobre las que se ha experimentado han sido gasolina blanca CAMPSA plomada en este laboratorio y gasolinas comerciales plomadas, todas de origen CAMPSA.

El ácido monocloroacético es muy poco soluble en tetracloruro de carbono comparado con los otros dos derivados clorados del ácido acético. Se ha encontrado que el único disolvente común a este reactivo y al ethyl-fluid o la gasolina es el cloroformo, por lo que en este trabajo se utiliza como reactivo mineralizante soluciones clorofórmicas de ácido monocloroacético. El hecho de que la riqueza en cloro del reactivo y del disolvente sea menor que el de los dos sistemas anteriormente empleados, hizo suponer en una menor actividad mineralizante, lo que queda probado en las experiencias que mas adelante se describen.

8.1. PRODUCTOS QUIMICOS Y MATERIAL

Los reactivos utilizados en el presente trabajo cumplen las normas de la Amer. Chem. Soc. excepto el ethyl-fluid de origen la Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.) y las gasolinas todas de origen CAMPSA.

El material volumétrico ha sido de contraste, habiendose tenido en cuenta éste en las mediciones realizadas.

Las pesadas se han hecho con una balanza monoplato Sartorius de imprecisión $\pm 0,00001$ grs.

Las valoraciones del plomo se han hecho complexometricamente con AEDT en solución 0,02 N.

Solución de AEDT 0,02 N. Esta solución se preparó por dilución de otra aproximadamente 0,2 N. obtenida disolviendo unos 30 grs. de ácido etilendiamintetracético en solución de hidróxido sódico en cantidad suficiente para formar la sal disódica y posterior dilución a 1 litro con agua destilada.

La solución aproximadamente 0,2 N. se contrastó con una solución tipo de iones cinc. 0,2000 N.

Solución de sulfato de cinc 0,2 N. Esta se obtuvo disolviendo 6,537 grs. de cinc metal del 99,99 % totalmente brillante en un pequeño exceso de ácido sulfurico diluido en agua. Una vez que la solución tuvo la temperatura de contraste (20°C) se diluyó con agua destilada hasta un litro obteniendose así la solución patrón de iones cinc 0,2 N. con factor sensiblemente la unidad.

Contrastada la solución de la sal disódica del ácido etilendiamintetraacético 0,2 N. resultó con un factor de 0.9960.

Solución amortiguadora de pH = 10 Se consiguió disolviendo en 570 ml. de solución acuosa de amoniaco (24° Baumé) 67,5 grs. de cloruro amónico. Una vez atemperada la solución se llevó por dilución con agua destilada hasta 1 litro.

Indicador negro de eriocromo T. Es una mezcla homogénea de eriocromo T y cloruro sódico en polvo, en la proporción de 1 a 100.

Soluciones de ácido monocloroacético aproximadamente al 20, 25 y 30%

C_v^m en cloroformo. Se prepararon por pesada y medidas volumétricas.

Otros reactivos

Cloroformo y solución al 30 % C_m^m de hidróxido sódico.

Material de Laboratorio otro que el volumétrico

Las pesadas de las muestras se realizaron en pequeños erlenmeyers de 100 mls. Pyrex con tapón esmerilado. Sobre estos matraces se acopló también con cierre esmerilado refrigerantes rectos para el tratamiento de las muestras cuando la mineralización se realiza a la temperatura de ebullición-reflujo.

Embudos de decantación de 100 y 500 mls. para las extracciones.

Peras de plástico para tomas con pipeta.

Matraces de cuarzo. Se han utilizado transparentes con tapón esmerilado de la misma capacidad que los de vidrio, a los que también se podía acoplar el mismo tipo de refrigerante. Estos matraces se utilizarán en el caso de realizarse la mineralización con luz ultravioleta.

Lámpara ultravioleta. Se ha dispuesto de una Chromatolux 2 L.

Luz visible Procedía de una lámpara de filamento metálico ordinaria de 100 vatios.

8.2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE
ETHYL-FLUID.

8.2.1. - Ensayos a la temperatura y luz ambiente del laboratorio.

A muestras de unos 100 mgs. de ethyl-fluid se agregan unos 10 mls. de cloroformo para evitar pérdidas y a continuación unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en cloroformo. El conjunto se agita a mano durante un minuto reposando tiempos distintos. Sucedió que el líquido no se enturbió lo que indica que o no hubo ataque, o si lo hubo, la no precipitación del cloruro de plomo por haberse podido formar complejo con el exceso de ácido monocloroacético. A continuación se realizó una doble extracción acuosa con agua destilada caliente (80-90° C) y el extracto acuoso se trató con agua sulfhídrica. Los resultados se presentan en la Tabla LXXVI en la que se aprecia que para tiempos de reposo de dos horas se produce tenue precipitado que es abundante a las tres horas. Este excesivo tiempo necesario para obtener precipitado abundante de sulfuro de plomo probó el pequeño poder mineralizante de este reactivo y que la mineralización cuantitativa en estas condiciones, - si se produce -, necesitaría un tiempo de ataque excesivo y por tanto no práctico.

8. 2. 2. - Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz visible.

Los mismos ensayos del apartado anterior se han repetido - ahora colocando las muestras durante el tiempo de ataque bajo la -- luz de una lámpara de filamento metálico de 100 w. montada sobre - un flexo con pantalla de aluminio y evitando el excesivo calentamiento de las muestras. En la Tabla LXXVI se muestran los resultados y se aprecia que son semejantes a cuando se utiliza la luz difusa del laboratorio para tiempos iguales de ataque.

8. 2. 3. - Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz ultravioleta.

Se hicieron utilizando luz ultravioleta como presunto catalizador. El matraz en este caso fue de cuarzo transparente. El tratamiento de las muestras es el mismo de los casos anteriores, pero sometiendo el conjunto a la acción de la luz ultravioleta. De los resultados de la Tabla LXXVI se aprecia que los tiempos de aparición de precipitado y precipitado abundante son los mismos que en los dos casos anteriores.

Conclusiones. A la temperatura ambiente las luces difusa del laboratorio, visible y ultravioleta no catalizan la mineralización de - manera practica.

Resultados de los ensayos cualitativos como mineralizante de la solución de ácido monocloroacético al 30% C^m en CHCl₃ sobre ethyl-fluid. Muestras de unos 100 mgs. de ethyl-fluid se diluyen con unos 10 mls. de CHCl₃ y unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m en CHCl₃. El conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo tiempos distintos a la temperatura ambiente y luz que se indica ó se lleva a ebullición-reflujo. A continuación se realiza una extracción con agua destilada caliente (80-90°C) en el extracto acuoso se investiga el plomo con agua sulfhídrica.

Determinación.	Tiempo de ataque en minutos	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a la temperatura y luz ambientes.	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a la temperatura ambiente con luz visible.	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a la temperatura ambiente con luz ultravioleta.	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a ebullición-reflujo
1	1	negativo	negativo	negativo	ppdo. tenue
2	2	negativo	negativo	negativo	ppdo. abundante
3	15	negativo	negativo	negativo	
4	30	negativo	negativo	negativo	
5	60	coloración parda	coloración parda	color pardo	
6	90	suspensión negra	suspensión negra	suspensión negra	
7	120	ppdo. negro tenue	ppdo. negro tenue	ppdo. negro tenue	
8	150	ppdo. negro	ppdo. negro	ppdo. negro	
9	180	ppdo. negro abundante	ppdo. negro abundante	ppdo. negro abundante	

8.2.4. - Ensayos a la temperatura de ebullición

Estos ensayos (en iguales condiciones que en los tres casos anteriormente expuestos) se realizaron tratando las muestras con disolvente y reactivo a ebullición-reflujo; para lo cual al cuello esmerilado del matraz se colocó un refrigerante y se calentó a ebullición. En la Tabla LXXVI se presentan los resultados. En estas condiciones dos minutos de ebullición fueron suficientes para obtener abundante precipitado negro. Este hecho informó que estas condiciones de tratamiento es posible permitiesen conseguir mineralizaciones cuantitativas en tiempos prácticos.

8.3. - MINERALIZACION CUANTITATIVA CON ACIDO MONOCLO- ROACETICO.

Se comenzó por contrastar el ethyl-fluid por los Métodos 1 y 2 de las páginas 49 y 52 de este trabajo. En las Tablas LXXVII y LXXVIII se presentan los resultados. El valor medio conseguido mas probable fue del $40,62\%C_m^m$ de contenido en plomo:

Como en el caso de los otros dos ácidos clorados se ha tenido en cuenta al realizar las mineralizaciones cada uno de los factores - que influyen en la velocidad de mineralización: 1) Concentración reactivo mineralizante. 2) Temperatura a la que se lleva a cabo la mineralización y 3) Cuantía de la muestra de ethyl-fluid a mineralizar.

8.3.1. - Mineralización cuantitativa en caliente (temperatura de ebullición) del ethyl-fluid con solución de ácido monocloroacético en cloroformo.

Teniendo en cuenta los ensayos cualitativos anteriores únicamente se han realizado con este reactivo mineralizante ensayos cuantitativos a la temperatura de ebullición de la muestra con reactivo mineralizante (unos $62^{\circ}C$).

T A B L A LXXVII

Contraste de la riqueza en plomo del ethyl-fluid según el método -
A. S. T. M. que mineraliza con ácido clorhidrico concentrado y de-
termina el plomo gravimétricamente (148).

Determi- nación.	Mgs. de ethyl-fluid pesados	Mgs. de plomo encontrados	% de plomo	% medio de plomo en el ethyl-fluid
1	55.64	22.61	40.64	
2	60.91	24.73	40.60	
3	65.72	26.70	40.63	
4	69.87	28.37	40.60	
5	74.85	30.43	40.65	40.63
6	82.06	33.35	40.64	
7	85.00	34.54	40.64	
8	91.72	37.28	40.65	
9	95.39	38.77	40.64	
10	100.16	40.69	40.69	
11	110.78	44.99	40.61	

T A B L A LXXVIII
=====

Determinación del plomo en ethyl-fluid según el procedimiento de G. Escolar y P. Castro que mineraliza el plomotetraclilo con solución de cloro en CCl_4 , elimina el exceso de mineralizante con agua oxigenada y valora el plomo complexométricamente. (130).

Determi- nación.	Mgs. de ethyl-fluid pesados	% de plomo encontrado	% medio de plomo en el ethyl-fluid.
1	48.19	40.64	
2	51.27	40.59	
3	56.87	40.63	
4	59.48	40.59	
5	63.94	40.59	
6	66.74	40.64	40.61
7	75.36	40.60	
8	79.15	40.63	
9	86.22	40.59	
10	90.17	40.61	
11	99.55	40.62	

En estas condiciones de tratamiento de las muestras, se han obtenido tiempos mínimos de mineralización total del orden de los 20 minutos, lo que le convierte en el mineralizante mas lento de los estudiados en este trabajo.

En una primera serie de experiencias, muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid, por ser las mínimas utilizadas, se diluyeron con unos 10 mls. de cloroformo y se trataron con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 20 % C_v^m en cloroformo. Al matraz reactor de cuello esmerilado, se acopló un refrigerante y se calentó a ebullición. La mineralización cuantitativa resultó en cuarenta y cinco minutos de ebullición. En la Tabla LXXIX y parte A de la Gráfica XXIII se presentan los resultados.

Conclusiones. La Tabla LXXIX y parte A de la Gráfica XXIII muestran que aproximadamente a la temperatura de ebullición del cloroformo la mineralización es cuantitativa a los cuarenta y cinco minutos de ebullición para muestras de unos 45 mgs. con riqueza del 20 % C_v^m de ácido monocloroacético en cloroformo.

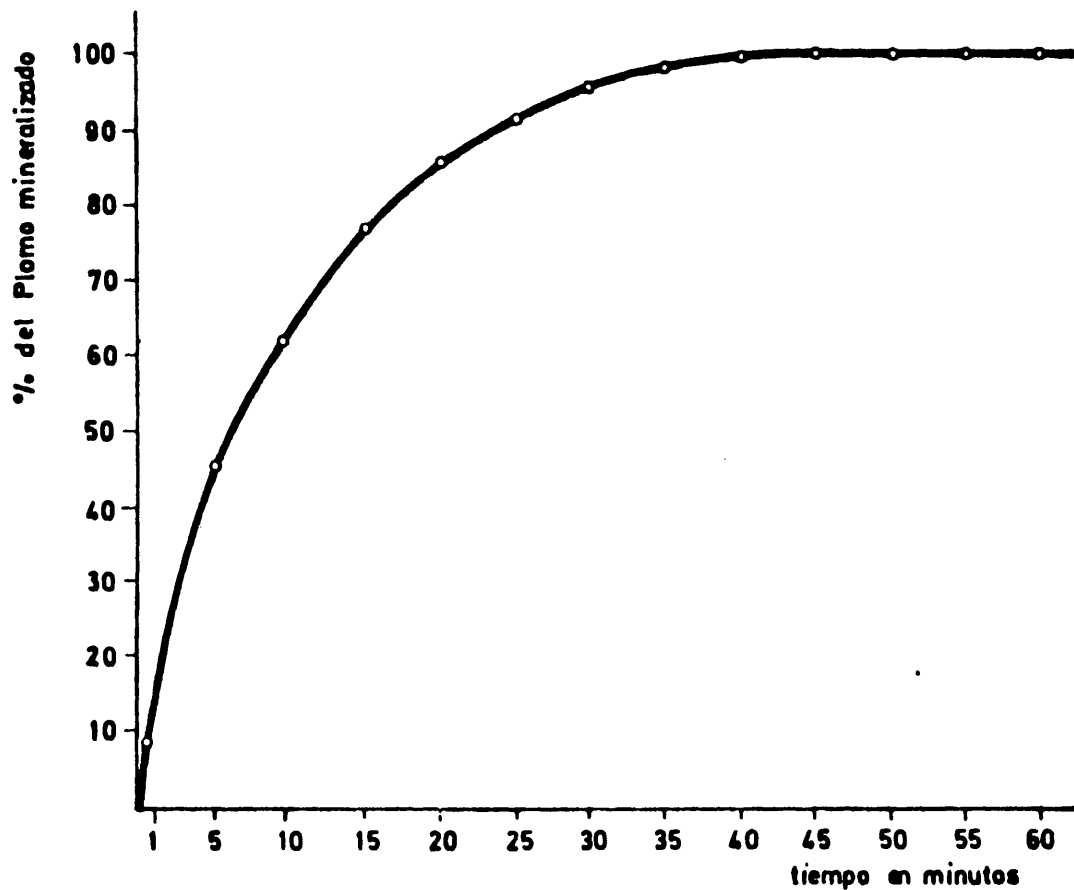
8. 3. 1. a. Efecto de la cuantía de muestra de ethyl-fluid en el tiempo de mineralización total.

Se ha operado con muestras de cuantía variable comprendida -

T A B L A LXXIX
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CHCl_3 y unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 20 % C_v^m en CHCl_3 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación.	Promedio del peso de las muestras de ethyl-fluid en mgs.	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado
1-5	44.7	1	9.2
6-10	45.2	5	48.7
11-15	45.6	10	63.1
16-20	44.1	15	77.6
21-25	46.7	20	85.7
26-30	47.0	25	90.7
31-35	46.4	30	96.2
36-40	47.9	35	97.5
41-45	43.8	40	99.5
46	45.71	45	100.12
47	46.20	45	100.07
48	44.13	45	99.93
49	45.21	45	99.93
50	44.77	60	99.90
51	44.69	60	100.10



GRAFICA XXIII, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de ebullición del cloroformo utilizando unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 20 % C_v^{m} en $CHCl_3$ como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de unos 45 mgs.

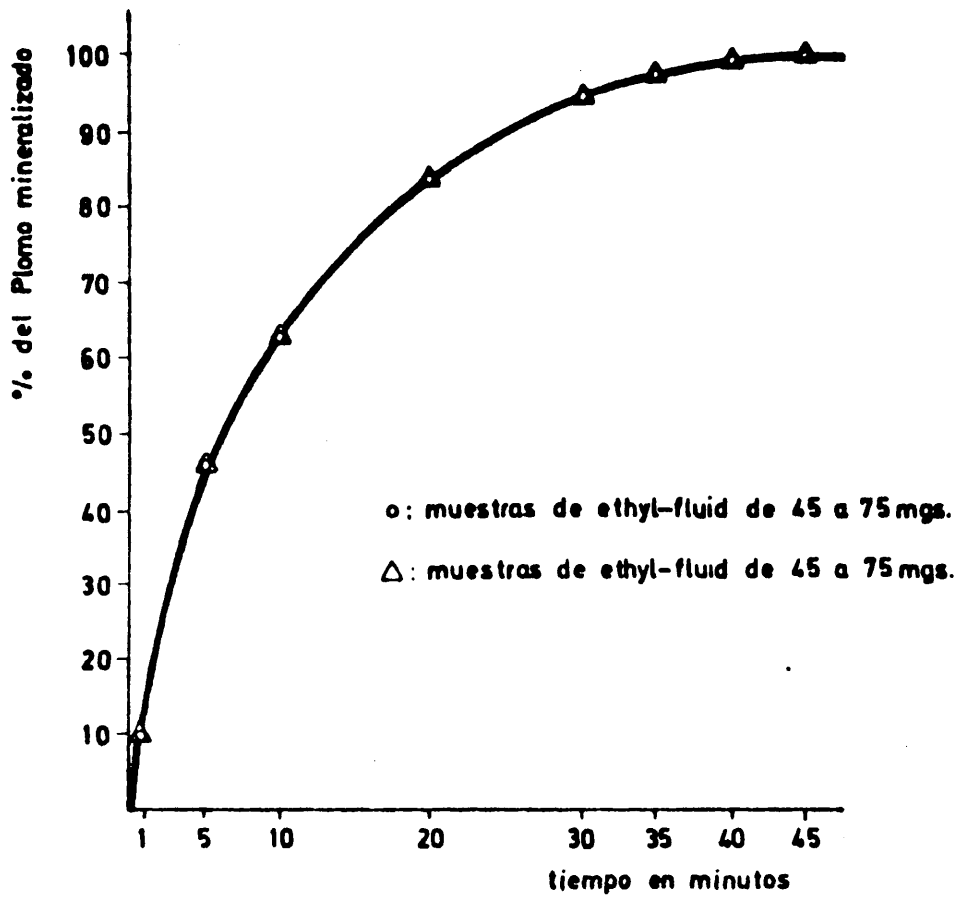
T A B L A LXXX
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid diluidas con unos 10 mls. de CHCl_3 y unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 20 % C_V^m en CHCl_3 durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determi- nación,	Minutos de ebulli- ción-reflujo.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	9.3	
6-10	1		9.1
11-15	5	48.7	
16-20	5		48.6
21-25	10	63.1	
26-30	10		63.0
31-35	20	85.6	
36-40	20		85.5
41-45	30	96.1	
46-50	30		96.2
51-55	35	97.6	
56-60	35		97.6
61-65	40	99.3	
66-70	40		99.2
71	45	99.93	

T A B L A LXXX (Continuación)

Determinación.	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
72	45	100.07	
73	45	100.10	
74	45		100.05
75	45		99.90
76	45		100.07



GRAFICA XXIII, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de ebullición del cloroformo utilizando unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 20 % C^m en $CHCl_3$ - como reactivo mineralizante.

entre unos 45 y 100 mgs. que se diluyen con unos 10 mls. de cloroformo y se tratan con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 20 % C_v^m en cloroformo. En la Tabla LXXX y parte B de la Gráfica XXIII se presentan los resultados apreciándose que la mineralización cuantitativa se produce con el mismo tiempo de ebullición independiente de la cuantía de la muestra. (45 a 100 mgs.).

Conclusiones. La Tabla LXXX y parte B de la Gráfica XXIII muestran que para los límites de muestra de ethyl-fluid propuestos, el tiempo mínimo de ebullición necesario para mineralizaciones totales es de cuarenta y cinco minutos con reactivo mineralizante al 20 % C_v^m en cloroformo.

8. 3. 1. b. Efecto factor concentración ácido monocloroacético en el tiempo de mineralización total.

Para estudiar la influencia de la concentración del reactivo mineralizante sobre los tiempos de mineralización cuantitativa se han realizado experiencias como las anteriores con concentraciones del 25 y 30 % C_v^m en ácido monocloroacético del reactivo mineralizante. (Esta última concentración es prácticamente la de saturación a la temperatura ambiente).

T A B L A LXXXI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CHCl_3 y unos 10 mls. de solución de
ácido monocloroacético al 25 % C_v^m en CHCl_3 durante tiempos distintos -
de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Minutos de ebulli- ción-reflujo.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	10.1	
6-10	1		10.0
11-15	5	49.6	
16-20	5		49.5
21-25	10	71.6	
26-30	10		71.6
31-35	20	93.4	
36-40	20		93.3
41-45	25	96.6	
46-50	25		96.4
51-55	30	98.7	
56-60	30		98.6
61	35	100.10	
62	35	100.07	
63	35	99.93	

T A B L A LXXXI (Continuación)

Determinación.	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
64	35		100.07
65	35		99.90
66	35		100.05
67	40	100.02	
68	40	99.90	
69	40		99.88
70	40		100.05

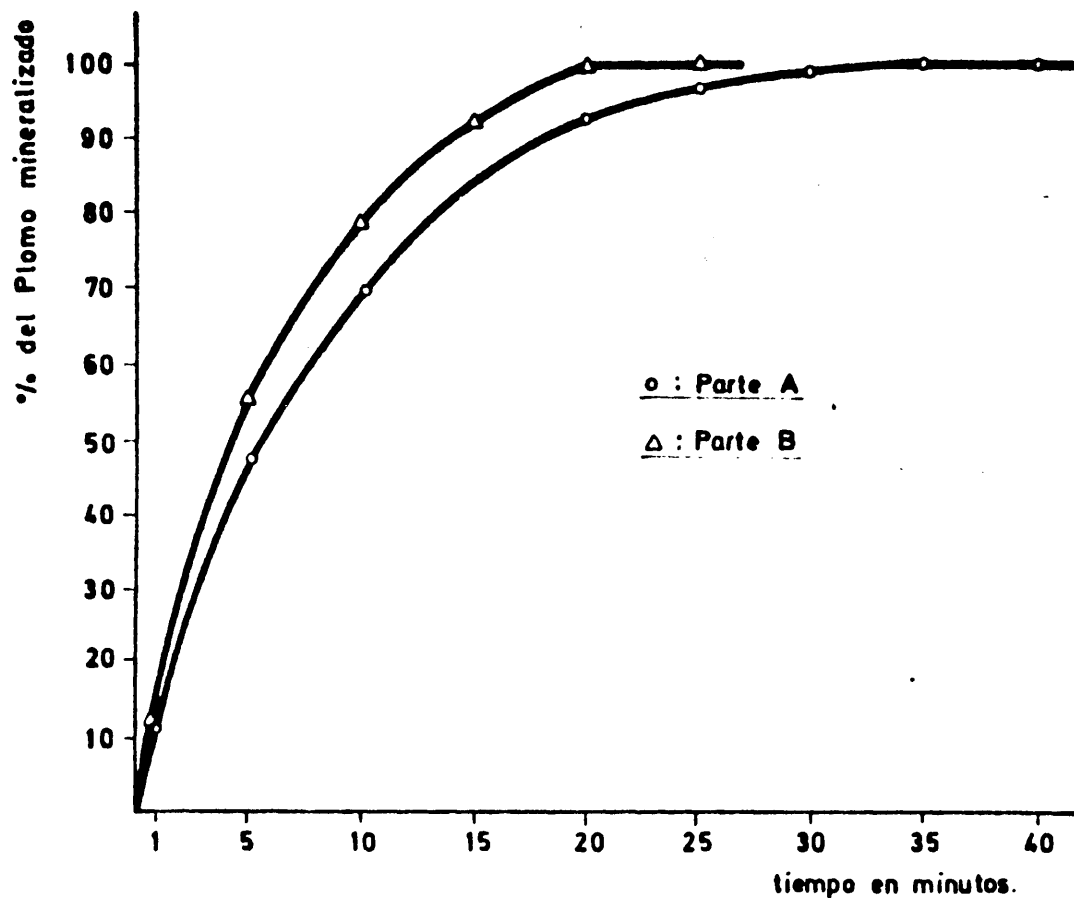
T A B L A LXXXII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de unos 45 a 100 mgs. de ethyl-
fluid diluidas con unos 10 mls. de CHCl_3 y unos 10 mls. de solución de
ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en CHCl_3 durante tiempos distintos
de ebullición-reflujo.

Determi- nación.	Minutos de ebulli- ción-reflujo.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo minera- lizado en muestras de cuantía compren- dida entre unos 75 a 100 mgs.
1-5	1	11.8	
6-10	1		11.7
11-15	5	55.7	
16-20	5		55.6
21-25	10	79.5	
26-30	10		79.5
31-35	15	92.6	
36-40	15		92.5
41	20	99.93	
42	20	99.93	
43	20	100.07	
44	20		100.07

T A B L A LXXXII (Continuación)

Determinación.	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 45 a 75 mgs.	% del plomo mineralizado en muestras de cuantía comprendida entre unos 75 a 100 mgs.
45	20		99.93
46	20		100.07
47	25	100.05	
48	25	99.98	
49	25		100.07
50	25		99.93



GRAFICA XXXIV. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid aproximadamente a la temperatura de -- ebullición del cloroformo utilizando unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético en CHCl_3 como reactivo mineralizante. Muestras de ethyl-fluid de 45 a 100 mgs.

Parte A. Solución al 25 % C_{v}^{m}
 Parte B. Solución al 30 % C_{v}^{m}

A concentración del 25 % del reactivo mineralizante, el tiempo de mineralización total resultó de treinta y cinco minutos, lo que supone una reducción de diez minutos respecto a la concentración del 20%. En la Tabla LXXXI y parte A de la Gráfica XXIV se presentan los resultados.

Al aumentar la concentración de ácido monocloroacético al 30% C_v^m la mineralización cuantitativa resultó a los veinte minutos de ebullición. En la Tabla LXXXII y parte B de la Gráfica XXIV se presentan los resultados.

Conclusiones. Las Tablas LXXX, LXXXI y LXXXII y sus Gráficas XXIII y XXIV indican que la concentración del ácido monocloroacético en cloroformo influye de manera notable acortando los tiempos de mineralización.

8.3.2. - Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en ethyl-fluid utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido monocloroacético en cloroformo a temperatura sensiblemente la de ebullición del cloroformo (unos 62º C).

Las investigaciones presentadas hasta aquí permiten proponer un nuevo método de mineralización utilizando como reactivo minerali-

zante solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en cloroformo. Este reactivo, no es tan rápido como las soluciones de halógeno en tetracloruro de carbono y los ácidos dicloroacéticos y tricloroacéticos en el mismo disolvente.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado previamente tarado se pesan de 45 a 100 mgs. de ethyl-fluid y se diluyen con unos 10 mls. de cloroformo. Se añaden rápidamente unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en cloroformo. Se adapta al matraz un refrigerante para ebullición-reflujo y se hierve durante 25 minutos. Se retira el matraz y se añaden unos 150 mls. de agua destilada. Después se calienta hasta evaporación total de la fase no polar volátil. Se añaden 25,0 ó 50,0 mls. de AEDT 0,02 N. (la cantidad de AEDT a añadir dependerá de la cantidad de muestra tomada), 10 mls. de solución reguladora de pH = 10, — ó unos mls. de solución de NaOH aproximadamente al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado, y unos 3 mls. de solución reguladora — , indicador negro de eriocromo T y se valora por retorno con solución patrón de Zn^{2+} 0,02000 N. hasta primer viraje (azul a rojo vino).

En la Tabla LXXXIII se presenta los resultados. La precisión que se logra es buena respecto al método A. S. T. M. y del orden del 0,10 % de desviación média.

Este procedimiento permite realizar la determinación del plomotetraetilo en ethyl-fluid en un tiempo total de analisis de 28-30 minutos para una determinación aislada, por lo que si bien no compite en rapidez con las técnicas fisico-quimicas mas rápidas, las aventaja en sencillez y simplicidad de aparatos necesarios para su realización.

Las observaciones consignadas en las páginas 88 y 89 de este trabajo respecto al ácido tricloroacético son así mismo válidas para el ácido monocloroacético.

T. A. B. L. A. LINDVALL
 =====

Resultados obtenidos al tratar muestras de plomo en el etil-fluido (45 a 100 mgrs.) diluidas con unos 10 mgrs. de CHCl_3 y unos 10 mgrs. de solución de CaCl_2 en alcohol etílico al 20 % C° durante un minuto menos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A. S. T. M. gravimétrico (146).

Determinación.	Cantidad en mgrs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	% de plomo encontrado mineralizado con sol. ac. metano-permanganico.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto a. S. T. M.	Desviación media.
1	45 a 50	40.64				
2	45 a 50		40.60	- 0.04	0.10	
3	50 a 55	40.65				
4	50 a 55		40.62	- 0.03	0.07	
5	55 a 60	40.60				
6	55 a 60		40.61	+ 0.01	0.02	
7	60 a 65	40.61				0.06
8	60 a 65		40.64	+ 0.03	0.07	
9	65 a 70	40.63				
10	45 a 70		40.59	- 0.04	0.10	

T A B L A LXXXIII (Continuación)

Determinación.	Cuánta en mgs. de las muestras de ethyl-fluid.	% de plomo encontrado por el método A. S. T. M.	% de plomo encontrado mineralizando con sol. ac. m. nocloroacético.	Diferencia en % de plomo.	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
11	70 a 75	40.61				
12	70 a 75		40.62	+ 0.01	0.02	
13	75 a 80	40.60				
14	75 a 80		40.62	+ 0.02	0.05	
15	80 a 85	40.65				
16	80 a 85		40.61	- 0.04	0.10	
17	85 a 90	40.61				
18	85 a 90		40.66	+ 0.05	0.12	
19	90 a 95	40.64				
20	90 a 95		40.60	- 0.04	0.10	
21	95 a 100	40.59				
22	95 a 100		40.62	+ 0.03	0.07	
23	100 a 105	40.62				
24	100 a 105		40.66	+ 0.04	0.10	

9. - ESTUDIO DEL ACIDO MONOCLOROACETICO
COMO NUEVO MINERALIZANTE DEL PLO-
MOTETRAETILO EN GASOLINA BLANCA --
CAMPSA PLOMADA POR NOSOTROS CON -
ETHYL-FLUID. GENERALIZACION A LOS
DIFERENTES TIPOS DE GASOLINAS COMER-
CIALES PLOMADAS CAMPSA.

Los resultados expuestos en el apartado 8 prueban que el ácido monocloroacético en solución de cloroformo es un agente eficaz para la mineralización del plomotetraetilo en el ethyl-fluid, habiéndose detallado un procedimiento operativo para con dicho reactivo obtener resultados prácticos. Esta premisa se ha considerado como primer paso para la utilización del citado reactivo en gasolinas comerciales plomadas.

Como se expone mas adelante la solución en cloroformo de ácido monocloroacético ha resultado ser un reactivo eficaz para la mineralización del plomo en gasolinas comerciales plomadas. Se ha obtenido mineralizaciones cuantitativas en un tiempo aceptable, en unas condiciones de trabajo cómodas y sin presentarse en ningún --

caso procesos de resinificación que tanto perturban con otros mineralizantes convencionales.

Los tipos de gasolinas sobre los que se ha ensayado este nuevo reactivo mineralizante han sido gasolina blanca CAMPSA - plomada aquí a distintas concentraciones de plomo, y los diversos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

9.1. - PRODUCTOS QUIMICOS Y MATERIAL

Los reactivos utilizados en el presente trabajo cumplen las normas de la Amer. Chem. Soc. excepto el ethyl-fluid de origen la Ethyl-Fluid Corp. (N. Y.) y las gasolinas todas de origen CAMPSA.

El material volumétrico ha sido de contraste, habiéndose tenido en cuenta éste en las mediciones realizadas.

Las pesadas se han hecho con una balanza monoplato Sartorius de imprecisión $\pm 0,00001$ grs.

Las valoraciones del plomo se han hecho complexométricamente con AEDT en solución 0,02 N.

Solución de AEDT 0,02 N. Esta solución se preparó por dilución de otra aproximadamente 0,2 N. obtenida disolviendo unos 30 grs. de ácido etilendiamintetracético en solución de hidróxido sódico en cantidad suficiente para formar la sal disódica y posterior dilución a 1 litro con agua destilada.

La solución aproximadamente 0,2 N. se contrastó con una solución tipo de iones cinc. 0,2000 N.

Solución de sulfato de cinc 0,2 N. Esta se obtuvo disolviendo 6,537 grs. de cinc metal del 99,99 % totalmente brillante en un pequeño exceso de ácido sulfúrico diluido en agua. Una vez que la solución tuvo la temperatura de contraste (20°C) se diluyó con agua destilada hasta un litro obteniéndose así la solución patrón de iones cinc 0,2 N. con factor sensiblemente la unidad.

Contrastada la solución de la sal disódica del ácido etilendiamintetracético resultó con un factor de 0,9980.

Solución amortiguadora de pH = 10 Se consiguió disolviendo en 570 ml. de solución acuosa de amoníaco (24° Baumé) 67,5 grs. de cloruro amónico. Una vez atemperada la solución se llevó por dilución con agua destilada hasta 1 litro.

Indicador negro de eriocromo T. Es una mezcla homogénea de eriocromo T y cloruro sódico en polvo, en la proporción de 1 a 100.

Solución de ácido monocloroacético aproximadamente al 30 % C_v^m en cloroformo. Se preparó por pesada y medidas volumétricas.

Otros reactivos

Cloroformo, solución al 30 % C_m^m de hidróxido sódico --

clorhidrato de hidroxilamina y solución acuosa de trietanólamina al 20 % C_V^V .

Material de Laboratorio otro que el volumétrico

Las pesadas de las muestras se realizaron en pequeños erlenmeyers de 100 mls. Pyrex con tapón esmerilado. Sobre estos matraces se acopló también con cierre esmerilado refrigerantes rectos para el tratamiento de las muestras cuando la mineralización se realiza a la temperatura de ebullición-reflujo.

Termostato de circulación.

Embudos de decantación de 100 y 500 mls. para las extracciones.

Peras de plástico para tomas con pipeta.

Matraces de cuarzo. Se han utilizado transparentes con tapón esmerilado de la misma capacidad que los de vidrio, a los que también se podía acoplar el mismo tipo de refrigerante. Estos matraces se utilizarán en el caso de realizarse la mineralización con luz ultravioleta.

Lámpara ultravioleta. Se ha dispuesto de una Chromatolux

2 L.

Luz visible. Procedía de una lámpara de filamento metálico ordinaria de 100 watos.

9.2. - ENSAYOS CUALITATIVOS DEL MINERALIZANTE SOBRE GASOLINA BLANCA CAMPSA PLOMADA EN ESTOS LABORATORIOS.

9.2.1. - Ensayos a la temperatura y luz ambientes del laboratorio.

Se realizaron sobre muestras de 25 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada aquí con ethyl-fluid como se indica en la página 101 de este trabajo.

El contenido en plomo de la gasolina ensayada es aproximadamente de unos 7 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Se eligió este valor por las mismas razones que se expuso en el caso de los ensayos cualitativos del ácido tricloroacético sobre gasolinas.

Las muestras se trataron con unos 10 mls. de reactivo mineralizante al 30 % C_v^m , el conjunto se agitó a mano durante un minuto y se dejó en reposo tiempos variables. Se realizó a continuación una doble extracción con agua destilada caliente (80-90°C) y en el extracto acuoso se investigó el plomo con agua sulfhídrica. En la Tabla LXXXIV se presentan los resultados. El tiempo de reposo mínimo para que se produzca un abundante precipitado de sulfuro de plomo fué de unas -

cinco horas lo que confirmó la mineralización del plomo y por lo excesivo del tiempo el pequeño poder mineralizante de este reactivo. El hecho de no producirse enturbiamiento de las muestras indica la no formación de resinas insolubles que tanto perturban con casi todos los demás mineralizantes.

9.2.2. - Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz visible.

Los mismos ensayos del apartado anterior se han repetido - ahora colocando el conjunto gasolina-reactivo mineralizante durante el tiempo de ataque bajo la luz de una lámpara de filamento metálico de 100 w. montada sobre un flexo con pantalla de aluminio y evitando el excesivo calentamiento de las muestras. En la Tabla LXXXIV se muestran los resultados y se aprecia que son semejantes a cuando se utiliza la luz difusa del laboratorio para tiempos iguales de ataque. El hecho de no producirse enturbiamiento de las muestras indica la no formación de resinas insolubles que tanto perturban con casi todos los demás mineralizantes.

9.2.3. - Ensayos a la temperatura ambiente utilizando luz ultravioleta

Se hicieron utilizando luz ultravioleta como presunto catalizador. El matraz en este caso fue de cuarzo transparente. El tratamiento

=====

Resultados de los ensayos cualitativos de las soluciones de ácido monocloroacético al 30 % C^m en CHCl₃ sobre gasolina blanca CAMPSA plomada en este Laboratorio que contiene unos 7 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Muestras de unos 25 mls. se tratan con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m en CHCl₃, el conjunto se agita durante un minuto dejándose en reposo distintos a la temperatura ambiente y luz que se indica ó se lleva a ebullición-reflujo. A continuación se realiza una extracción con agua -- destilada caliente (80-90° C) y en el extracto acuoso se investiga el plomo con agua sulfúrica.

Determinación.	Tiempo de ataque en minutos.	Resultados del ensayo	Resultados del ensayo	Resultados del ensayo
1	1	cuantitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a la temperatura y luz ambiente.	cuantitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a la temperatura ambiente con luz visible.	Resultados del ensayo cualitativo a los 10 minutos cuando el ataque se realiza a la temperatura ambiente - con luz ultravioleta.
2	5	negativo	negativo	negativo
3	10	negativo	negativo	negativo
4	30	negativo	negativo	negativo
5	60	negativo	negativo	negativo
6	120	color pardo	color pardo	color pardo
7	180	suspensión negra	suspensión negra	suspensión negra
8	240	ppdo. negro	ppdo. negro	ppdo. negro
9	300	ppdo. negro abundante	ppdo. negro abundante	ppdo. negro abundante

de las muestras es el mismo de los casos anteriores pero sometiendo el conjunto a la acción de la luz ultravioleta. De los resultados de la Tabla LXXXIV se aprecia que el tiempo para que se produzca precipitado abundante es el mismo que en los dos casos anteriores. El hecho de no producirse enturbiamiento de las muestras indica la no formación de resinas insolubles que tanto perturban con casi todos los demás mineralizantes.

Conclusiones. A la temperatura ambiente, las luces difusa del laboratorio, visible y ultravioleta no catalizan la mineralización de manera práctica.

9.2.4. - Ensayos a la temperatura de ebullición

Estos ensayos (en iguales condiciones que en los tres casos anteriormente expuestos) se realizaron tratando el conjunto gasolina-solución reactivo mineralizante a ebullición reflujo, para lo cual al cuello esmerilado del matraz se colocó un refrigerante y se calentó a ebullición. En la Tabla LXXXIV se presentan los resultados. En estas condiciones diez minutos de ebullición fueron suficientes para obtener abundante precipitado de sulfuro de plomo. Este hecho informó que estas condiciones de tratamiento es posible permitiesen conseguir mi-

neralizaciones cuantitativas en tiempos prácticos. El hecho de no producirse enturbiamiento de las muestras indica la no formación de resinas insolubles que tanto perturban con casi todos los demás mineralizantes.

9. 3. - MINERALIZACION CUANTITATIVA EN CALIENTE (TEMPERATURA DE EBULLICION) DE LA GASOLINA CON SOLUCION DE ACIDO MONOCLOROACETICO EN CLOROFORMO.

El factor considerado ha sido la concentración en plomo de la gasolina.

9. 3. 1. - Efecto de la concentración en plomo de la gasolina.

Se han hecho experiencias con gasolina blanca CAMPSA plomada en este Laboratorio con contenidos en plomo del orden de los normales en gasolinas comerciales poco plomadas, medianamente plomadas y muy plomadas respecto a los límites CAMPSA.

Gasolinas poco plomadas

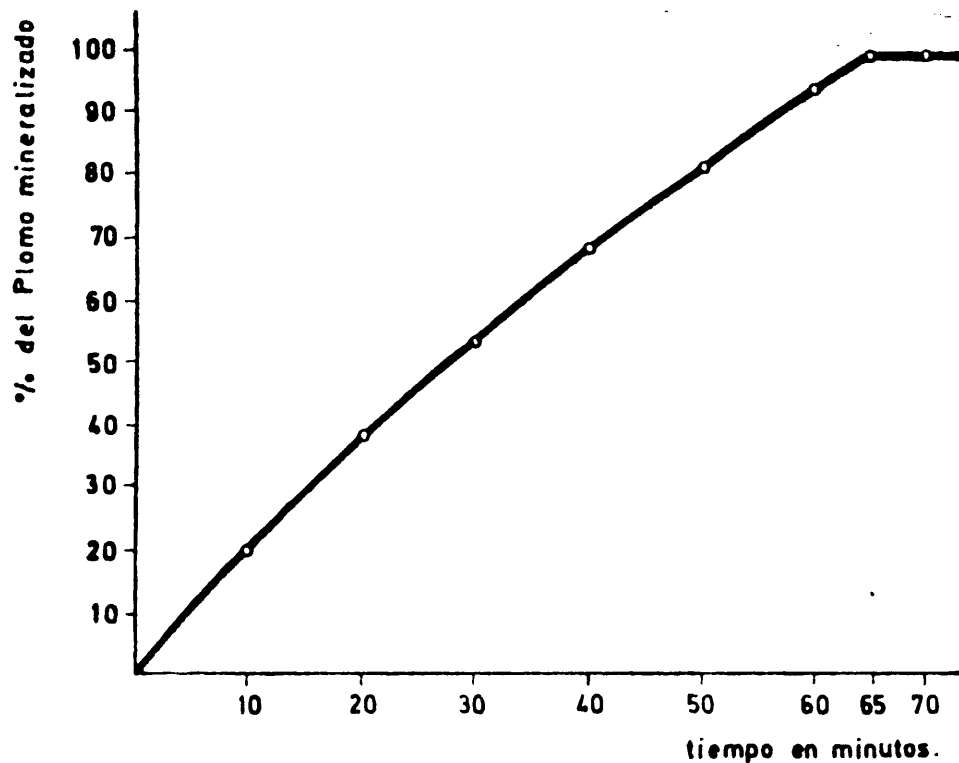
Una primera serie de experiencias se hizo utilizando gasolina plomada aquí, a partir de gasolina blanca CAMPSA a la que se añadió ethyl-fluid hasta conseguir un contenido en plomo de 0,832 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Muestras de 50,0 mls. se trataron con unos 10 mls. de solución de reactivo mineralizante ácido monocloroacético al 30 % C_V^m en cloroformo. El conjunto se calentó a ebullición-reflujo. El aspecto del conjunto después del tratamiento de las mues-

T A B L A LXXXV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 50,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N. O. plomada en este Laboratorio que contiene 0,832 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en $CHCl_3$ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	10	19.2
6-10	20	38.3
11-15	30	53.1
16-20	40	68.4
21-25	50	82.3
26-30	60	95.4
31	65	99.76
32	65	100.00
33	65	100.00
34	65	100.24
35	70	100.24
36	70	100.00
37	70	100.00
38	70	99.76



GRAFICA XXV, Parte A. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N. O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 0.832 mgs. de Pb en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina ~ 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C_V^m en $CHCl_3$. Muestras de gasolina de 50.0 mls.

tras, resultó de color verdoso oscuro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo, y por completo transparente. lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La mineralización cuantitativa resultó en sesenta y cinco minutos, lo que confirma que también en las gasolinas el ácido monocloroacético tiene menor poder mineralizante que los otros dos derivados clorados. En la Tabla LXXXV y parte A de la Gráfica XXV se presentan los resultados.

Gasolinas medianamente plomadas

Una segunda serie de experiencias se han hecho con gasolina blanca CAMPSA plomada aquí, que contenía 6.04 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina. Se operó igual que en el caso anterior, pero --- ahora sobre 25,0 mls. de muestra. El aspecto del conjunto después del tratamiento de las muestras, resultó también como en el caso anterior. La mineralización total se produjo a los sesenta minutos de ebullición. La Tabla LXXXVI y parte B de la Gráfica XXV muestran los resultados obtenidos.

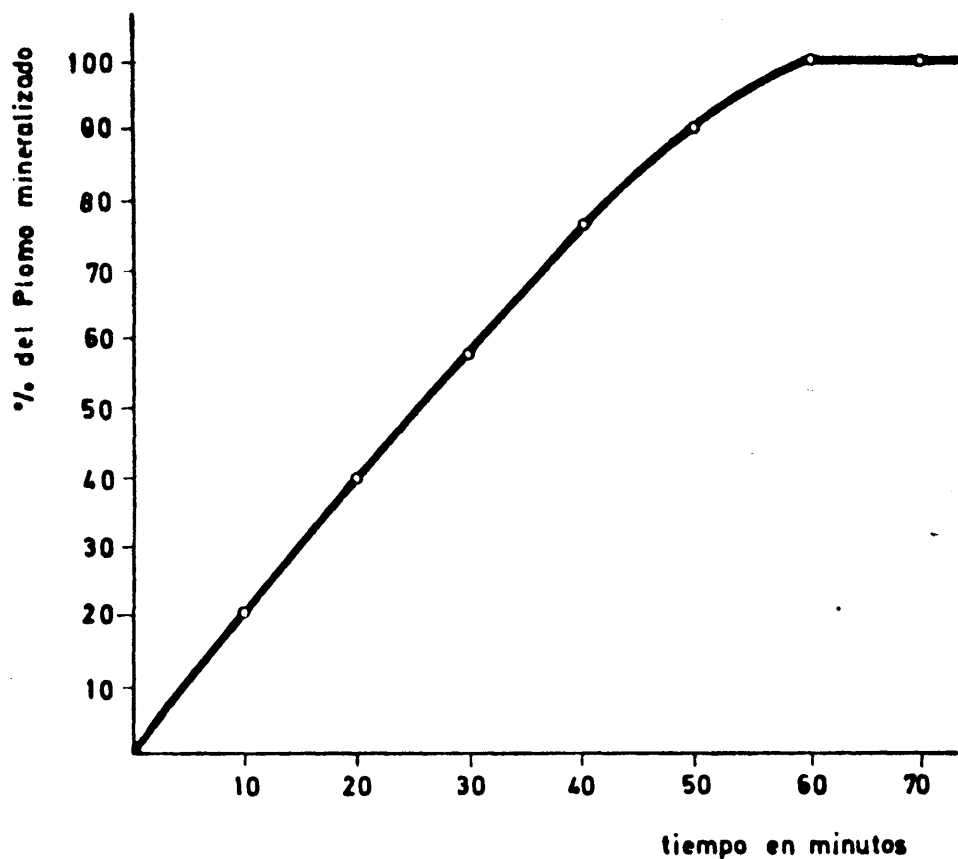
Gasolinas muy plomadas

También se han realizado experiencias con gasolina blanca --

T A B L A LXXXVI
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 6,04 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m en CHCl₃ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	10	21.8
6-10	20	39.7
11-15	30	59.8
16-20	40	77.3
21-25	50	92.2
26	60	99.93
27	60	100.13
28	60	100.07
29	60	99.93
30	70	100.07
31	70	99.87

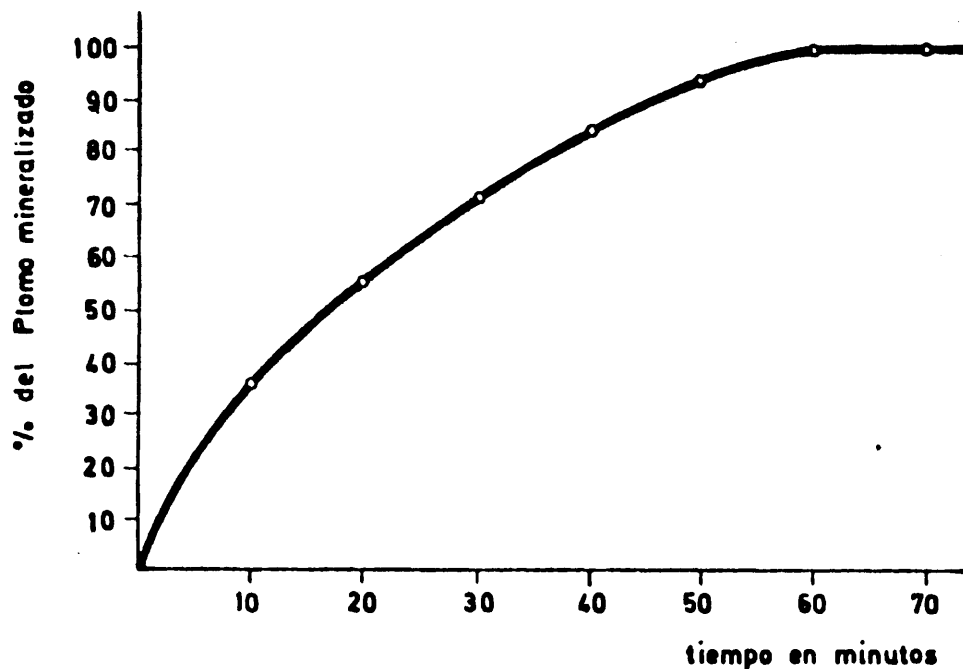


GRAFICA XXV, Parte B. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 6.04 mgs. de Pb en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m_v en $CHCl_3$. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A LXXXVII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina blanca CAMPSA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 13,19 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C_m^m en $CHCl_3$ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	% del plomo encontrado.
1-5	10	36.1
6-10	20	55.9
11-15	30	72.1
16-20	40	85.2
21-25	50	93.6
26	60	100.08
27	60	99.96
28	60	100.11
29	60	99.92
30	70	99.89
31	70	100.08



GRAFICA XXV, Parte C. Gráfica de la mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca 65 N.O. CAMPSA -- plomada en este Laboratorio con ethyl-fluid hasta 13.19 mgs. de Pb en 10 mls. de gasolina a la temperatura de ebullición - del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en $CHCl_3$. Muestras de gasolina de -- 20.0 mls.

CÁMPSA plomada aquí, con contenidos en plomo del orden de los máximos que contienen las gasolinas comerciales más plomadas CAMPSA. La riqueza en plomo en estas muestras fué de 13,19 mgs. de plomo - en 10 mls. de gasolina. Se operó igual que en los casos anteriores, pero aquí sobre 20,0 mls. de muestra según el criterio para la elección del número de mls. de muestra ya expuesto (página 105). El aspecto del conjunto después del tratamiento de las muestras, resultó como en los dos casos anteriores. La mineralización cuantitativa se produjo a los sesenta minutos de ebullición. En la Tabla LXXXVII y parte C de la Gráfica XXV se presentan los resultados obtenidos.

Conclusiones. Las Tablas LXXXV, LXXXVI y LXXXVII y la Gráfica XXV prueban que con ácido monocloroacético al 30 % C_m en cloroformo se necesitan sesenta y cinco minutos de ebullición para conseguir mineralizaciones totales en gasolinas. Este mismo reactivo precisa sólo veinte minutos de ebullición en el caso de ethyl-fluid por lo que la presencia o ausencia de gasolina, si influye en los tiempos de mineralización total de la muestra. Así mismo se aprecia de las mismas Tablas y Gráfica, que para contenidos bajos de plomo tetraetilo en gasolina son necesarios cinco minutos más de ebullición que para contenidos medios o altos.

De las investigaciones anteriores es posible establecer un nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en gasolinas blancas plomadas aquí, a la temperatura de ebullición, -- utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido monocloroacético en cloroformo.

9.3.2. - Nuevo procedimiento de mineralización del plomotetraetilo en gasolina blanca CAMPSA plomada en estos Laboratorios, a la temperatura de ebullición utilizando como reactivo mineralizante solución de ácido monocloroacético en cloroformo.

Este método es el resultado de las investigaciones que preceden y se ha extendido su aplicación con éxito a los distintos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de vidrio con tapón esmerilado se ponen a 15°C. 20,0, 25,0 ó 50,0 mls. de gasolina según su contenido en plomo. Se añaden unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m_v en cloroformo y al matraz se le adapta un refri

gerante para ebullición a reflujo. Se hierve durante 65-70 minutos. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resulta de color verdoso oscuro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente, lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. Después se hace una doble extracción acuosa cada vez con 75 mls. de agua destilada caliente (80-90°C). Al conjunto de los extractos acuosos se añaden 5,0, 10,0 ó 25,0 mls. de AEDT 0,02 N. (la cantidad de AEDT depende de la cantidad de plomo en la muestra), solución de hidróxido sódico al 30 % C_m^m para dejar el medio adecuado, unos 3 mls. de solución tampón de pH = 10, indicador negro de eriocromo T. y el conjunto se valora por retroceso con solución patrón de Zn^{2+} 0,02000 N. hasta primer viraje (azul a rojo - vino).

Con este procedimiento de mineralización del plomo en gasolinas es posible realizar una determinación aislada en un tiempo total de análisis de unos 75 minutos, por lo que si bien no compite en rapidez con las técnicas fisico-químicas más rápidas resulta evidente, la sencillez y simplicidad de manipulación. En la Tabla LXXXVIII se presentan los resultados. La desviación media respecto al método -

T A B L A LXXXVIII
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina blanca CAMPESA 65 N.O. plomada en este Laboratorio que contiene 7,55 mgs. de plomo en 10 mls. de gasolina con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m_v en $CHCl_3$ durante 65-70 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los -- obtenidos por el método A.S. T. M. gravimétrico (148).

Determi- nación.	Mgs. de plomo A.S. T. M. /25 mls. de gasolina.	Mgs. de plomo encon- trados/25 mls. gaso- lina mineralizando -- con sol. de ác. mono- cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto A.S. T. M.	Desviación media
1	18.85				
2	18.86	18.86	+ 0.01	0.05	
3	18.89				
4	18.87	18.87	- 0.02	0.11	
5	18.86				
6	18.88	18.88	+ 0.02	0.11	
7	18.89				
8	18.86	18.86	- 0.03	0.16	
9	18.86				
10	18.85	18.85	- 0.01	0.05	

T A B L A LXXXVIII (Continuación)

Determinación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. / 25 mls. de gasolina.	Mgs. de plomo encontrados / 25 mls. gasolina mineralizando con sol. de ácido monoacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto A. S. T. M.	Desviación media
11	18.89				
12		18.88	- 0.01	0.05	0.09
13	18.86				
14		18.88	+ 0.02	0.11	
15	18.88				
16		18.87	- 0.01	0.05	
17	18.86				
18		18.89	+ 0.03	0.16	
19	18.87				
20		18.88	+ 0.01	0.05	
21	18.89				
22		18.87	- 0.02	0.11	
23	18.89				
24		18.90	+ 0.01	0.05	

A. S. T. M. gravimétrico es tolerable y del orden del 0, 10 %.

Las ventajas de este procedimiento han hecho posible lo extendamos a los diversos tipos de gasolinas plomadas comerciales CAMPSA.

9. 3. 2. a. - Generalización del procedimiento descrito a los diversos tipos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

El procedimiento anterior se ha aplicado al caso de las distintas clases de gasolinas comerciales CAMPSA : Tipos Auto 85 y 96 -- N. O. y Tipos Aviación 100 L y 115/145. No ha sido necesaria ninguna modificación en el método por lo que puede considerarse de aplicación general.

Gasolina Tipo Auto 85 N. O.

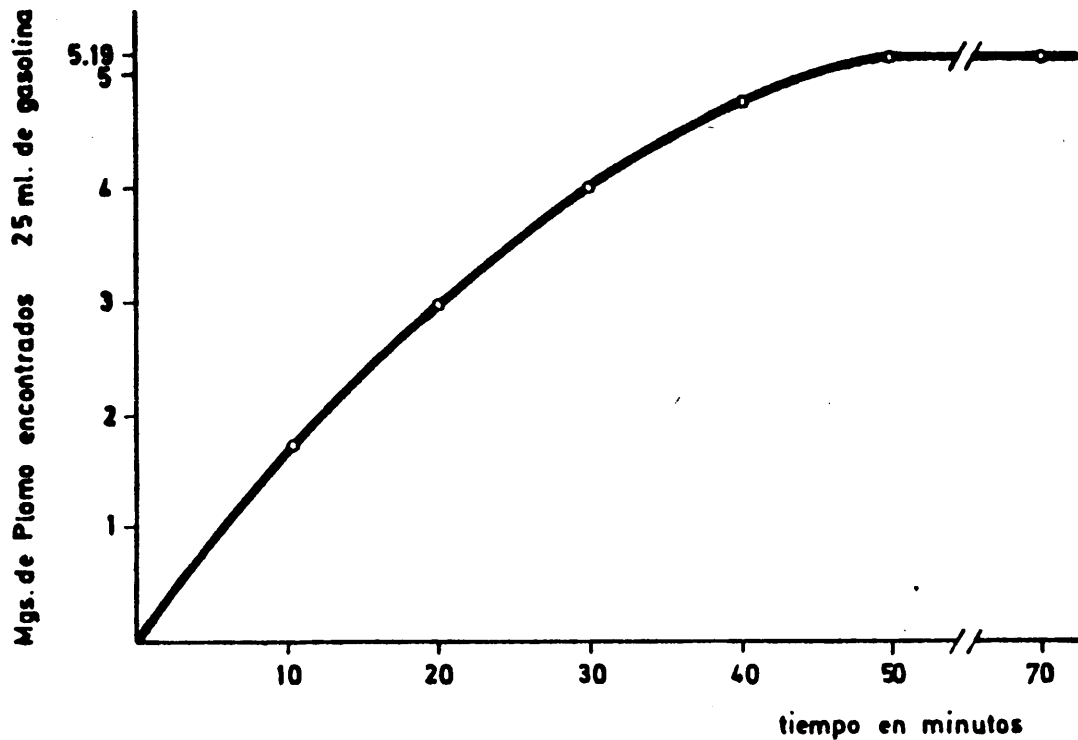
Muestras de 25,0 mls. se trataron a ebullición con unos 10 - mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C_V^m en cloroformo. El aspecto de conjunto resultó de color marrón claro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo -- trasparente, lo que indica la no formación de resinas insolubles que -- pueden ocluir cantidades apreciables de plomo. La Tabla LXXXIX --

T A B L A LXXXIX

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 85 N. O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % $\frac{C^m}{V}$ en $CHCl_3$ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados.
1-5	10	1.83
6-10	20	3.00
11-15	30	4.10
16-20	40	4.87
21	50	5.18
22	50	5.18
23	50	5.19
24	50	5.20
25	70	5.19
26	70	5.20



GRAFICA XXVI. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Auto 85 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C_V^{in} en $CHCl_3$. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A X C

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 85 N. O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % Cu y $CHCl_3$ durante 65-70 minutos de ebullición-reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 25 mls. de gasolina	Valor medio en mgs. de plomo	Desviaciones de la media en mgs. de plomo.	Dn, mgs. de Pb/ 5.19 mgs. en 25 mls. de gasolina
1	5.18		- 0.01	
2	5.19		0.00	
3	5.20		+ 0.01	
4	5.18		- 0.01	
5	5.20		+ 0.01	
6	5.18	5.19	- 0.01	0.007
7	5.19		0.00	
8	5.19		0.00	
9	5.20		+ 0.01	
10	5.18		- 0.01	
11	5.20		+ 0.01	
12	5.19		0.00	

muestra los resultados, con ellos se ha construido la Gráfica número XXVI apreciándose que la mineralización cuantitativa resulta a los cincuenta minutos de ebullición. En la Tabla XC se presentan -- las desviaciones de la media de los resultados obtenidos y la desviación normal que es del orden de 0,007 mgs. de plomo/5, 19 mgs. de plomo en 25 mls. de gasolina.

Gasolina Tipo Auto 96 N.O.

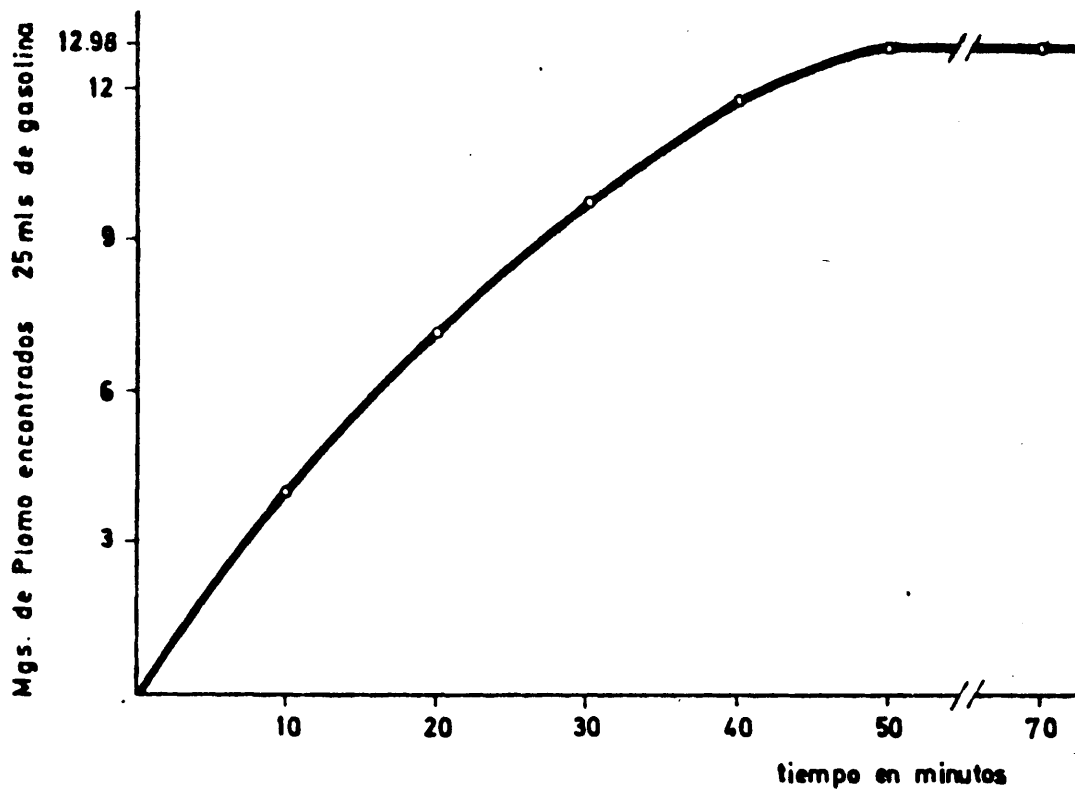
Las muestras de 25,0 mls. se trataron siguiendo el procedimiento ya expuesto para el tipo de gasolina anterior. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra resultó de color azul claro seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. La Tabla XCI resumen los resultados obtenidos a los distintos tiempos de ebullición-reflujo. La Gráfica XXVII se construye con los valores de la Tabla anterior, y en ella se aprecia que la mineralización total se produce a los cincuenta minutos de ebullición. En la Tabla XCII se comparan los valores obtenidos según este procedimiento con los que se obtuvieron operando según el método A. S. T. M. descrito brevemente en la página 49 de este trabajo. La discrepancia por cien entre ambos

T A B L A XCI

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m_v en CHCl₃ durante tiempos distintos de ebullición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados.
1-5	10	4.31
6-10	20	7.39
11-15	30	9.94
16-20	40	11.95
21	50	12.98
22	50	12.97
23	50	12.99
24	50	13.00
25	70	12.97
26	70	12.97



GRAFICA XXVII . Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m_v en $CHCl_3$. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A XCII

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Auto 96 N.O. CAMPSA con unos 10 ml de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m en $CHCl_3$ durante 65-70 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A. S. T. M. gravimétrico (148).

Determinación.	Mgs. de plomo A. S. T. M. / 25 ml. gasolina .	Mgs. de plomo encontrado / 25 mls. gasolina mineralizado con sol. de ác. mono cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desv m
1	12.99				
2		13.00	+ 0.01	0.08	
3	19.98				
4		12.97	- 0.01	0.08	
5	12.99				
6		12.99	0.00	0.00	
7	12.97				
8		12.99	+ 0.02	0.15	
9	12.97				
10		12.98	+ 0.01	0.08	
11	13.00				0

T A B L A XCII (Continuación)

Determinación.	Mgs. de plomo A.S.T.M./25 ml. gasolina,	Mgs. de plomo encontrado/25 mls. gasolina mineralizado con sol. de ác. mono cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Des
12		12.98	- 0.02	0.15	n
13	12.99				
14		12.98	- 0.01	0.08	
15	12.98				
16		12.97	- 0.01	0.08	
17	12.97				
18		12.99	+ 0.02	0.15	
19	12.97				
20		12.98	+ 0.01	0.08	
21	12.97				
22		12.97	0.00	0.00	
23	13.00				
24		12.99	- 0.01	0.08	

métodos es tolerable y del orden del 0, 10.

Gasolina Tipo Aviación 100 L.

Las muestras mineralizadas fueron de 25,0 mls. y la mineralización cuantitativa resultó a los cincuenta minutos de ebullición. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra, resultó de color rojo fuerte seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo, y por completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla XCIII y Gráfica XXVIII se presentan los resultados. La -- Tabla XCIV compara los valores obtenidos según este procedimiento y los que se obtienen operando según el método A. S. T. M. (148) descrito resumidamente en la página 49 de este trabajo. La discrepancia por cien tre ambos métodos es tolerable y del 0, 10.

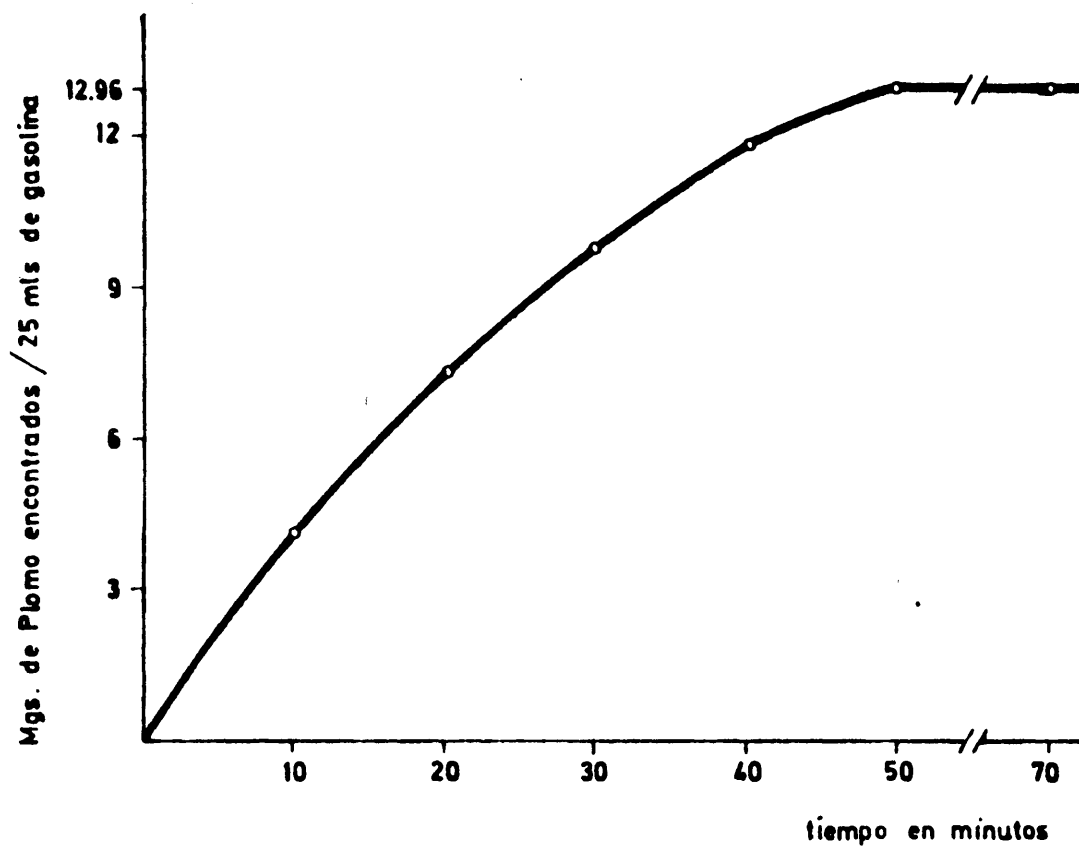
Gasolina Tipo Aviación 115/145

En este tipo de gasolinas las muestras mineralizadas fueron de 20,0 mls., y se trataron como en los casos anteriores. La mineralización total resultó en cincuenta y cinco minutos. El aspecto del conjunto después del tratamiento de la muestra, resultó de color malva claro - seguramente debido a la reacción entre el colorante y el reactivo, y por

T A B L A X C I I I
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo
Aviación 100 L. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido mono-
cloroacético al 30 % C^m_v en CHCl₃ durante cincuenta minutos de ebulli-
ción-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición-reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	8.24
6-10	20	10.57
11-15	30	11.86
16-20	40	12.49
21	50	12.86
22	50	12.83
23	50	12.85
24	50	12.82
25	70	12.83
26	70	12.85



GRAFICA XXVIII. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 100 L. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^{III} en CHCl₃. Muestras de gasolina de 25.0 mls.

T A B L A XCIV

=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 25,0 mls. de gasolina tipo Aviación 100 L. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido monocloroacético al 30 % C^m V en CHCl₃ durante 65-70 minutos de ebullición-reflujo. Se comparan con los obtenidos por el método A.S.T.M. gravimétrico (148).

Determinación.	Mgs. de plomo A.S.T.M./25 ml. gasolina.	Mgs. de plomo encontrado/ 25 mls. gasolina mineralizado con sol. de ac. monocloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A.S.T.M.	Desviación media
1	12.97				
2		12.96	- 0.01	0.08	
3	12.95				
4		12.96	+ 0.01	0.08	
5	12.97				
6		12.95	- 0.02	0.15	
7	12.95				
8		12.96	+ 0.01	0.08	
9	12.97				
10		12.95	- 0.02	0.15	
11	12.95				0.10
12		12.97	+ 0.02	0.15	

T A B L A XCIV (Continuación)

Determinación.	Mgs. de plomo. A. S. T. M. / 25 ml. gasolina,	Mgs. de plomo encontrado/ 25 ml. gasolina minerali- zando con sol. de ác. mono- cloroacético.	Diferencia mgs. de plomo.	% de desviación respecto a A. S. T. M.	Desviación media
13	12.95				
14		12.96	+ 0.01	0.08	
15	12.96				
16		12.95	- 0.01	0.08	
17	12.96				
18		12.95	- 0.01	0.08	
19	12.97				
20		12.96	- 0.01	0.08	
21	12.94				
22		12.96	+ 0.02	0.15	
23	12.97				
24		12.96	- 0.01	0.08	

completo transparente lo que indicó la no formación de resinas insolubles que ocluyesen cantidades apreciables de plomo. En la Tabla XCV y Gráfica XXIX se presentan los resultados a los distintos tiempos de ebullición. La Tabla XCVI recoge las desviaciones de la media de los resultados y la desviación normal de los mismos que es del orden de 0,019 mgs. de plomo/12,67 mgs. de plomo en 20 mls. de gasolina.

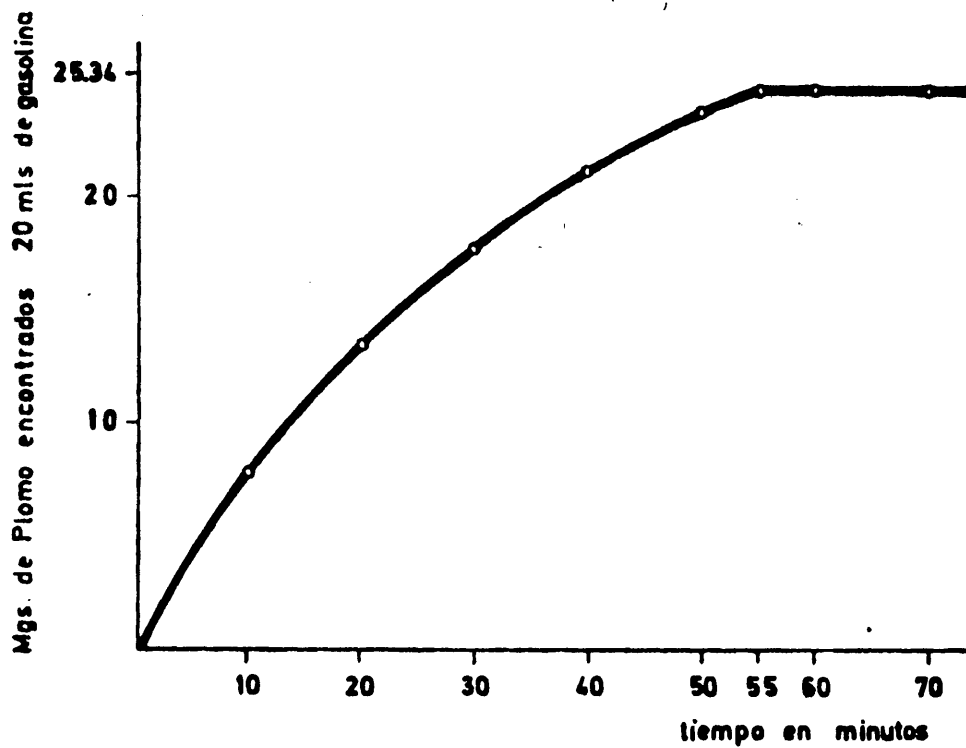
Conclusiones. Con este reactivo mineralizante tampoco se presenta la formación de resinas; la facilidad de tratamiento y manipulación es como en los otros dos ácidos clorados y así mismo no es necesaria la eliminación del exceso de reactivo para obtener buenos resultados ; sin embargo, el tiempo de ebullición necesario para las mineralizaciones totales es muy largo comparado con el de los otros dos reactivos ensayados, lo que le convierte en el mineralizante más lento de los estudiados en este trabajo.

Las observaciones sobre la técnica a seguir hechas para el ácido tricloroacético en la página 154 son igualmente válidas para este reactivo.

T A B L A XCV
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina tipo
Aviación 115/145 N.O. CAMPSA con 10 mls. de solución de ácido mo-
nocloroacético al 30 % C_v^m en CHCl₃ durante tiempos distintos de ebu-
llición-reflujo.

Determinación	Minutos de ebullición- reflujo.	Mgs. de plomo encontrados
1-5	10	8.98
6-10	20	19.16
11-15	30	18.02
16-20	40	21.20
21-25	50	23.50
26	55	25.37
27	55	25.33
28	55	25.32
29	55	25.33
30	70	25.36
31	70	25.32



GRAFICA XXIX. Gráfica de la mineralización del plomo orgánico en gasolina tipo Aviación 115/145 N.O. CAMPSA a la temperatura de ebullición del conjunto gasolina - 10 mls. solución de ácido monocloroacético al 30 % C_v^m en $CHCl_3$. Muestras de gasolina de 20.0 mls.

T A B L A XCVI
=====

Resultados obtenidos al tratar muestras de 20,0 mls. de gasolina tipo Aviación 115/145 N.O. CAMPSA con unos 10 mls. de solución de ácido monoclórico al 30% C^m en CHCl_3 durante 65-70 minutos de ebullición a reflujo.

Determinación	Mgs. de Pb encontrados/ 20 mls. de gasolina	Valor medio en mgs. de plomo	Desviación de la media en mgs. de plomo.	Dn, mgs. de Pb/ 25, 34 mgs. en 20 de gasolina
1	25.31		- 0.03	
2	25.36		-+ 0.02	
3	25.33		+ 0.01	
4	25.36		+ 0.02	
5	25.35	25.34	+ 0.01	0.019
6	25.37		+ 0.03	
7	25.32		- 0.02	
8	25.33		- 0.01	
9	25.36		+ 0.02	
10	25.32		- 0.02	
11	25.31		- 0.03	
12	25.36		+ 0.01	

10. - CONCLUSIONES

1ª. - Se han utilizado por primera vez como agentes mineralizantes del plomotetraetilo los siguientes reactivos:

- a) - Solución de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono.
- b) - Solución de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono.
- c) - Solución de ácido monocloroacético en cloroformo.

Las mineralizaciones se han hecho en los siguientes materiales: ethyl-fluid comercial, gasolina blanca CAMPSA (plomada en este Laboratorio con el citado ethyl-fluid), y sobre los tipos diversos de gasolinas comerciales plomadas CAMPSA.

2ª. - Se ha comprobado que los tres reactivos propuestos son utilizables para tales fines.

3ª. - Resultan ser excelentes reactivos mineralizantes cuantitativos las soluciones de ácido tricloroacético en tetracloruro de carbono tanto para el ethyl-fluid como para gasolinas, siempre que el ataque se active por el calor. En estas condiciones resulta posible una determinación aislada en unos 8 a 10 minutos, por lo que compete en

rapidez con las técnicas fisico-químicas más rápidas, superandolas en sencillez, simplicidad y aparatos necesarios.

A la temperatura y luz ambiente en el laboratorio también se consiguen mineralizaciones cuantitativas, pero en tiempo excesivo. Con el concurso de luz visible se acorta el tiempo necesario para las mineralizaciones y aún más si es ultravioleta. Estas reducciones de tiempo de ataque son del 40 y 70 % en ethyl-fluid y del 25 y 33 % en gasolinas respectivamente.

Las ventajas de este reactivo respecto a los mineralizantes - convencionales son:

- a) - no producir interferencia con otras sustancias presentes.
- b) - no formar resinas con ninguno de los tipos de gasolinas ensayados.
- c) - no desprender gases tóxicos ni irritantes.
- d) - no precisar eliminación del exceso de reactivo mineralizante para la ulterior valoración del plomo.
- e) - quedar el plomo en forma de ión plomo (II) de fácil extracción con agua caliente ó complejado.
- f) - una precisión correcta respecto al método A. S. T. M. (148).

4^a. - También las soluciones de ácido dicloroacético en tetracloruro de carbono han resultado excelentes reactivos para la mineralización cuantitativa del plomotetraetilo en ethyl-fluid y en gasolinas, cuando el ataque se active con el calor. En estas condiciones se puede realizar una determinación aislada entre 10 a 15 minutos por lo que compete en rapidez con las técnicas físico-químicas usuales más rápidas, aventajándolas en sencillez y simplicidad de aparatos necesarios.

Asímismo, a la temperatura y luz ambientes del laboratorio, también se consiguen mineralizaciones cuantitativas, aunque en un tiempo largo que es superior al necesario con solución de ácido tricloroacético. Lo mismo que en el caso del ácido tricloroacético a la temperatura ambiente se activa la mineralización con luz visible, y más aún con ultravioleta. En el ethyl-fluid se observan reducciones del 23 y 54 % en el tiempo de ataque respecto al necesario en el caso de luz difusa natural en el laboratorio. En gasolinas las reducciones son del 20 y 24 %.

Lo mismo que las soluciones de ácido tricloroacético las de dicloroacético presentan las ventajas de:

- a) - no producir interferencia con otras sustancias presentes.

- b) - no formar resinas en ninguno de los tipos de gasolina ensayadas.
- c) - no desprender gases tóxicos ni irritantes.
- d) - no precisar eliminar el exceso de reactivo mineralizante para la posterior valoración del plomo.
- e) - quedar el plomo en forma de ión plomo (II) de fácil extracción con agua caliente ó-complejado.
- f) - una precisión correcta respecto al método A. S. T. M. (148).

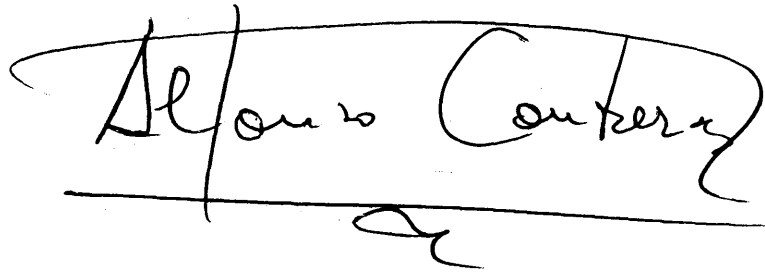
5ª. - Las soluciones de ácido monocloroacético en cloroformo son reactivos mineralizantes que producen mineralizaciones cuantitativas tanto en ethyl-fluid como en gasolinas con el concurso de calor, aunque en más tiempo que las soluciones de los ácidos di y tricloroacéticos.

Con este reactivo mineralizante se necesitan de 28 a 30 minutos para una determinación aislada en ethyl-fluid y unos 75 minutos en gasolinas.

Las soluciones de ácido monocloroacético en cloroformo -por no ser soluble en tetracloruro de carbono en la proporción que interesa- presentan las mismas ventajas señaladas para las de los ácidos di y tricloroacéticos en tetracloruro de carbono pues:

- a) - no producen interferencia con otras sustancias presentes.
- b) - no forman resinas con ningún tipo de las gasolinas ensayadas.
- c) - no desprenden gases tóxicos ni irritantes.
- d) - no precisan eliminar el exceso de reactivo mineralizante para la posterior valoración del plomo.
- e) - dejan el plomo en forma de ión plomo (II) de fácil extracción con agua caliente ó complejoado.
- f) - permiten una precisión correcta respecto al método --
A. S. T. M. (148).

Se continua este trabajo de investigación con el ensayo de nuevos mineralizantes en la linea de otros derivados halogenados al considerar los buenos resultados conseguidos con este tipo de reactivos.

A handwritten signature in cursive script, enclosed within a large, hand-drawn oval. The signature appears to read "Alfonso Contreras". Below the oval, there is a horizontal line with a small flourish underneath it.

11. - BIBLIOGRAFIA

1. - STANTON P. NICKERSON. J. Chem. Educ., 31, 560, 1954
2. - ALFRED B. GARRETT. J. Chem. Educ., 39, 414, 1962
3. - W. L. RICHARDSON y COL. Ind. Eng. Chem., 53, 305, 1961
4. - RIFKIN E. B. Proc. Am. Petrol. Inst., 38, III, 60, 1958
5. - R. FARNSWORTH y J. BODDY. Petroleum, 25, 156, 1962
6. - AIRBORNE LEAD IN PERSPECTIVE. National Research Council, National Academy of Sciences, Washington, D. C. 1971
7. - NAPCA Publication APTD 68-9, U. S. Department of Health, Education and Welfare, Durham, N. C. 1968
8. - Air Pollution Measurements of The National Air Sampling -- Networks: Analyses of Suspended Particulates 1963. U. S. Government Printing Office, Washington D. C. 1965
9. - Air Quality Data from The National Air Sampling Networks and Contributing State and local Networks 1964-65, U. S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati Ohio 1966
10. - MCMULLEN T. B., FAORO R. B., y MORGAN G. B. J. Air Pollution Control Assoc., 20, 369, 1970
11. - WALLER R. E. y COL. British J. Industrial Med., 22, 128, 1965
12. - GEORGHII H. W. y JOST. D. Atmos. Environ., 5, 725, 1971

13. - G.S. PARKISON. Petrol. Rev., 27, 96, 1973
14. - HORIUCHI K. Osaka City Medical Journal, 16, No 1, 1, 1970
15. - HIRSCHLER D.A. y COL. Ind. Eng. Chem., 49, 1131, 1957
16. - TER HARR, G.L. y BAYARD M.A. Nature, 232, 554, 1971
17. - LUNDGREN D.A. J. Air Pollution Control Assoc., 20, 603, 1970
18. - LEE. R.F. y COL. Environ. Sci. and Tech., 2, 288, 1968
19. - ROBINSON E. y LUDWIG F.L. J. Air Pollution Control - Assoc., 17, 664, 1967
20. - BURTON W. M. y STEWARD N. G. Nature, 186, 584, 1960
21. - FRANCIS C.W. y COL. Environ. Sci. and Tech., 4, 586, 1970
22. - BARRY P. S.I. y HARRISON G.F. Petrol Rev., 26 (310), 311, 1972
23. - DURFOR C. y BECKER E. J. American Water Works Assoc., 56, 237, 1964
24. - DEDOLPH R. y COL. Environ. Sci. and Tech., 4, 217, 1970

25. - Survey of Lead in the Atmosphere of Three Urban Communities. PHS Publication No. 99-AP-12, U.S. Dept of Health, Education and Welfare, Jan 1965
26. - LEAD IN GASOLINE. International Lead and Zinc study Group. March. 1973
27. - TER HAAR G. Environ. Sci. and Tech., 4, 226, 1970
28. - MOTTO, HL. y COL. Environ. Sci. and Tech., 4, 231, 1970
29. - HEAGER-ARONSEN B. y COL. Arch. Environ, Health, 23, 440, 1971
30. - HERBERG S. y COL. Arch. Environ. Health, 21, 140, 1970
31. - GIBSON K.D. y COL. Biochem. J., 61, 618, 1955
32. - Air Quality Criteria for Particulate Matter. NAPCA Publication No. AP-49, U.S. Dept. of HEW, Washington, Jan 1969
33. - TER HARR G. L. y COL. J. Air Pollution Control Assoc., 22, 39, Jan 1972
34. - LARSEN R. y KONOPINSKI V. J. Arch. of Environ. Health, 5, 597, 1962
35. - HABIBI K. Environ Sci. and Tech., 4, 239, 1970
36. - PIERRAD J. M. Science, 175, 516, 1972

37. - National Inventory of Air Pollutant Emissions - 1968, PUBLIC HEALTH SERVICE, Departament of HEW, Raleigh, N. C. - 1970
38. - J. R. SABINA y COL. Proc. Amer. Pet. Inst., 33, 137, 1953
39. - A. DUVAL. Rapport I.F.P. Ref. 16486 dic. 1968
40. - A. O. MEIBY y COL. Soc. Automot. Eng. Trans., 62, 32, 1954
41. - WARRER J. SAE. Trans., 62, 582, 1954
42. - PAHNKE A. J. y CONTE J. F. SAE. Paper No. 680017 Jan 1969
43. - HALL C. A. y COL. SAE. Paper No. 690014 Jan 1969
44. - CAGLIARDI J. C. SAE. Paper No. 670128 Jan. 1967
45. - LEIKKANEN H. E. y BECKMAN E. W. SAE. Paper No. 710843 Oct. 1971
46. - Primeras Jornadas Nacionales del Petroleo. Ponencia III Utilización.
47. - HANCOCK E. E. y COL. SAE. Paper No. 710292 Jan 1971
48. - VLADIMIR HAENSEL y HOWAR E. HESSELBERG. Motor Trend. June 1974
49. - Editorial del The Oil and Gas Journal. May 27, 1974

50. - Discurso de John J. Ricardo Presidente de Chrysler Corporation durante el Congreso Anual del A. P. I. . Chicago 13 Nov., 1972. (Citado en Ethyl Digest 1973)
51. - LAWSON S. D. y COL. API Prepint No. 36-67 API División of Refining, May 1967
52. - ECCLESTON B. H. y HURN R. W. Bureau of Mines Report of Investigations 7390, May 1970
53. - ALPERSTEIN M y BRADOW R. L. SAE Paper No. 660410 Jun. 1966
54. - GROSS G. P. SAE Paper No. 720120 Jan. 1972
55. - FEDERAL REGISTER. Department of HEW 33, No. 108. Part III, June 1968
56. - LEAD IN GASOLINE. Detailed Background for executive summary. Ethyl Corporation pag. E-9 March. 1972
57. - BROWRE O. H. y REID E. E. J. Amer. Chem. Soc., 49, 830, 1927
58. - ABORN R. H. y BROWN R. H. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1, 26, 1929
59. - VOLLMAR R. C. y COL. Anal. Chem., 21, 1491, 1949

60. - SULLIVAN M. V. y FRIEDMAN H. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 304, 1946
61. - G. CALINGAERT. F.W. LAMB y COL. Anal. Chem., 22 (10), 1238, 1950
62. - HUGHES H. K. y HOCHGESANG F. P. Anal. Chem., 22, 1248, 1950
63. - BIRKS L. S. y COL. Anal. Chem., 22, 1258, 1950
64. - G. S. SMITH. Chem. and Ind., 22, 907. 1963
65. - DWIGGINS C. W. Jr. y DUNNING H. N. Anal. Chem., 31, 1040, 1959
66. - GUM E. L. Appl. Spectry , 19, 96, 1965
67. - W. E. BURKE y COL. Anal. Chem., 36, 2404. 1964
68. - Amer. Soc. Testing. Materials. METHOD D. 259971
69. - R. W. WILLIAMS. Proc. Soc. Anal. Chem., 7 (5), 80, 1970
70. - HUMPLIVIES J. I. Air. Force. Tech. Rept. 6520, 1951
71. - L. VAJTA y M. MOSER. Periodica Polytech., 9 (4), 275, 1965
72. - F. W. LAMB y COL. Anal. Chem., 27, 129, 1955

73. - LIEBHAFSKY H. A. y WINSLOW E. H. Anal. Chem., 30, 580, 1958
74. - R. JENKINS. J. Inst. Petrol., 48, 246, 1962
75. - C. CAMPO. Chimie Anal. (Paris), 45 (7), 343, 1963
76. - PUZMAK T. J. y COL. Anal. Instrum., 11, 7984, 1973
77. - BILLS J. M. y COL. J. Chem. Educ., 49 (10), 715, 1972
78. - PARKER W. y COL. Anal. Chem., 33, 1170, 1961
79. - PARKER W. y HUDSON R. Anal. Chem., 35, 1334, 1963
80. - LOVELOCK J. E. y ZLATKIS A. Anal. Chem., 33, 1958, 1961
81. - BONELLI F. y HARTMANN H. Anal. Chem., 35, 1980, 1963
82. - DAWSON H. J. Anal. Chem., 35, 542, 1963
83. - SOULAGES N. L. Anal. Chem., 38, 28, 1966
84. - SOULAGES N. L. J. Gas Chromatog., 6 (7), 356, 1968
85. - SOULAGES N. L. Anal. Chem., 39, 1340, 1967
86. - MUTSAARS P. M. y VAN STEEN J. E. J. Inst. Petrol., 58, 102, 1972
87. - BALLINGER P. R. y WHITTEMORE I. M. Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep., 13 (3), 133, 1968

88. - G. CASTELLO. *Chimica Ind.*, 51 (7), 700, 1969
89. - BARRALL E. y BALLINGER P. *J. Gas Chromatog.*, 1, 7,
Aug. 1963
90. - B. KOLB y COL. *Z. Anal. Chem.*, 221, 166, 1966
91. - J. W. ROBINSON. *Anal. Chim. Acta.*, 24, 451, 1961
92. - H. W. WILSON. *Anal. Chem.*, 38, 920, 1966
93. - DAGNALL R.M. y WEST T.S. *Talanta*, 11, 1553, 1964
94. - MASAYUKI KASHIKI y COL. *Anal. Chim. Acta.*, 53 (1), 95,
1971
95. - MASAYUKI KASHIKI y COL. *M. Mazuzen Sokiyugiho*, N° 17,
54, 1972
96. - R.A. MOSTYN y A.F. CUNNINGHAM. *J. Inst. Petrol.*, 53,
101, 1967
97. - TRENT. D.J. *Perkin Elmer Atomic Absorption Newsletter.*,
4 (9), 348, 1965
98. - CAMPBELL K. y PALMER J.M. *J. Inst. Petrol.*, 58, 193,
1972
99. - HODKOVA MAGDA y HOLLE BEDRICH. *Popa. Uhlie.*, 15(4),
207, 1973

100. - MOORE E.J. y COL. Microchem J., 10, 148, 1966
101. - WINSTON K. ROBBINS. Anal. Chim. Acta., 65 (2), 285,
1973
102. - GILBERT P.T. Jr. Amer. Soc. Testing Material Spec. Tech.
Publ. nº 116, 77, 1952
103. - BURRESS G.T. y GRANT J.A. General Papers División of
Petroleum Chemistry 122 nd Meeting A. C. S. Atlantic City N. J.
Sept. 1952
104. - GARLAND W. SMITH y ALTON K. PALMBY. Anal. Chem.,
31, 1798, 1959
105. - J. VAN RYSSELBERGE y R. LEYSEN. Nature, 189, 478,
1961
106. - H. E. HOWARD W. C. FERGUSON y C. R. SNYDER. Anal.
Chem., 32, 1814, 1960
107. - BYKHOVSKAYA M. S. Gigiena i Sanitariya, 10, 17, 1945
108. - LEESEY FRANK A. Anal. Instrum., 10, 37, 1972
109. - V. A. SMITH y COL. Anal. Chem., 22, 1230, 1950
110. - EXEDIANI H. A. y BASS L. A. Oil Gas J., 39 N. 20, 51,
1940

111. - KENT A. HANSEN y COL. Anal. Chem., 22, 1233, 1950
112. - E. B. OFFUTT y L. V. SORG. Anal. Chem., 22, 1234,
1950
113. - B. W. SAMUEL y J. V. BRUNNOCK. Anal. Chem., 33, 203,
1961
114. - M. ROSCHING y H. MATSCHINER. Chem. Tech., 19, 103,
1967
115. - MARTI M. Rivi. Combust., 25 (6), 252, 1971
116. - P. NANGNIOT. Chim. Anal. (Paris), 47, 592, 1965
117. - KOLTHOFF I. M. y PAN I. J. Amer. Chem. Soc., 61,
3402, 1939
118. - DONALD T. SAWYER y PAUL S. FARRINGTON. Anal. Chem.,
29, 1688, 1957
119. - BELLOMO A. y D'AMORE G. Chem. Tech., 14, 341, 1962
120. - PRIBIL R. y COL. Collection Czechoslov. Chem. Communs.,
16, 80, 1951
121. - J. SMELIK. Prakt. Chem., 5, 9, 1954
122. - MARGARET E. GRIFFING y COL. Anal. Chem., 29, 190,
1957

123. - GIRKO I.P. y SHURNPOVA O.V. Khim. Teknol. Topl. Masel., 13 (9), 56, 1968
124. - LORNE D. y PAUL G. Rev. Inst. Franc. Pétrole Ann. Combust. Liquid., 17 (6), 836, 1962
125. - K. CAMPBELL y R. MOSS. J. Inst. Petrol., 53, 194, 1967
126. - O.I. MILNER y G.F. SHIPMAN. Anal. Chem., 26, 1222, 1954
127. - R. ELVIRA PISON. Quim. Ind. 14 (4), 107, 1967
128. - J.J. RUSS y W. REEDER. Anal. Chem., 29, 1331, 1957
129. - M. BRANDT y R.M. VANDENBERG. Anal. Chem., 31, 1921, 1959
130. - L. GARCIA ESCOLAR y M. PAZ CASTRO. Inf. Quim. Anal., 18, 66, 1964
131. - H. FLASCHKA y G. ABDINE. Chemist. Analyst., 45, 58, 1956
132. - T. FERNANDEZ PEREZ y COL. Inf. Quim. Anal., 20, 79, 1966
133. - L. GARCIA ESCOLAR y M. PAZ CASTRO. Ión., 32 (367), 100, 1972

134. - R. MOSS y K. CAMPEBELL. J. Inst. Petrol., 53, 89,
1967
135. - G. PRONASKA. Nafta Zagr., 19 (10), 461, 1968
136. - J. HUERTADO DE MENDOZA. Inf. Quim. Anal., 18, 27,
1964
137. - Instituto Nacional Técnica Aeroespacial. Norma INTA
150. 499
138. - BALDESCHEWIELER E. L. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.,
4, 101, 1932
139. - SCHEWARTZ L. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 499,
1943
140. - FERRERI G. Gior. Chim. Ind. Applicata, 32, 246, 1925
141. - GALINGAERT y GAMBRILL. (A. S. T. M. 526-42. 5) Ind.
Eng. Anal. Ed., 11, 344, 1939
142. - LYKKEN L. y COL. Ind. Eng. Chem. Anal., 17, 353,
1945
143. - BIRCH J. Inst. Petroleum Tech., 10, 816, 1924
144. - I. P. Standar Method For Testing Petroleum and Its Product
293, 1942

145. - CATLIN L. J. y STARRET J. E. Refiner Natural Gasoline Mfr., 9, 155, 1930
146. - EDGAR G. y GALINGAERT G. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., I, 221, 1929
147. - ULRICH W. VON. Oel u Khole., 131, 1938
148. - Amer. Soc. Testing. Materials. METHOD 526-61
149. - S. T. HOLDING y R. W. HOOXS. Chem. Ind., (6), 174, 1970
150. - EPLER W. N. Refiner Natural Gasoline Mfr., 16, 83, 1937
151. - DOSIOS K. y PIERRI J. Z. Anal. Chem., 19, 137, 1947
152. - F. BURRIEL y L. GARCIA ESCOLAR. Anal. de Fis. y Quim., 409, 777, 1946
153. - WIDMAIER O. Luftfahrt-Forsch., 20, 181, 1943
154. - L. GARCIA ESCOLAR y E. NIÑO MARTINEZ. Boletín de Actividades de la A. de A. del S. E. U. de Valladolid N° 5 1955
155. - K. H. BRAUN. Chem. Techn., 10, 159, 1958
156. - G. B. KYRIAKOPOULOS. J. Inst. Petrol., 54, 376, 1968
157. - Amer. Soc. Testing Materials. METHOD D-1269-58
158. - Amer. Soc. Testing Materials. METHOD D-2547-70