

PROYECTO INTEGRADOR PROFESIONAL

“Caracterización del sistema ternario
Propanoato de Butilo + Heptano + Octano.
Aplicación a la industria de recubrimientos y
pinturas”



FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

AUTOR
DIRECTOR
CODIRECTOR

MONDRAGÓN, AGUSTINA
DRA. MARIANO, ALEJANDRA
ING. CARRIZO, LORENA

Trabajo presentado para la obtención del título de grado en Ingeniería Química
Neuquén, Argentina - Año 2024

RESUMEN

El presente trabajo se enfocó en la caracterización del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano por medio del estudio de sus propiedades a fin de analizar su aplicabilidad como solvente en la industria de recubrimientos y pinturas. Se realizaron mediciones para obtener datos experimentales de densidad, tensión superficial y viscosidad del sistema ternario y de los binarios que lo componen, cubriendo todo el rango de composiciones, a presión atmosférica y a temperaturas de 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K. Con la información experimental, se calcularon propiedades derivadas como el volumen de exceso, la desviación de la tensión superficial y la desviación de la viscosidad. Los valores obtenidos para los sistemas binarios se correlacionaron con la ecuación de Redlich-Kister (Redlich & Kister, 1948), mientras que las magnitudes para el sistema ternario fueron ajustadas mediante las ecuaciones de Cibulka (Cibulka, 1982), Nagata (Nagata, 1990) y Singh (Gupta & Singh, 2001). En forma adicional, se realizó la predicción de estas magnitudes derivadas con modelos de solución geométrica propuestos por Jacob-Fitzner (Jacob & Fitzner, 1977), Kohler (Kohler, 1960), Radojkovic (Radojkovic N., 1977) y Tsao-Smith (Tsao & Smith, 1953). Además, se evaluaron los datos de tensión superficial de los sistemas binarios utilizando la Isoterma de Gibbs (Levine, 2008). Finalmente, el análisis de los resultados obtenidos permitió comprender la naturaleza de las interacciones moleculares que prevalecen luego del proceso de mezcla, proporcionando información valiosa acerca de la no idealidad de los sistemas en estudio, así como también la consideración de las mezclas de Propanoato de Butilo y alcanos como potenciales solventes en esta industria.

Palabras clave: densidad, tensión superficial, viscosidad, éster, alcanos, solventes

ABSTRACT

This work focused on the characterization of the ternary system Butyl Propanoate + Heptane + Octane by studying its properties to analyze its applicability as a solvent in the coatings and paints industry. Measurements were conducted to obtain experimental data on the density, surface tension, and viscosity of the ternary system and the binary systems that comprise it, covering the entire composition range at atmospheric pressure and temperatures of 288.15 K, 298.15 K, and 308.15 K. Using the experimental information, derived properties such as excess volume, deviation of surface tension, and deviation of viscosity were calculated. The values obtained for the binary systems were correlated with the Redlich-Kister equation (Redlich & Kister, 1948), while the magnitudes for the ternary system were adjusted using the equations of Cibulka (Cibulka, 1982), Nagata (Nagata, 1990), and Singh (Gupta & Singh, 2001). Additionally, the prediction of these derived magnitudes was performed using geometric solution models proposed by Jacob-Fitzner (Jacob & Fitzner, 1977), Kohler (Kohler, 1960), Radojkovic (Radojkovic N., 1977), and Tsao-Smith (Tsao & Smith, 1953). Furthermore, the surface tension data of the binary systems were evaluated using the Gibbs Isotherm (Levine, 2008). Finally, the analysis of the obtained results allowed for an understanding of the nature of molecular interactions that prevail after the mixing process, providing valuable information on the non-ideality of the studied systems, as well as considering the mixtures of Butyl Propanoate and alkanes as potential solvents in this industry.

ÍNDICE

ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 OBJETIVOS	4
Capítulo 2: MARCO TEÓRICO	5
2.1 INDUSTRIA DEL RECUBRIMIENTO	5
2.2 PROPIEDADES DE EXCESO.....	7
2.2.1 Mezclas binarias	8
2.2.2 Mezclas ternarias.....	9
2.3 ISOTERMA DE GIBBS	10
2.4 ECUACIONES DE CORRELACIÓN	14
2.4.1 Ecuación de Redlich – Kister	14
2.4.2 Ecuación de Cibulka	15
2.4.3 Ecuación de Nagata	16
2.4.4 Ecuación de Singh	17
2.5 MODELOS DE SOLUCIÓN GEOMÉTRICA	17
2.5.1 Ecuación de Jacob – Fitzner.....	17
2.5.2 Ecuación de Kohler	19
2.5.3 Ecuación de Radojkovic	20
2.5.4 Ecuación de Tsao Smith	21
2.6 DESVÍO ESTÁNDAR.....	23
Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	25
3.1 SUSTANCIAS UTILIZADAS	25
3.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS.....	28
3.3 DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES	30
3.3.1 Analizador de pulsos ultrasónicos ANTON DSA 5000.....	30
3.3.2 Tensiómetro LAUDA TVT2	34
3.3.3 Viscosímetro CANNON FENSKE	37
3.4 ESTIMACIÓN DE INCERTEZAS	39
3.4.1 Incertezas de las propiedades de estudio	40
3.4.2 Incertezas de las propiedades de exceso	40
Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	42
4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES	42
4.1.1 Sistemas Binarios	42
4.1.2 Sistemas Ternarios.....	45

ÍNDICE

4.2	CORRELACIONES Y MODELOS	49
4.2.1	Sistemas Binarios	49
4.2.2	Sistemas Ternarios.....	62
4.3	APLICACIÓN DE LA ISOTERMA DE GIBBS	70
4.4	COMPARACIÓN DE PROPIEDADES RESPECTO DEL TOLUENO.....	75
Capítulo 5: CONCLUSIONES		79
BIBLIOGRAFÍA		82
ANEXOS		85
Anexos I: Datos recopilados de la mezcla binaria Heptano + Octano.....		85
Anexo II: Trabajos presentados en congresos		87
Guía de Tablas.....		89

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos años, el progreso científico vinculado a la descripción del estado líquido se ha visto enormemente influenciado por dos aspectos fundamentales. Por un lado, se ha dado lugar al uso de herramientas computacionales modernas de simulación y modelado numérico. Por otro lado, la disponibilidad creciente de información experimental para todo tipo de sistemas líquidos ha contribuido al desarrollo de nuevos modelos o a la validación de aquellos ya existentes. Además de su relevancia desde el punto de vista teórico, la disponibilidad de información experimental también es un aspecto crítico en el diseño de equipos y procesos industriales que involucren operaciones de transferencia de materia, energía y cantidad de movimiento.

En la industria de los recubrimientos, la preocupación por la toxicidad de los solventes utilizados y su impacto en la salud y el medio ambiente ha cobrado cada vez más relevancia. A medida que las normativas ambientales y de seguridad se vuelven más estrictas, las empresas buscan alternativas que minimicen los riesgos asociados. El tolueno, un solvente ampliamente empleado, ha sido objeto de escrutinio debido a sus efectos perjudiciales. Está incluido en el listado de materiales peligrosos de distintas organizaciones, reglamentado por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) y citado por la Agencia Nacional de Protección Contra el Fuego (NFPA) y por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos. La EPA destaca que, aunque no ha sido catalogada como una sustancia cancerígena, tiene varios efectos sobre el sistema nervioso central, cuya gravedad varía según la intensidad de la exposición. Además, según el Sistema Globalmente Armonizado

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

(SGA), esta sustancia presenta toxicidad para la reproducción, toxicidad específica por exposición única y repetida, y peligro de aspiración entre otros riesgos. Debido a los peligros mencionados, la EPA clasifica al tolueno como contaminante atmosférico peligroso (Hazardous Air Pollutant) regulando así su uso (Eastman Chemical Company, 2013).

En respuesta a estas preocupaciones, se han explorado nuevos solventes con perfiles de toxicidad más bajos y menor impacto ambiental, impulsando un cambio significativo en la formulación de pinturas y recubrimientos. Este contexto resalta la importancia de la investigación y la caracterización de solventes alternativos, como los ésteres y los hidrocarburos alifáticos, que puedan ofrecer soluciones viables y seguras para la industria.

En lo que refiere a aplicaciones industriales específicas, los ésteres son considerados como potenciales candidatos para reemplazar definitivamente al tolueno en su uso como solvente en la industria de pinturas y recubrimientos. Así, la caracterización termodinámica de distintos solventes alternativos resulta una necesidad emergente. La firma Eastman Chemical Company condujo ensayos en los que se reemplazó al tolueno por el propanoato de propilo en formulaciones de recubrimientos de poliuretano. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, ya que se encontró que en la sustitución del tolueno no altera significativamente las propiedades mecánicas o la apariencia del recubrimiento resultante. Esta firma también ha obtenido resultados favorables al evaluar la posibilidad de incluir hidrocarburos alifáticos en la mezcla de solventes que se emplean en los recubrimientos a fin de reducir costos.

La eliminación del tolueno supone un avance significativo en la reducción de emisiones de HAP; sin embargo, la adopción de solventes orgánicos oxigenados, como es el caso del Propanoato de Butilo, no garantiza una solución ambientalmente sostenible. En este contexto, han surgido alternativas prometedoras, como el empleo de fluidos supercríticos en formulaciones de recubrimientos (Thies, Richard, Van de Velde, Rolland, & Benoit, 2003). No obstante, aún es imprescindible determinar su viabilidad económica y tecnológica para su aplicación a escala industrial.

Resulta fundamental disponer de datos precisos de las propiedades termodinámicas de sustancias puras y mezclas. En particular, las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas, se expresan en relación a las propiedades de las especies químicas puras que las forman, analizando las desviaciones de dichas propiedades respecto del comportamiento de una mezcla ideal. En este contexto, la utilidad de las propiedades de exceso en la caracterización de mezclas, tanto en aspectos termodinámicos, como las características de las interacciones moleculares.

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano se ha visto motivado por estos antecedentes. El análisis de la viscosidad y la tensión superficial es de interés para la industria de pinturas y recubrimientos. Es decir, a pesar de que los solventes sean un componente temporal de las formulaciones (debido a que se evaporan durante el curado), los mismos afectan en forma significativa las características de su aplicación sobre la superficie de interés y las propiedades del recubrimiento resultante.

En el presente trabajo, se llevó a cabo la determinación experimental la densidad, la tensión superficial y la viscosidad del sistema ternario y sus binarios constituyentes, abarcando todo el rango de composiciones, a presión atmosférica y distintas temperaturas. Con la información experimental obtenida, se calcularon las siguientes propiedades derivadas: volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad. Las propiedades y sus funciones de exceso fueron analizadas mediante diferentes correlaciones y modelos que permiten describir su comportamiento.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto es el estudio de la tensión superficial y la viscosidad de mezclas de solventes aplicables a la industria de recubrimientos de superficie con el fin de mejorar las propiedades de los productos utilizados actualmente.

Para llevarlo a cabo se adoptan los siguientes objetivos específicos:

- ~ Realizar una descripción de la industria de recubrimientos y los procesos involucrados en la misma.
- ~ Obtener datos precisos de densidad, viscosidad y tensión superficial de mezclas formadas por propanoato de butilo, heptano y octano.
- ~ Optimizar técnicas experimentales para la determinación de las propiedades en estudio.
- ~ Aplicar modelos de correlación y predictivos a las mezclas estudiadas.
- ~ Analizar las propiedades viscosidad y tensión superficial de las mezclas propanoato de butilo + heptano + octano.
- ~ Comparar las propiedades obtenidas para el sistema en estudio con aquellas requeridas para la aplicación de solventes en la industria de recubrimientos.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

2.1 INDUSTRIA DEL RECUBRIMIENTO

Desde el punto de vista fisicoquímico, una pintura es un sistema disperso que se define como una mezcla heterogénea de componentes. Una vez aplicada y seca, se transforma en una película continua de espesor uniforme.

Los componentes de una pintura cumplen funciones específicas, por lo que su composición varía según el tipo de acabado deseado y las condiciones de aplicación y secado.

En términos generales, los componentes principales son:

- ~ Pigmentos: compuestos orgánicos e inorgánicos que aportan color y poder cubritivo.
- ~ Vehículo: fase líquida del recubrimiento, que se puede subdividir en:
 - Solvente o vehículo volátil: sustancias de distinta naturaleza que proporcionan manejabilidad y aplicabilidad, controlando su viscosidad, consistencia y tiempo de secado.
 - Aglutinante o vehículo fijo: ligantes, resinas o polímeros que mantienen unidas las partículas sólidas (pigmentos y cargas) una vez seca la pintura.
- ~ Agentes auxiliares:
 - Cargas (fillers): de naturaleza inorgánica, aportan cuerpo, estructura y viscosidad a la pintura.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

Aditivos: agregados en pequeñas dosis para mejorar el proceso de fabricación, aportar características específicas al recubrimiento, como estabilidad en almacenamiento y condiciones óptimas de secado.

La fabricación de pinturas es un proceso físico que consta de cuatro etapas principales:

- 1- **Dispersión:** se homogeneizan solvente, resinas y aditivos para facilitar la dispersión y estabilización. Posteriormente, se agregan pigmentos y cargas por agitación, logrando una dispersión a alta velocidad para romper agregados.
- 2- **Molido:** se reduce el tamaño de las partículas para lograr una distribución uniforme y adecuada a las propiedades requeridas.
- 3- **Dilución (let-down):** la pasta ya molida se completa con el resto de los componentes, que se incorporan gradualmente para evitar reacciones indeseadas.
- 4- **Ajuste de viscosidad:** se regula la fluidez del producto final para adecuarse a las necesidades de aplicación.

El rol de los solventes en las pinturas es mantener el sistema en estado líquido desde su fabricación hasta su aplicación, proporcionando la viscosidad adecuada. Durante la aplicación, el solvente se evapora, permitiendo la formación de una película sólida.

En las pinturas no acuosas, los solventes orgánicos de bajo peso molecular que deben ser volátiles bajo las condiciones de formación de la película. Estos también influyen en la tensión superficial, afectando la eficiencia de la dispersión y el brillo del recubrimiento. Por esta razón, raramente se utiliza un solo solvente; se suelen emplear mezclas que equilibran propiedades como solvencia, velocidad de evaporación, viscosidad, punto de ebullición, toxicidad y costo.

En pinturas con alto contenido en sólidos, los solventes deben reducir significativamente la viscosidad del vehículo. Los hidrocarburos aromáticos, como el tolueno, son utilizados debido a su alta capacidad de disolución, pudiendo solubilizar diversas resinas y polímeros. Sin embargo, el tolueno presenta restricciones por parte de regulaciones internacionales debido a su toxicidad (Eastman Chemical Company, 2013) y su clasificación como contaminante atmosférico peligroso (HAP, Hazardous Air Pollutant) por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA).

En respuesta a estas limitaciones, se ha investigado el uso de solventes alternativos como el Propanoato de Propilo, que ofrece alta versatilidad, buena capacidad disolvente y

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

volatilidad adecuada. Este solvente no está clasificado como HAP por la EPA, lo que lo convierte en una opción más segura.

Estudios realizados por Eastman Chemical Company han evaluado la sustitución del tolueno por el Propanoato de Propilo en formulaciones de recubrimientos de poliuretano (Eastman Chemical Company, 2013) y la incorporación de hidrocarburos alifáticos para reducir costos sin comprometer el rendimiento (Eastman Chemical Company, 2013), obteniendo resultados satisfactorios.

Con base en estos antecedentes, se ha motivado el estudio del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano y sus mezclas binarias constituyentes, con el objetivo de identificar alternativas viables y sostenibles para la industria de pinturas y recubrimientos.

2.2 PROPIEDADES DE EXCESO

Las propiedades de exceso de una solución líquida se determinan con el fin de cuantificar cuanto se aleja dicha solución del comportamiento de una solución ideal. El grado de separación respecto del comportamiento ideal proporciona información sobre las interacciones moleculares presentes en la solución.

Cualquiera sea la propiedad Q , se define su propiedad de exceso Q^E como la diferencia entre el valor real de la propiedad termodinámica Q y el valor que le correspondería a la propiedad en una solución ideal Q^{id} , a la misma composición, presión y temperatura.

$$Q^E = Q - Q^{id} = Q - \sum_{i=1}^n x_i * Q_i \quad 2.1$$

En la ecuación 2.1, n representa el número de componentes de la mezcla, x_i es la fracción molar del componente i y Q_i es el valor de la propiedad para el componente i puro.

La expresión para la propiedad de exceso de la mezcla depende de las fracciones molares de todos los componentes, de la propiedad de exceso de cada componente puro y del valor

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

de la propiedad de la mezcla determinado experimentalmente, como se observa en la expresión de la ecuación 2.2:

$$Q^E = Q^E(x_1, x_2, \dots, x_n, Q_1, Q_2, \dots, Q_n, Q) \quad 2.2$$

2.2.1 Mezclas binarias

En lo siguiente, para las mezclas binarias éster + alcano se tendrá en cuenta el siguiente criterio para la asignación del subíndice i :

1. Propanoato de butilo
2. Heptano u Octano, según corresponda

El volumen molar de una sustancia es el volumen que ocupa un mol de esta a una temperatura y presión determinada. Para una mezcla de composición conocida, se define el volumen molar de la mezcla, V , como:

$$V = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot V_i \quad 2.3$$

El volumen molar de exceso, V^E , se obtiene a partir del volumen molar de una mezcla, V , y los volúmenes molares de los componentes puros, V_1 y V_2 .

$$V^E = V - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot V_i = V - (x_1 \cdot V_1 + x_2 \cdot V_2) \quad 2.4$$

Considerando que $V = 1/\rho$ y que $V_i = M_i/\rho_i$, la expresión de la ecuación 2.4 puede reescribirse en términos de densidad de la mezcla ρ , las masas molares M_i y densidades de los componentes puros ρ_i , de la siguiente manera:

$$V^E = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^2 x_i \cdot M_i - \sum_{i=1}^2 \frac{x_i \cdot M_i}{\rho_i} \quad 2.5$$

De esta ecuación se concluye que el volumen de exceso será determinado a partir de las masas moleculares (M_i), las fracciones molares (x_i) y la medición experimental de la densidad de la mezcla (ρ) y las densidades de los componentes puros (ρ_i). La no nulidad

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

de esta propiedad refleja la existencia de interacciones moleculares en la mezcla, diferentes a las que se presentan en los componentes puros.

De forma análoga, se plantean otras propiedades derivadas como la desviación de la densidad $\Delta\rho$, la desviación de la tensión superficial $\Delta\sigma$, y la desviación de la viscosidad $\Delta\eta$. Sus ecuaciones se presentan a continuación.

$$\Delta\rho = \rho - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \rho_i \quad 2.6$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla y ρ_i la densidad de cada componente puro.

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \sigma_i \quad 2.7$$

Donde σ es la tensión superficial de la mezcla y σ_i la tensión superficial de cada componente puro.

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^2 x_i \cdot \eta_i \quad 2.8$$

Donde η es la viscosidad de la mezcla y η_i la viscosidad de cada componente puro.

Las ecuaciones anteriores muestran como la desviación, tanto de la tensión superficial y de la viscosidad, se determinarán teniendo en cuenta el valor de la propiedad de la mezcla y el valor de la propiedad para cada sustancia pura afectada por la fracción molar, propiedades obtenidas experimentalmente.

2.2.2 Mezclas ternarias

Para las mezclas ternarias se utilizará la siguiente nomenclatura:

1. Éster: Propanoato de butilo
2. Alcano 1: Heptano
3. Alcano 2: Octano

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

Las ecuaciones planteadas en el apartado anterior para mezclas binarias son válidas para n número de componentes. Siendo ahora el número de componentes $n = 3$, resulta:

Volumen molar de exceso:

$$V^E = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^3 x_i \cdot M_i - \sum_{i=1}^3 \frac{x_i \cdot M_i}{\rho_i} \quad 2.9$$

Desviación de la densidad:

$$\Delta\rho = \rho - \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \rho_i \quad 2.10$$

Desviación de la tensión superficial:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \sigma_i \quad 2.11$$

Desviación de la viscosidad:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \eta_i \quad 2.12$$

2.3 ISOTERMA DE GIBBS

El concepto de tensión superficial en un líquido hace referencia a la tensión que existe entre una fase líquida y una fase gaseosa. La teoría formulada por Gibbs explica la tensión superficial de un líquido.

En termodinámica, se define como fase a una región del espacio con propiedades intensivas constantes. Si se tienen dos fases en contacto, deben diferenciarse en alguna de estas propiedades y, por lo tanto, debe existir una zona de transición donde las propiedades cambien desde su valor en una primera fase hasta el valor en la segunda fase. La región tridimensional de contacto entre dos fases se denomina interfase o región interfásial.

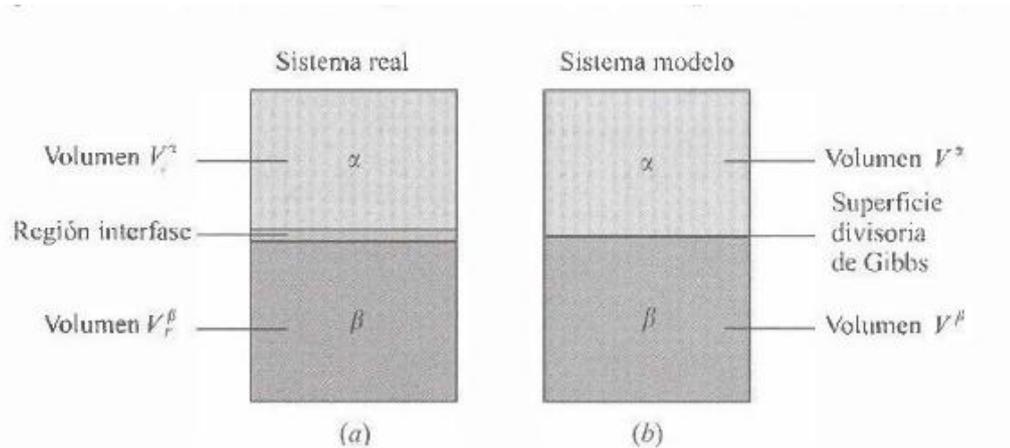


Figura 1. (a) Sistema bifásico real: fase α , fase β y área o región interfasial. (b) Representación de la superficie divisoria correspondiente al modelo de Gibbs. (Levine, 2008)

Se puede observar en la Figura 1, la variación de una propiedad intensiva (Q_i) desde su valor en la región o fase α hasta el valor de la misma en la región β , notando la variación de esta en la región interfasial.

En los sistemas analizados en el presente trabajo, una de las fases es el aire a presión atmosférica. A fin de simplificar el análisis de los fenómenos de superficie para los sistemas de estudio, se considerará que el efecto de la fase gaseosa (aire) sobre la fase líquida puede despreciarse.

Según la teoría propuesta por Gibbs, se toma como hipótesis que la región superficial y el seno del líquido pueden considerarse termodinámicamente como dos fases distintas que se encuentran en equilibrio. Así es que, los potenciales químicos de cada fase cumplen la igualdad:

$$\mu_i^S = \mu_i \quad 2.13$$

Donde μ_i^S es el potencial en la región superficial y μ_i el potencial en el seno del líquido.

Además, considerando como hipótesis que los volúmenes molares de los componentes puros en la región de la interfase y en el seno del líquido son iguales, es posible obtener la ecuación propuesta por Sprow y Prausnitz (Sprow & Prausnitz, 1966):

$$\sigma = \sigma_i + \frac{R \cdot T}{A_i} \cdot \ln \frac{x_i^S \cdot \gamma_i^S}{x_i \cdot \gamma_i} \quad 2.14$$

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

Siendo σ_i la tensión superficial del componente i , A_i el área superficial del componente i , x_i y x_i^s las fracciones molares del componente i en el seno y en la superficie, respectivamente; γ_i y γ_i^s el coeficiente de actividad de la especie i en el seno y en la superficie. El área superficial A_i , puede ser estimada a partir de la correlación propuesta por Sprow y Prausnitz (Sprow & Prausnitz, 1967)

$$A_i = v_i^{2/3} \cdot N_A^{1/3} \quad 2.15$$

En esta correlación, v_i es el volumen molar del componente i , y N_A es el número de Avogadro.

Según la modelización líquido-aire propuesta por Gibbs (Levine, 2008), se reemplaza la región superficial donde las propiedades cambian de forma gradual, por una superficie divisoria de volumen nulo que actúa como una tercera fase del sistema donde las propiedades cambian de forma abrupta.

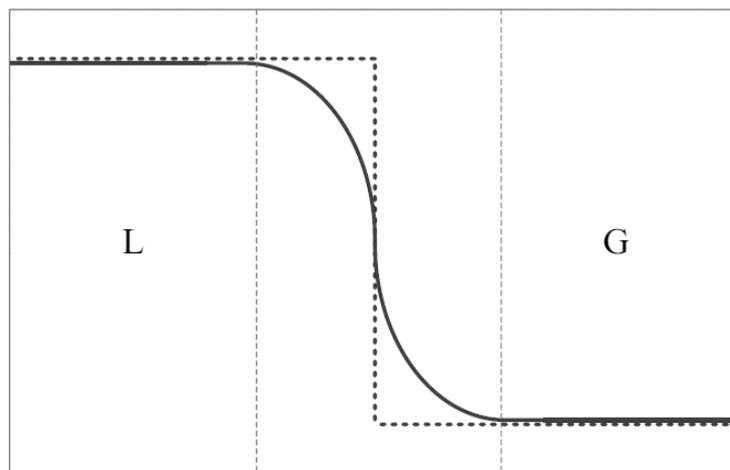


Figura 2. Comparación de la curva gradual real representado en línea continua, y la variación abrupta propuesta por Gibbs para la región interfasial representado en línea punteada.

En la Figura 2, se puede notar como la región interfasial es reemplazada por la superficie divisoria propuesta por Gibbs, donde no existe cambio paulatino del valor de la propiedad analizada.

Las fases α y β se definen de modo tal que sus propiedades intensivas sean idénticas a las del sistema real, y las propiedades de la superficie divisoria se definen de forma que las del sistema hipotético coincidan con las del sistema real. Para poder limitar la superficie se define la concentración superficial de exceso Γ_i :

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A^s} = \frac{n_i^t - n_i}{A^s} \quad 2.16$$

En la Ecuación 2.17, n_i^s es el número de moles en la superficie y se obtiene como diferencia del número de moles totales en el sistema (n_i^t) y el número de moles en el seno del líquido (n_i), y A^s es el área de la interfase.

Como el valor de la concentración superficial de exceso, Γ_i , depende del posicionamiento de la superficie divisoria, se define la adsorción relativa del componente 2 respecto del componente 1, resultando así una expresión independiente de la posición.

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \cdot \frac{c_2}{c_1} \quad 2.17$$

Donde c_1 y c_2 son las concentraciones molares de los componentes 1 y 2 en el seno del líquido.

Conociendo el valor de $\Gamma_2^{(1)}$ es posible arribar a conclusiones en relación a los fenómenos de superficie. Para el cálculo se requiere conocer la variación de la tensión superficial del sistema ($\partial\sigma$) con composición real a_2 :

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln a_2} \right) \quad 2.18$$

donde a_2 es la actividad del componente 2 en el seno del líquido y se calcula según $a_2 = x_2 \cdot \gamma_2$, siendo x_2 la fracción molar del componente 2 y γ_2 el coeficiente de actividad del componente 2. Resultando:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln (x_2 \cdot \gamma_2)} \right) \quad 2.19$$

En el presente trabajo, se va a modelar considerando una solución ideal, lo que resulta en $\gamma_2 = 1$

2.4 ECUACIONES DE CORRELACIÓN

En la bibliografía existen ecuaciones que permiten correlacionar los datos experimentales de sistemas binarios y ternarios. En este trabajo se utilizó la Ecuación de Redlich – Kister (Redlich & Kister, 1948) para los sistemas binarios y las ecuaciones de Cibulka (Cibulka, 1982), Nagata (Nagata, 1990) y Singh (Gupta & Singh, 2001) para el sistema ternario.

Las propiedades correspondientes a mezclas binarias y ternarias se analizaron utilizando un software llamado “Ternaction”, desarrollado dentro del grupo de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería. Mediante este software se puede realizar la correlación de diferentes propiedades con las ecuaciones mencionadas previamente. Siendo necesarios los datos experimentales de los tres binarios constituyentes para la estimación de las propiedades del sistema ternario.

Las ecuaciones mencionadas se describen a continuación.

2.4.1 Ecuación de Redlich – Kister

Para una mezcla binaria, la función de exceso de una propiedad termodinámica Q , a determinada presión y temperatura, puede ser descrita mediante la ecuación polinomial de Redlich-Kister (Redlich & Kister, 1948):

$$Q^E = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{k=0} A_k \cdot (x_1 - x_2)^k \quad 2.20$$

En esta expresión, x_1 y x_2 son las fracciones molares de cada componente y A_k son unos parámetros de ajuste, los cuales se determinan a partir de un análisis de regresión no lineal por mínimos cuadrados.

Combinando esta ecuación (2.20) con la definición de propiedad de exceso (2.2), la ecuación de ajuste resulta:

$$Q = x_1 \cdot Q_1 + x_2 \cdot Q_2 + x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{k=0} A_k \cdot (x_1 - x_2)^k \quad 2.21$$

Donde Q_1 y Q_2 son las propiedades de los componentes puros.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

A partir de la Ecuación 2.21, conociendo los valores de la propiedad para cada componente puro, es posible estimar el valor de la propiedad en un sistema binario, sin tener que determinarla experimentalmente.

2.4.2 Ecuación de Cibulka

Según lo planteado por Cibulka, (Cibulka, 1982), se pueden utilizar datos experimentales de los sistemas binarios para estimar los valores de las propiedades a analizar en los sistemas ternarios. Puntualmente, se describe que se usan valores de sistemas binarios para estimar volumen de exceso y densidad, sin embargo, esto es extrapolable a todas las propiedades.

En la correlación se utiliza la siguiente ecuación de ajuste:

$$Q_{123}^E = Q_{bin}^E + \Delta Q_{123} \quad 2.22$$

Q_{123}^E es la propiedad física de exceso de la mezcla ternaria, Q_{bin}^E es la contribución binaria a la propiedad física de exceso ternaria y ΔQ_{123} es la componente que representa la contribución ternaria.

Además, la contribución binaria puede escribirse como:

$$Q_{bin}^E = Q_{12}^E + Q_{13}^E + Q_{23}^E \quad 2.23$$

Donde Q_{12}^E , Q_{13}^E y Q_{23}^E las propiedades de exceso de las tres mezclas binarias.

El la ecuación 2.22, la componente de contribución ternaria puede expresarse como:

$$\Delta Q_{123} = Q_{123}^E - Q_{bin}^E = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \Delta_{123} \quad 2.24$$

Donde:

$$\Delta_{123} = A + B \cdot x_1 + C \cdot x_2 \quad 2.25$$

Siendo A , B y C constantes que surgen de la correlación.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

Así resulta la ecuación de correlación para las propiedades de exceso a partir de la Ecuación de Cibulka:

$$Q_{123}^E = Q_{12}^E + Q_{13}^E + Q_{23}^E + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (A + B \cdot x_1 + C \cdot x_2) \quad 2.26$$

Con un planteo análogo, se llega a la ecuación de correlación para las propiedades:

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (A + B \cdot x_1 + C \cdot x_2) \quad 2.27$$

En la última expresión (2.27) puede observarse que es posible estimar el valor de una propiedad de una mezcla ternaria conociendo los valores experimentales de la propiedad para los sistemas binarios constituyentes.

2.4.3 Ecuación de Nagata

Nagata & Tamura, (Nagata, 1990), estudiaron las entalpías molares de exceso para diversos sistemas binarios constituyentes de sistemas ternarios. A partir de este estudio, se puede extrapolar la expresión para, no solo la entalpía, sino también para el resto de las propiedades de exceso.

Según lo planteado en la publicación mencionada, la expresión correspondiente a la correlación de propiedades para el sistema ternario, resulta:

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \Delta_{123} \quad 2.28$$

Donde:

$$\frac{\Delta_{123}}{RT} = B_0 - B_1 \cdot x_1 - B_2 \cdot x_2 - B_3 \cdot x_1^2 - B_4 \cdot x_2^2 \quad 2.29$$

Siendo B_i las constantes de la correlación.

En la Ecuación 2.28 se observa que, conociendo los valores experimentales de la propiedad a analizar para los sistemas binarios constituyentes del sistema ternario, es posible calcular el valor de dicha propiedad en el sistema ternario.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

2.4.4 Ecuación de Singh

Gupta & Singh, (Gupta & Singh, 2001), analizan los datos experimentales de distintos sistemas binarios. Específicamente, se estudió densidad y viscosidad de los sistemas, buscando determinar la mejor expresión para correlacionar las propiedades de los sistemas ternarios.

Según el análisis realizado, la mejor expresión para correlacionar dichos resultados es:

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (A + B \cdot x_1 \cdot (x_2 - x_3) + C \cdot x_1^2 \cdot (x_1 - x_3)^2) \quad 2.30$$

Donde A , B y C son las constantes de la correlación.

Al igual que lo observado en los métodos anteriores, según la Ecuación 2.30 es suficiente conocer los valores de la propiedad para los sistemas binarios constituyentes para calcular el valor de la propiedad correspondiente para el sistema ternario.

2.5 MODELOS DE SOLUCIÓN GEOMÉTRICA

Los modelos de solución geométrica son expresiones matemáticas empíricas, que permiten relacionar las propiedades de mezclas multicomponentes con datos de las mezclas binarias constituyentes.

Las ecuaciones de predicción pueden clasificarse en simétricas y asimétricas.

En el presente trabajo, se han utilizado para el sistema ternario en estudio los modelos geométricos de que detallan a continuación, haciendo uso del software “Ternaction”.

2.5.1 Ecuación de Jacob – Fitzner

El modelo de Jacob-Fitzner (Jacob & Fitzner, 1977), dentro de la clasificación mencionada es simétrica, esto se debe a que no se tiene en cuenta el orden en que se mezclan los componentes de la mezcla, considerando equivalente la contribución de cada una de las mezclas binarias.

La ecuación propuesta para este modelo es:

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

$$Q_{123}^E = Q_{bin}^E + Q_{ter}^E \quad 2.31$$

Donde Q_{bin}^E es la suma de las contribuciones de los binarios a la mezcla ternaria

$$Q_{bin}^E = Q_{12}^E(x_1, x_2) + Q_{13}^E(x_1, x_3) + Q_{23}^E(x_2, x_3) \quad 2.32$$

Además, Q_{ter}^E , en la Ecuación 2.31, corresponde a la contribución ternaria. En cada modelo se expresa como una función más o menos compleja de las fracciones molares de cada componente de la mezcla.

Si se considera $Q_{ter}^E = 0$, es decir, no se toman en cuenta los términos de orden superior al binario, la ecuación adquiere carácter predictivo, ya que se podría determinar la magnitud multicomponente únicamente con los datos obtenidos de las mezclas binarias, de tal forma que se escogería un determinado criterio geométrico que relacione un punto de composición ternaria con cada una de las mezclas binarias vinculadas.

Según el modelo de Jacob-Fitzner, la expresión que correlaciona las propiedades para el sistema ternario es:

$$Q_{123}^E = \frac{x_1 \cdot x_2}{(x_1 + x_3/2) \cdot (x_2 + x_3/2)} \cdot Q^E(x'_1, x'_2) + \frac{x_1 \cdot x_3}{(x_1 + x_2/2) \cdot (x_3 + x_2/2)} \cdot Q^E(x'_1, x'_3) + \frac{x_2 \cdot x_3}{(x_2 + x_1/2) \cdot (x_3 + x_1/2)} \cdot Q^E(x'_2, x'_3) \quad 2.33$$

En esta expresión, x_i es la fracción molar de los componentes del sistema ternario y $Q^E(x'_i, x'_j)$ es la propiedad de exceso medida de una mezcla de composición binaria (x'_i, x'_j) , donde $x'_i = 1 - x'_j$ y $x'_i - x'_j = x_i - x_j$

En la Ecuación 2.33, se siguen los caminos más cortos desde el punto de composición ternaria hasta los puntos de composición binaria. Como se puede observar en la Figura 3, el punto Q_{123} correspondiente a el valor de la propiedad para el sistema ternario quedará determinado por el aporte de cada binario Q_e de forma tal que la distancia sea mínima.

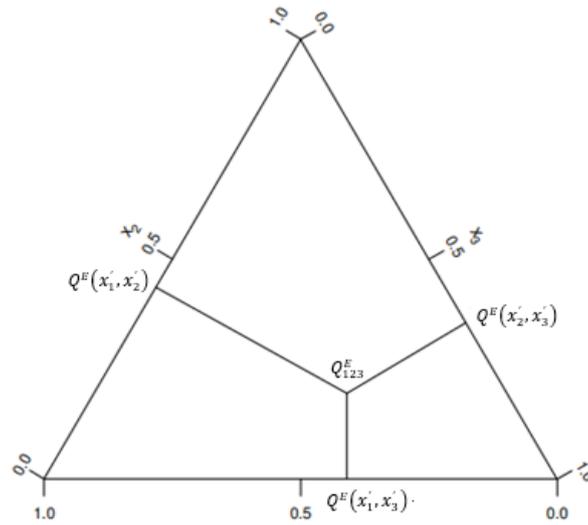


Figura 3. Representación de los caminos de composición según el modelo de Jacob-Fitzner.

2.5.2 Ecuación de Kohler

Este método también forma parte de los modelos de solución geométrica, y su ecuación de predicción se clasifica como simétrica por lo que se trata de forma idéntica a los tres sistemas binarios constituyentes.

Inicialmente, Kohler (Kohler, 1960), propuso la ecuación para estimar la energía libre de Gibbs de exceso de una mezcla ternaria, pero puede extenderse a cualquier propiedad de exceso de una solución tricomponente, Q_{123}

$$Q_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 \cdot Q_{12}^E + (x_1 + x_3)^2 \cdot Q_{13}^E + (x_2 + x_3)^2 \cdot Q_{23}^E \quad 2.34$$

La propiedad de exceso de las mezclas binarias, Q_{ij}^E , de composición (x_i^o, x_j^o) .

$$Q_{ij}^E = x_i^o \cdot x_j^o \sum_{s=0}^n A_s^{ij} \cdot (x_i^o - x_j^o)^s \quad 2.35$$

A_s^{ij} son los coeficientes ajustables para la mezcla binaria $i + j$.

$$x_i^o = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \quad 2.36$$

$$x_j^o = 1 - x_i^o = \frac{x_j}{(x_i + x_j)} \quad 2.37$$

Las fracciones molares x_i^o y x_j^o pueden ser obtenidas como proyecciones de los puntos de composición ternaria sobre el eje del sistema binario que corresponda en el diagrama triangular. En este modelo, se considera una proyección directa, a diferencia de lo planteado en el método anterior.

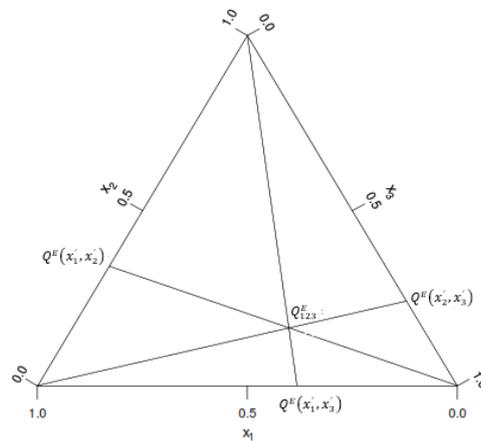


Figura 4. Representación de las proyecciones para la obtención de la composición de mezclas binarias a partir del punto ternario, según el modelo de Kohler.

2.5.3 Ecuación de Radojkovic

Radojkovic (Radojkovic N., 1977), propuso la ecuación:

$$Q_{123}^E = Q_{12}^E(x_1, x_2) + Q_{13}^E(x_1, x_3) + Q_{23}^E(x_2, x_3) \quad 2.38$$

Donde Q_{ij}^E se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a las composiciones (x_i^o, x_j^o) . Las contribuciones binarias son evaluadas usando directamente las fracciones molares ternarias.

2.5.4 Ecuación de Tsao Smith

Tsao y Smith (Tsao & Smith, 1953), propusieron una ecuación donde se considera la mezcla ternaria como una composición pseudo binaria, donde se añade el primer componente a una mezcla binaria de 2 y 3.

$$Q_{123}^E = \frac{x_2}{1 - x_1} \cdot Q_{12}^E(x_1^o, x_2^o) + \frac{x_3}{1 - x_1} \cdot Q_{13}^E(x_1^o, x_3^o) + (1 - x_1) \cdot Q_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad 2.39$$

Donde $Q_{ij}^E(x_i^o, x_j^o)$, se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a la composición (x_i^o, x_j^o) . Las contribuciones binarias son evaluadas en $x_i^o = x_1$ y $x_j^o = 1 - x_i^o$ para los sistemas binarios 1 – 2 y 1 – 3. Mientras que para el sistema 2 – 3, se utiliza $x_2^o = x_2/(x_2 + x_3)$ y $x_3^o = x_3/(x_2 + x_3)$.

La ecuación presentada por Tsao y Smith es de tipo asimétrica. En estos casos, el orden de los componentes de la mezcla si se considera influyente, obteniéndose diferentes resultados según el orden considerado.

Entonces, alternativamente se pueden evaluar las contribuciones binarias con $x_i^o = x_2$ y $x_j^o = 1 - x_i^o$ para los sistemas binarios 2 – 1 y 2 – 3, y para el sistema 3 – 1, $x_3^o = x_3/(x_1 + x_3)$ y $x_1^o = x_1/(x_1 + x_3)$.

Y una tercera alternativa, usar $x_i^o = x_3$ y $x_j^o = 1 - x_i^o$ para los sistemas binarios 3 – 1 y 3 – 2, y $x_1^o = x_1/(x_1 + x_2)$ y $x_2^o = x_2/(x_1 + x_2)$, para el sistema 1 – 3.

Al hacer uso de este tipo de ecuaciones, es conveniente determinar el orden adecuado para la obtención de los mejores resultados.

En la siguiente representación ternaria, donde se ilustran los Q_{ij}^E para el modelo de Tsao y Smith, puede notarse que, según el orden de los componentes, la propiedad resultante del sistema ternario resultaría diferente.

Capítulo 2: MARCO TEÓRICO

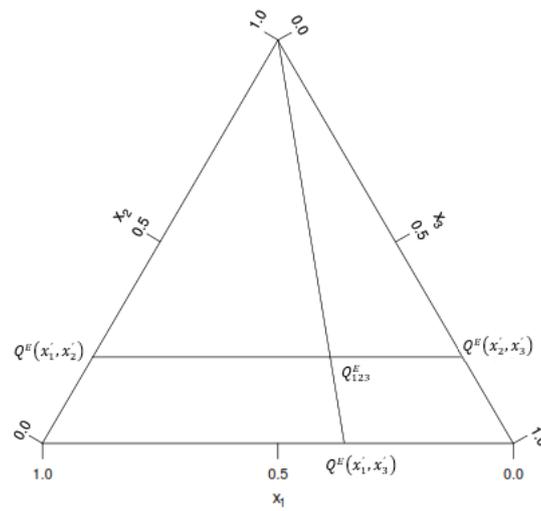


Figura 5. Representación de los cambios de composición, según el modelo de Tsao-Smith.

2.6 DESVÍO ESTÁNDAR

La lectura de resultados numéricos se obtiene de instrumentos que están sujetos a error, incluso si el observador es capaz de leer la escala con gran precisión, la medición en cualquier momento particular está sujeta a fluctuaciones aleatorias e impredecibles de las condiciones ambientales (variando la temperatura, fluctuaciones de voltaje en el suministro eléctrico, ruido en el equipo, vibraciones mecánicas) que afectan la respuesta del instrumento. Así las repeticiones de la medición generalmente producen lecturas diferentes, distribuidas aleatoriamente en un rango pequeño.

Cualquiera que sea el instrumento utilizado podemos decir que las mediciones están sujetas a error aleatorio. Una declaración de preciso de una medición se refiere a su reproducibilidad cuando la medición se realiza repetidamente con la misma instrumentación y, por tanto, es una expresión de la incertidumbre debida al error aleatorio. Ante la inevitabilidad del error aleatorio, se suelen realizar varias mediciones de una determinada magnitud física y luego promediarlas para obtener un valor que (se espera) sea más confiable que cualquier medición individual. El promedio o media de N mediciones de una variable experimental x es:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad 2.40$$

Donde x_i es el resultado de la i -ésima medición.

El observador también suele indicar de algún modo la dispersión de las mediciones que se incluyen en esta expresión para dar una indicación de la precisión. Una forma simple es indicar el rango de valores medidos:

$$R = x_{\text{máximo}} - x_{\text{mínimo}} \quad 2.41$$

Por diversas razones, esto no proporciona una medida muy clara de la precisión de las mediciones individuales, pero puede utilizarse como base para realizar estimaciones rápidas.

Una medida de dispersión y la más generalizada es la varianza (s^2) o su raíz cuadrada, el desvío estándar (s), esta medida de precisión que no está sesgada por el tamaño de la muestra y se define como:

$$s^2 \equiv \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad 2.42$$

Se debe prestar especial atención al divisor $(N - 1)$, que se conoce como el número de “grados de libertad” y es igual al número de datos independientes en los que se basa el cálculo de s . Los N valores de x en esta etapa no son todos independientes; se ha utilizado un grado de libertad para calcular la media.

La diferencia entre un denominador que considere o no la cantidad de grados de libertad que quedan dependientes en las ecuaciones anteriores no es importante cuando se tienen muchas mediciones, pero cobra relevancia cuando N es pequeño.

En el caso del cálculo de desvío estándar de este trabajo se consideró que los grados de libertad son $N - p$, donde p son los coeficientes de ajuste utilizados, de ese modo la ecuación para el cálculo del desvío estándar resulta:

$$s^2 = \sum_{i=1}^N \Delta x^2 / (N - p) \quad 2.43$$

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 SUSTANCIAS UTILIZADAS

Para la determinación experimental de las propiedades se utilizaron las siguientes sustancias:

- Propanoato de butilo, marca ALDRICH, 99% de pureza
- Heptano, marca Fluka, 99,5% de pureza
- Octano, marca Fluka, 99,5% de pureza



Figura 6. Sustancias puras utilizadas, de izquierda a derecha: Propanoato de Butilo, Heptano y Octano.

Con el fin de evaluar la calidad de las sustancias y la precisión de las técnicas experimentales utilizadas en la determinación de las propiedades, en las siguientes tablas se comparan los resultados experimentales y los obtenidos en literatura para cada una de las sustancias.

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

Tabla 3.1. Comparación de las propiedades densidad ρ , tensión superficial σ y viscosidad η experimentales y de literatura para el Propanoato de Butilo.

T K		ρ g. cm ⁻³	σ mN.m ⁻¹	η mPa.s
288,15	Exp.	0,88095	26,12	0,861
	Lit.	-	-	-
293,15	Lit.	0,87630 ⁱ	25,30 ⁱⁱ	0,800 ⁱⁱ
298,15	Exp.	0,87110	25,14	0,732
	Lit.	0,87140 ⁱ	-	-
308,15	Exp.	0,86119	23,97	0,637
	Lit.	-	-	-

Tabla 3.2. Comparación de las propiedades densidad ρ , tensión superficial σ y viscosidad η experimentales y de literatura para el Heptano.

T K		ρ g. cm ⁻³	σ mN.m ⁻¹	η mPa.s
288,15	Exp.	0,68797	21,03	0,440
	Lit.	0,68828 ⁱⁱⁱ	20,63 ^{iv}	0,436 ⁱ
298,15	Exp.	0,86119	19,98	0,389
	Lit.	0,67946 ^v	19,66 ^{iv}	0,391 ⁱ
308,15	Exp.	0,67096	18,84	0,357
	Lit.	0,67112 ^{vi}	18,68 ^{iv}	0,671 ⁱ

Tabla 3.3. Comparación de las propiedades densidad ρ , tensión superficial σ y viscosidad η experimentales y de literatura para el Octano.

T K		ρ g. cm ⁻³	σ mN.m ⁻¹	η mPa.s
288,15	Exp.	0,70662	22,64	0,578
	Lit.	-	22,10 ^{iv}	0,581 ⁱ
298,15	Exp.	0,69856	21,44	0,513
	Lit.	0,69854 ⁱ	21,15 ^{iv}	0,513 ⁱ
308,15	Exp.	0,69043	20,33	0,455
	Lit.	0,69040 ^{vi}	20,19 ^{iv}	0,457 ⁱ

ⁱ (Das, Frenkel, Gallada, Marsh, & Wilhoit, 1993)

ⁱⁱ (The Dow Chemical Company, 2002)

ⁱⁱⁱ (Alonso, Guerrero, Montaña, Lafuente, & Artigas, 2011)

^{iv} (Jasper J. J., 1972)

^v (Riddick, Bunger, & Sakano, 1986)

^{vi} (Cisneros-Perez, Reza-San Germán, Manriquez-Ramirez, & Zúñiga-Moreno, 2012).

En líneas generales, los sistemas estudiados en el presente trabajo constituyen mezclas no electrolíticas y no reaccionantes, formadas por un éster (Propanoato de Butilo) y un alcano lineal (Heptano u Octano). En la siguiente figura, se observan las representaciones de las tres moléculas.

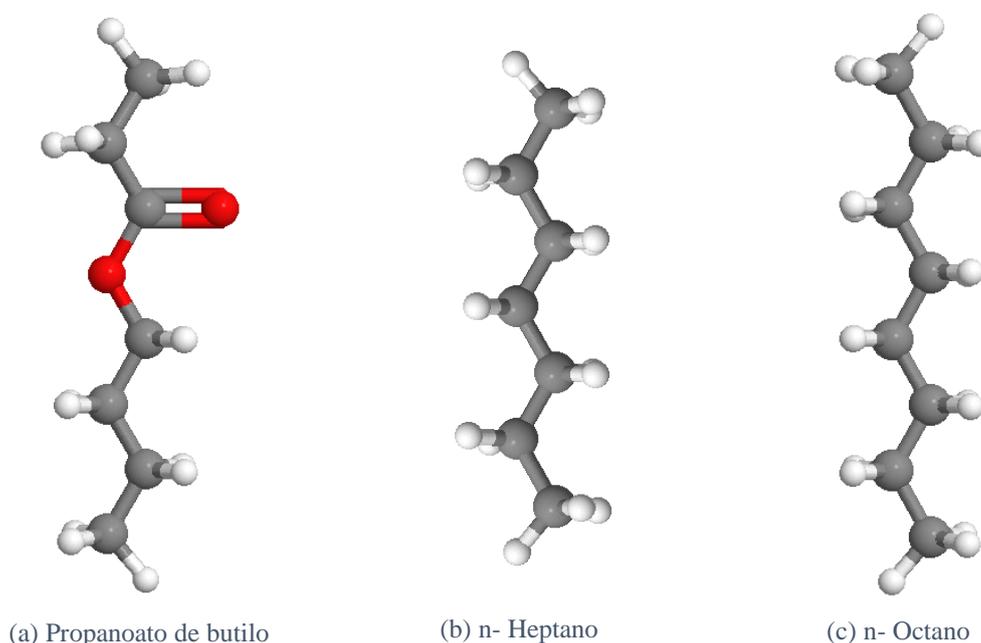


Figura 7. Estructura molecular de las sustancias en estudio: (a) Propanoato de Butilo, (b) n- Heptano y (c) n- Octano. Las imágenes presentadas fueron realizadas en “Biomodel” (Herráez Sánchez, s.f.).

Para poder explicar determinadas características y comportamientos de las mezclas, se explica a continuación la naturaleza química y las interacciones intermoleculares de las sustancias.

Respecto a los alcanos, tanto el heptano como el octano son moléculas lineales y no polares, constituidas por enlaces covalentes $C - C$ y $C - H$ del tipo σ . Por la naturaleza de los enlaces, el único tipo de fuerza de atracción que puede darse entre moléculas de alcanos es la interacción de dipolos inducidos. Estas interacciones que reciben el nombre de fuerzas inducidas de London (Carey, 2000) y surgen debido a las fluctuaciones aleatorias en el posicionamiento de los electrones alrededor de los núcleos que conforman las moléculas. Una alteración temporal en la distribución de carga de una molécula, da lugar a una polaridad instantánea sobre la misma. Al mismo tiempo, esto genera una distorsión de la nube electrónica de las moléculas vecinas, por lo que la propagación de esta fenómeno resulta en una inducción de dipolos sobre las moléculas vecinas.

Al incrementarse el tamaño molecular, las fuerzas de London se hacen más grandes, y aumenta la probabilidad de que se produzca inducción de dipolo sobre la molécula. Por esto, se espera que las fuerzas de dispersión del octano sean mayores que las del heptano.

Por otro lado, en el éster (propanoato de butilo), se destaca la presencia de un grupo funcional carbonilo en su estructura. En dicho grupo, tanto el oxígeno como el carbono presentan hibridación sp^2 , por lo que los átomos unidos a los mismos se encuentran dispuestos en geometría trigonal plana.

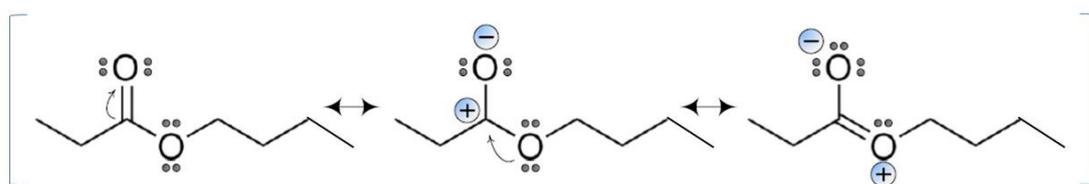


Figura 8. Estructuras resonantes del Propanoato de Butilo.

3.2 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

La medición de propiedades se efectuó para una serie de mezclas tales que permitieran abarcar todo el rango de composiciones para los sistemas binarios en estudio. Las concentraciones se expresan en términos de fracciones molares, de forma tal que, si se conoce x_1 , el valor de x_2 resulta dependiente según la relación:

$$x_1 + x_2 = 1 \quad 3.1$$

Donde x_1 representa la fracción molar del Propanoato de Butilo y x_2 la del alcano, heptano u octano, según corresponda.

El barrido de composiciones contemplado consistió en un total de nueve mezclas para cada sistema binario, en un rango entre $x_1 = 0,1$ y $x_1 = 0,9$, con un paso de 0,1.

La verdadera composición de cada mezcla preparada se determinó con exactitud por pesada en una balanza electrónica AND AR-200, cuya precisión es de $\pm 1 \cdot 10^{-4}g$. La metodología experimental consistió en registrar inicialmente la masa del envase vacío, y luego la masa resultante al añadir secuencialmente cada uno de los componentes de la mezcla.

La composición resultante puede obtenerse según:

$$x_1 = \frac{\frac{G_1 - G_0}{M_1}}{\frac{G_1 - G_0}{M_1} + \frac{G_2 - G_1}{M_2}} \quad 3.2$$

Donde G_0 representa la masa del envase vacío y de su tapa, G_1 la masa que resulta al añadir el Propanoato de Butilo y G_2 la masa final, al añadir el alcano. Mientras que M_1 y M_2 son las masas molares del éster y del alcano, respectivamente.

Todas las mezclas se prepararon en envases de vidrio de 10 ml con tapa hermética.



Figura 9. Balanza electrónica AND AR-200. De izquierda a derecha, la primera pesada del envase de vidrio con su tapa, luego las pesadas sucesivas al agregar cada uno de los componentes de la mezcla binaria.

Con el fin de obtener mezclas de composiciones próximas a las del rango establecido como orientativo, se calcularon los volúmenes que se debían agregar de cada componente en cada uno de los casos. Dichos volúmenes están dados por:

$$V_i = \frac{x_i \cdot \rho_i \cdot V \cdot M_i}{x_j \cdot \rho_i \cdot M_j + x_i \cdot \rho_j \cdot M_j} \quad 3.3$$

V es el volumen total de la mezcla y V_i es el volumen de la especie i que se debe emplear para alcanzar la concentración deseada, x_i y x_j son las fracciones molares que se busca obtener de los componentes i y j , ρ_i y ρ_j son las densidades tabuladas a temperatura

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

ambiente de los componentes utilizados y M_i y M_j son las masas molares de los componentes i y j respectivamente.

La extracción de los volúmenes se realizó en todos los casos con jeringas de precisión “Hamilton” de 1 ml, 2 ml y 5 ml dependiendo del volumen requerido en cada caso.



Figura 10. Jeringas de precisión “Hamilton” utilizadas en la preparación de las mezclas.

3.3 DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

A continuación, se listan los equipos utilizados en el presente trabajo para la determinación experimental de densidad, tensión superficial y viscosidad, con una descripción detallada del funcionamiento de cada uno de ellos.

3.3.1 Analizador de pulsos ultrasónicos ANTON DSA 5000

El equipo cuenta con una celda de vidrio de borosilicato en forma de U donde se coloca la muestra en estudio, un oscilador de referencia y una celda ultrasónica. La temperatura de la muestra es controlada mediante dos resistencias de platino Pt-100 en conjunto con bombas de calor por efecto Peltier.

Cuenta con diez métodos de medición que contemplan las configuraciones experimentales más usuales. En el presente trabajo, se utilizó el método DENS&VOS, el

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

cual permite medir la densidad y la velocidad del sonido de muestras con viscosidades menores a $700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

La precisión en la determinación de la densidad es de $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, mientras que el control de la temperatura se realiza con una precisión de $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}$.



Figura 11. Analizador de pulsos ultrasónicos ANTON PARA DSA 5000.

Para la determinación de densidades, la celda en forma de U es excitada mediante un transductor piezoeléctrico ultrasónico, provocando así una oscilación para las eigenfrecuencias asociadas al sistema. Estas oscilaciones son detectadas mediante sensores ópticos y transformadas en una corriente alterna de igual frecuencia.

Las eigenfrecuencias están relacionadas con la masa del sistema y, por ello, con la densidad de la muestra. Su funcionalidad puede obtenerse a partir de un modelo de masa-resorte que describe un movimiento armónico simple.

El cálculo de la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico de masa m que ha sido excitado electrónicamente, con un líquido en su interior cuya densidad ρ se busca determinar, la frecuencia del oscilador es dependiente únicamente de la masa del líquido que se encuentre en la parte vibratoria del tubo, y como el volumen dentro del tubo es siempre el mismo, no se requieren medidas volumétricas adicionales. Para obtener una

expresión matemática de densidad para estas condiciones de operación, se puede partir de un esquema simplificado del comportamiento del tubo, por ejemplo, un oscilador sin amortiguación. Según esta analogía, el sistema de vibración presenta una frecuencia de oscilación forzada ω y un desfase ϕ , causando un desplazamiento x que modifica la posición de equilibrio del oscilador. El sistema tiende a recuperar su posición de equilibrio, generando una fuerza igual y opuesta a la causada por el desplazamiento, de modo que la ecuación de movimiento del sistema es:

$$F_0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \phi) = -k \cdot x + m \cdot \frac{dx}{dt^2} \quad 3.4$$

Siendo k el módulo de elasticidad del sistema.

La solución de la ecuación homogénea para el movimiento armónico simple con frecuencia natural de vibración $\omega_0^2 = k/m$, es:

$$x = x_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t + \phi_0) \quad 3.5$$

Considerando el término no homogéneo, la solución será:

$$x = c \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad 3.6$$

El movimiento real es debido a la superposición de las oscilaciones correspondiente a dos frecuencias, ω y ω_0 . Este resultado, corresponde al movimiento armónico, donde la amplitud varía con la frecuencia según:

$$c = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad 3.7$$

La mejor condición para detectar esta vibración es en resonancia, cuando la amplitud se hace máxima, cuando $\omega = \omega_0$.

Considerando entonces que $\omega_0^2 = k/m$, donde m es la masa del sistema, es decir, la masa del tubo vacío (m_{celda}) más la masa de la muestra de densidad ρ que ocupa el volumen V de la celda ($m_{muestra}$). Y el período τ es el inverso de la frecuencia ω , resulta:

$$\tau = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{(\rho \cdot V)_{muestra} + m_{celda}}{k}} \rightarrow \rho = A \cdot \tau^2 - B \quad 3.8$$

Donde A y B se conocen como constantes del equipo y se determinan a partir de la calibración. Se aprecia entonces que las eigenfrecuencias del sistema se verán influenciadas solamente por el volumen de la muestra contenida entre los modos estacionarios fijados por los puntos de apoyo de la celda.

El equipo incorpora a la ecuación anterior factores de correlación f_1 y f_2 que contemplan desviaciones debidas a la temperatura y a la viscosidad de la muestra, así como también, las no linealidades presentes en el sistema. Además, no registra el período de oscilación de la celda en forma independiente, sino que lo compara con el oscilador de referencia mediante un cociente, Q , entre ambos.

$$\rho = A \cdot f_1 \cdot Q^2 - B \cdot f_2 \quad 3.9$$

Las desviaciones por viscosidad se manifiestan como una disminución de la frecuencia fundamental de resonancia del sistema y como un desplazamiento aparente de los nodos estacionarios de las oscilaciones. No obstante, para el método DENS&VOS, los valores de densidad se encuentran compensados por viscosidad, por lo que este error no debe ser considerado.

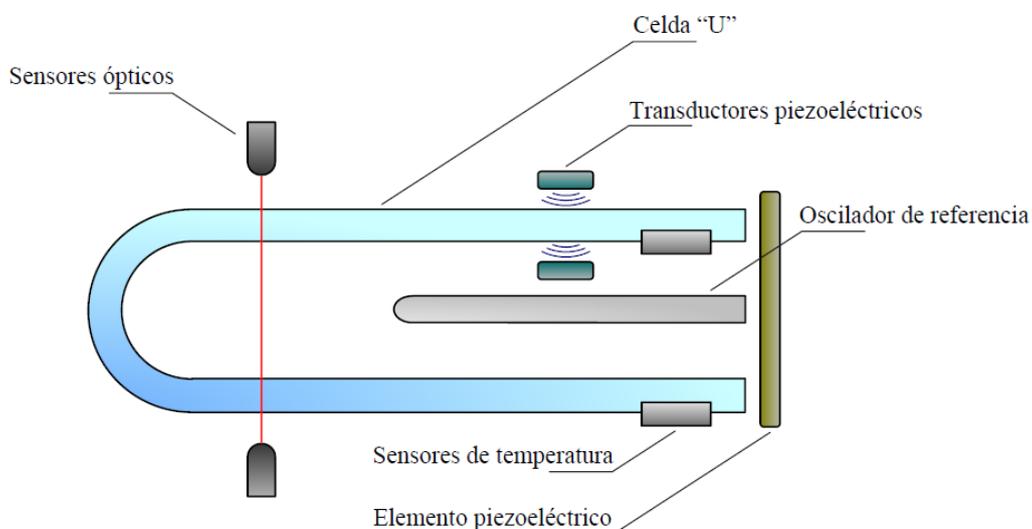


Figura 12. Representación esquemática de los componentes de la celda del analizador de pulsos ultrasónicos ANTON PARA DSA 5000.

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.3.2 Tensiómetro LAUDA TTV2

El equipo consiste en una unidad mecánica que opera en conjunto con una unidad de control electrónico. En la unidad mecánica, dos husillos accionados por un motor permiten controlar la posición del vástago de una jeringa de alta precisión que contiene la muestra en estudio.

Montado a dicha jeringa se dispone un tubo capilar de 1,385 *mm* de radio externo, el cual se encuentra posicionado dentro de una cubeta sellada a la atmósfera. Asimismo, la jeringa se monta dentro de una camisa por la que circula líquido refrigerante y la cubeta se conecta al mismo circuito de refrigeración.

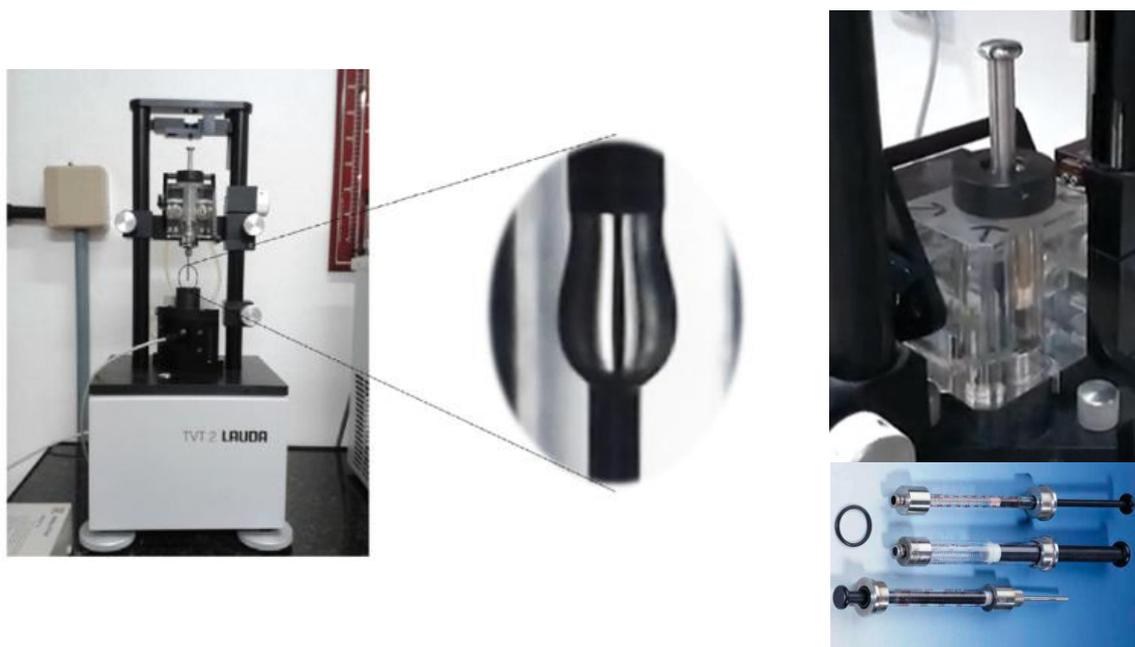


Figura 13. Tensiómetro LAUDA TTV2. A la izquierda, la imagen del equipo y en aumento la vista de la formación de la gota. A la derecha arriba, la jeringa del tensiómetro montada dentro de la camisa refrigerante, y debajo la jeringa donde se carga la muestra.

Se aplicó el modo de medición STD, para el cual la tasa de vaciado de la jeringa se mantiene constante. Dicho parámetro se fijó en un valor de $60 \text{ s} \cdot \mu\text{l}^{-1}$.

El movimiento del vástago induce la formación y crecimiento de una gota colgante sobre la punta del capilar. Cuando la misma alcanza su tamaño crítico, se desprende y es registrada por el sensor fotoeléctrico de barrera de luz instalado en el equipo. Esta situación ocurre cuando el peso de la gota compensa las fuerzas intermoleculares debidas a la tensión superficial, lo que conduce al siguiente balance de fuerzas:

$$\sigma \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{cap} = \Delta \rho \cdot V \cdot g \cdot F \quad \rightarrow \quad \sigma = \frac{\Delta \rho \cdot V \cdot g \cdot F}{2 \cdot \pi \cdot r_{cap}} \quad 3.10$$

Siendo r_{cap} el radio del tubo capilar, $\Delta \rho$ la diferencia de densidades entre las fases intervinientes (en este caso, muestra líquida y aire), g la aceleración de la gravedad, V el volumen crítico de la gota y F un factor de corrección.

La necesidad de un factor de corrección es una consecuencia de la naturaleza dinámica del mecanismo de fragmentación de una gota. Dicho proceso comienza cuando el peso de la misma aumenta por encima del valor de equilibrio anterior al mencionado. A su vez, culmina con la formación de la gota principal, una gota residual sobre el extremo del tubo capilar y una o más gotas salientes. La presencia de estas últimas, es el resultado de la inestabilidad mecánica del acuellamiento generado durante el desprendimiento.

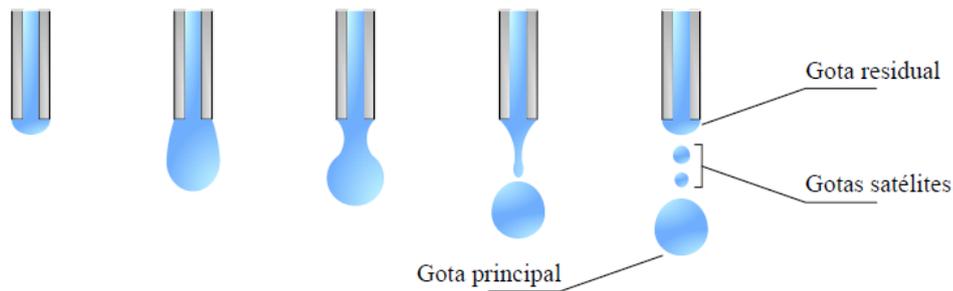


Figura 14. Esquema del proceso de crecimiento y fragmentación de una gota en el tubo capilar del tensiómetro.

El hecho de que el volumen residual sea dejado atrás durante el desprendimiento de la gota, justifica la inclusión de un factor de corrección. Harkins y Brown (Zhang & Mori, 1993) introdujeron este factor como una función de r_{cap}/a , donde a es una constante capilar que depende de la tensión superficial del líquido. Esto conduce a una ecuación implícita de σ que debe ser resuelta en forma iterativa. En su lugar, el equipo emplea una ecuación polinomial propuesta por Wilkinson (Wilkinson & Kidwell, 1971) que vincula r_{cap}/a con $r_{cap}/V_c^{1/3}$, ya que con este último cociente resulta posible obtener σ de forma directa.

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

La precisión en la determinación de la tensión superficial es de $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Y la temperatura, controlada de forma externa mediante un baño LAUDA RP 1840 y registrada con un termómetro digital ERTCOHART con una precisión de $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$.



Figura 15. Baño LAUDA RP 1840, que se utilizó para regular la temperatura del fluido refrigerante. A la derecha, se observa el termostato y su conexión con el tensiómetro LAUDA TVT2.

Cada valor de tensión superficial se obtuvo a partir de una media ponderada de tres mediciones de la forma $\sigma_i \pm \Delta\sigma_i$. Se emplearon factores de ponderación cuadráticos, ya que de esta manera se obtiene un estimador de máxima verosimilitud.

$$\sigma_{wav} = \frac{\sum_{i=1}^5 \frac{\sigma_i}{\Delta\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^5 \frac{1}{\Delta\sigma_i^2}} \quad 3.11$$

Cada una de estas mediciones se obtuvo a partir de una corrida de tres gotas, para las cuales se fijó una desviación estándar máxima de $5\mu\text{m}$. Esta medida de dispersión sirve como criterio para conservar o descartar los datos de una corrida, siendo la variable asociada el recorrido del vástago por cada gota desprendida.

Tanto el control del equipo, como la adquisición de datos se realizó mediante un software proporcionado por LAUDA.

3.3.3 Viscosímetro CANNON FENSKE

El viscosímetro Ostwald-Cannon-Fenske consiste en un tubo en forma de U con un tubo capilar en su interior, como se muestra en la siguiente figura:

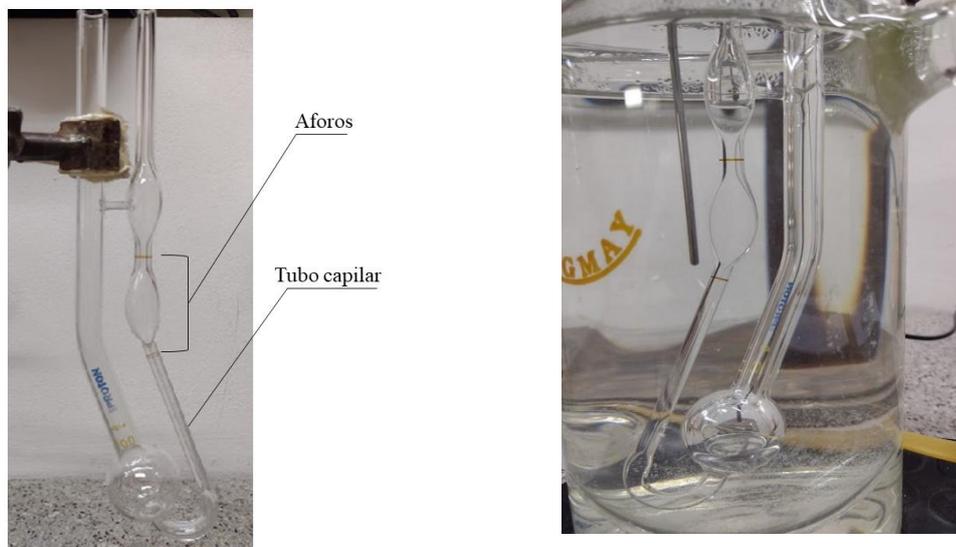


Figura 16. Viscosímetro CANNON FENSKE “PROTON N°100”. A la izquierda, se pueden observar los aforos y el tubo capilar; a la derecha, el viscosímetro cargado con la mezcla y sumergido dentro del baño.

La medición de la viscosidad η se realiza de manera indirecta, lo que se mide es el tiempo de escurrimiento entre aforos de la muestra líquida a través del tubo capilar.

El volumen de líquido fluye por el capilar bajo la influencia de la gravedad. Para un líquido incompresible, el flujo de líquido está gobernado por la ley de Poiseuille:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot (p_1 - p_2)}{8 \cdot l \cdot \eta} \quad 3.12$$

Donde dv/dt es el flujo de la muestra que fluye a lo largo del tubo capilar de longitud l y radio r , siendo $p_1 - p_2$ la diferencia de presión debida a la altura del líquido que se produce entre las dos ramas del tubo.

Dado que la diferencia de presión es proporcional a la densidad, se puede demostrar que, para un volumen dado de líquido, la viscosidad cinemática es:

$$\frac{\eta}{\rho} = B \cdot t \quad 3.13$$

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

Siendo t el tiempo que demora el menisco en pasar por los dos aforos y B es la constante del viscosímetro que se determina calibrando con un líquido de viscosidad conocida.

La calibración se realizó con agua destilada y la constante del viscosímetro utilizado, PROTON N°100, es $B = 0,01860475$.

Para poder realizar mediciones en un rango de temperatura, se utilizó un termostato Polystat. Para cada medición, se debió esperar un tiempo de tematización para que la temperatura se uniforme, y para lograr mejor precisión, en la zona de medición, la temperatura se controló con un termómetro digital Oakton con una incerteza de $1 \cdot 10^{-3} K$. Mientras que para la medición del tiempo se utilizó un cronómetro con una precisión de $1 \cdot 10^{-2} s$.

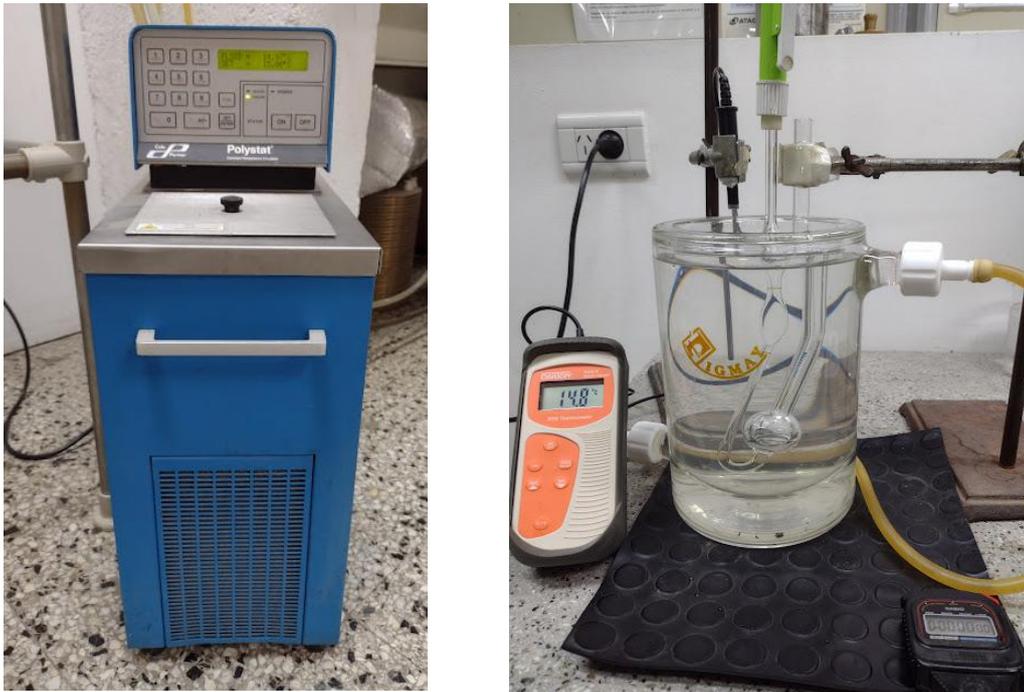


Figura 17. A la izquierda, Termostato Polystat. A la derecha, se puede observar el viscosímetro montado vertical dentro del baño de manera que los aforos queden a la vista, el termómetro digital y el cronómetro.

3.4 ESTIMACIÓN DE INCERTEZAS

Toda medición experimental tiene incertezas inherentes. Estas pueden ser sistemáticas o aleatorias. Las primeras afectan las medidas en valores prácticamente iguales y del mismo signo y pueden ser eliminadas y tratadas estadísticamente. En el caso de las aleatorias, no es posible eliminarlas y tampoco se las puede tratar estadísticamente.

Las incertezas sistemáticas tienen la ventaja que, si se identifica su origen, es posible eliminarlas al corregir las causas que dan lugar a esta medición incorrecta. El origen de estas incertezas puede ser:

- Una deficiente calibración del instrumento de medición
- La utilización de un instrumento con error de cero
- El empleo de un instrumento apto pero inconveniente para la medición que se realiza
- La utilización de una teoría defectuosa

Los datos obtenidos fueron comparados con datos de literatura, y los resultados fueron satisfactorios. Por este motivo, se considera que la magnitud de las incertezas de tipo sistemático resulta insignificante y pueden ser ignoradas.

Las incertezas aleatorias son impredecibles. Su magnitud puede repitiendo varias veces la medición de cada dato individual y luego computarles un parámetro estadístico de dispersión.

Para el desarrollo de este trabajo, las incertezas asociadas a la medición en forma directa en el laboratorio son conocidas, las de cada equipo e instrumental utilizado:

Sin embargo, para las magnitudes obtenidas mediante cálculos, como pueden ser las propiedades de exceso, se debe realizar un tratamiento matemático para la propagación de errores. Dicho tratamiento consiste en determinar de qué manera las incertezas de las mediciones directas afectan la incerteza de la cantidad calculada a partir de esos datos medidos.

Para una función genérica $f(v_1, v_2, \dots, v_n)$ cuyas variables presentan incertezas δv_i de naturaleza aleatoria, se puede acotar la propagación de errores sobre f con la siguiente expresión:

$$\delta f \leq \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial v_i} \right| \cdot \delta v_i \quad 3.14$$

Si se asume que las incertezas son independientes entre sí, la expresión anterior resulta:

$$\delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial v_i} \cdot \delta v_i \right)^2} \quad 3.15$$

3.4.1 Incertezas de las propiedades de estudio

En la siguiente tabla se presentan las incertezas δv asociadas a las magnitudes que fueron obtenidas directamente en el laboratorio.

Tabla 3.4. Incertezas de las propiedades medidas en forma directa: masa, densidad, tensión superficial y viscosidad.

Propiedad (v)	Masa (m)	Densidad (ρ)	Tensión Superficial (σ)	Viscosidad (η)
Unidades	g	g. cm ⁻³	mN.m ⁻¹	mPa.s
δv	0,0001	0,00001	0,01	0,003

Para calcular la incerteza asociada a la fracción molar se usa la Ecuación 3.2 para el caso de sistemas binarios y su expresión ampliada para el caso de sistemas ternarios. De las ecuaciones mencionadas se observa que la fracción molar es función de las masas medidas y de las masas molares de los componentes. Por este motivo, se puede asumir que la incerteza de la fracción molar calculada coincide con la incerteza de la balanza. En este caso entonces, la incerteza de la fracción molar será de 0,0001.

3.4.2 Incertezas de las propiedades de exceso

La función de exceso de una propiedad Q es función de las fracciones molares de los componentes que la conforman y del valor de la propiedad Q_i correspondiente a cada uno de los componentes puros. Como se observa en la Ecuación 2.2 presentada en el capítulo anterior, la propiedad de exceso depende de las fracciones molares de cada componente,

Capítulo 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA

del valor de la propiedad de exceso para cada componente puro y del valor de la propiedad medida. De esa manera, dependiendo si el sistema analizado es binario o ternario, resultará:

$$\text{Sistema Binario} \quad Q^E = Q^E(x_1, x_2, Q_1, Q_2, Q) \quad 3.16$$

$$\text{Sistema Ternario} \quad Q^E = Q^E(x_1, x_2, x_3, Q_1, Q_2, Q_3, Q) \quad 3.17$$

Dado que las variables mencionadas y mostradas en las ecuaciones anteriores son necesarios para calcular el valor de la propiedad de exceso del sistema, sus incertezas deberán ser tenidas en cuenta para el cálculo de la incerteza de las propiedades de exceso.

Tabla 3.5. Incertezas de las propiedades de exceso calculadas: volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad.

Propiedad (v)	Volumen de Exceso (V^E)	Desviación de la Tensión Superficial ($\Delta\sigma$)	Desviación de la Viscosidad ($\Delta\eta$)
Unidades	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\text{mPa} \cdot \text{s}$
δv	0,002	0,03	0,005

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación, se presentan los resultados obtenidos experimentalmente: densidad, tensión superficial y viscosidad; y los valores calculados de las propiedades derivadas: volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad.

Para el sistema en estudio, las tres mezclas binarias son: Propanoato de Butilo + Heptano, Propanoato de Butilo + Octano y Heptano + Octano. En el presente trabajo se determinaron experimentalmente las dos primeras mencionadas, mientras que el sistema binario Heptano + Octano, requerido para la estimación de las propiedades del sistema ternario, será tomado de la base de datos del Laboratorio de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, por (Véspoli Vega, 2016). Los valores de este sistema binario se pueden consultar en la Sección Anexos I.

4.1.1 Sistemas Binarios

En las Tablas 4.1 y 4.2 se muestran los resultados obtenidos de densidad (ρ) y volumen molar de exceso (V^E) para los sistemas binarios Propanoato de Butilo + Heptano y Propanoato de Butilo + Octano respectivamente.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Luego, en las Tablas 4.3 y 4.4, los resultados obtenidos de tensión superficial (σ) y desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) para los dos sistemas binarios.

Y en las Tablas 4.5 y 4.6, se informan los resultados de viscosidad (η) y desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$) para ambos sistemas.

Se presentan en todos los casos propiedades medidas y calculadas en todo el rango de temperatura investigado.

Tabla 4.1. Valores experimentales de densidad (ρ) y resultados de volumen molar de exceso (V^E), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano.

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
-	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
0,0000	0,68797	0,000	0,67952	0,000	0,67096	0,000
0,1037	0,70738	0,178	0,69875	0,185	0,69003	0,189
0,1995	0,7255	0,286	0,71672	0,295	0,70784	0,305
0,3045	0,74563	0,333	0,7367	0,342	0,72767	0,351
0,3973	0,76335	0,377	0,75428	0,387	0,74511	0,399
0,5023	0,78379	0,339	0,77456	0,351	0,76525	0,361
0,5996	0,80288	0,269	0,79341	0,299	0,78396	0,310
0,6992	0,82181	0,301	0,81231	0,312	0,80274	0,322
0,8028	0,84179	0,271	0,83219	0,275	0,82251	0,281
0,9006	0,86128	0,126	0,85154	0,131	0,84175	0,132
1,0000	0,88095	0,000	0,87110	0,000	0,86119	0,000
T = 288,15 K			T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Tabla 4.2. Valores experimentales de densidad (ρ) y resultados de volumen molar de exceso (V^E), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
-	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
0,0000	0,70662	0,000	0,69856	0,000	0,69043	0,000
0,0996	0,72179	0,187	0,71355	0,194	0,70524	0,201
0,2001	0,73749	0,340	0,72907	0,353	0,72057	0,368
0,3028	0,75385	0,484	0,74516	0,519	0,73662	0,509
0,4004	0,77035	0,477	0,76166	0,476	0,75281	0,495
0,5009	0,78725	0,548	0,7783	0,565	0,76926	0,588
0,5987	0,80477	0,464	0,79562	0,484	0,78643	0,500
0,8004	0,84198	0,288	0,83248	0,299	0,82292	0,311
0,9000	0,86105	0,175	0,85137	0,182	0,84163	0,190
1,0000	0,88095	0,000	0,8711	0,000	0,86119	0,000
T = 288,15 K			T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.3. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y resultados de desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano.

X_1	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$
-	mN.m ⁻¹					
0,0000	21,03	0,00	19,98	0,00	18,84	0,00
0,1037	21,47	-0,09	20,30	-0,21	19,11	-0,27
0,1995	21,86	-0,19	20,59	-0,42	19,55	-0,32
0,3045	22,13	-0,45	20,98	-0,56	19,86	-0,55
0,3973	22,72	-0,33	21,32	-0,71	20,13	-0,75
0,5023	23,09	-0,50	21,68	-0,89	20,65	-0,77
0,5996	23,45	-0,63	22,12	-0,96	21,42	-0,50
0,6992	24,04	-0,54	22,97	-0,62	21,81	-0,62
0,8028	24,65	-0,47	23,27	-0,85	22,27	-0,69
0,9006	25,41	-0,20	24,21	-0,42	23,08	-0,39
1,0000	26,12	0,00	25,14	0,00	23,97	0,00
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Tabla 4.4. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y resultados de desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.

X_1	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$
-	mN.m ⁻¹					
0,0000	22,48	0,00	21,44	0,00	20,33	0,00
0,0996	22,66	-0,18	21,53	-0,29	20,49	-0,21
0,2001	22,86	-0,34	-	-0,20	20,63	-0,43
0,3028	23,15	-0,43	22,02	-0,54	20,92	-0,52
0,4004	23,52	-0,42	22,31	-0,61	21,20	-0,59
0,5009	23,80	-0,50	22,68	-0,62	21,46	-0,70
0,5987	24,22	-0,44	22,91	-0,75	21,75	-0,77
0,7050	24,47	-0,57	23,31	-0,74	22,19	-0,71
0,8004	24,95	-0,44	23,76	-0,65	22,69	-0,55
0,9000	25,55	-0,21	24,36	-0,41	23,18	-0,43
1,0000	26,12	0,00	25,14	0,00	23,97	0,00
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.5. Valores experimentales de viscosidad (η) y resultados de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano.

x_1	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$
-	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s
0,0000	0,440	0,000	0,389	0,000	0,357	0,000
0,2013	0,482	-0,043	0,423	-0,035	0,381	-0,032
0,3950	0,543	-0,063	0,478	-0,046	0,424	-0,043
0,6066	0,624	-0,071	0,546	-0,051	0,480	-0,047
0,7999	0,727	-0,049	0,630	-0,033	0,546	-0,036
1,0000	0,861	0,000	0,732	0,000	0,637	0,000
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Tabla 4.6. Valores experimentales de viscosidad (η) y resultados de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.

x_1	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$
-	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s
0,0000	0,578	0,000	0,513	0,000	0,455	0,000
0,2108	0,591	-0,046	0,514	-0,045	0,455	-0,039
0,4115	0,634	-0,061	0,548	-0,055	0,485	-0,046
0,6448	0,710	-0,051	0,611	-0,043	0,533	-0,040
0,8779	0,792	-0,034	0,690	-0,015	0,592	-0,023
1,0000	0,861	0,000	0,732	0,000	0,637	0,000
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

4.1.2 Sistemas Ternarios

En el siguiente apartado, se presentan los resultados obtenidos para el sistema ternario en estudio: Propanoato de Butilo + Heptano + Octano.

En la Figura 18, a la izquierda se pueden observar las distintas mezclas ternarias seleccionadas con el objetivo de realizar un barrido completo del sistema, abarcando distintas combinaciones de composición para un mejor análisis y caracterización de la densidad (ρ) y la tensión superficial (σ). A la derecha, las mezclas ternarias utilizadas para la caracterización de la viscosidad (η).

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

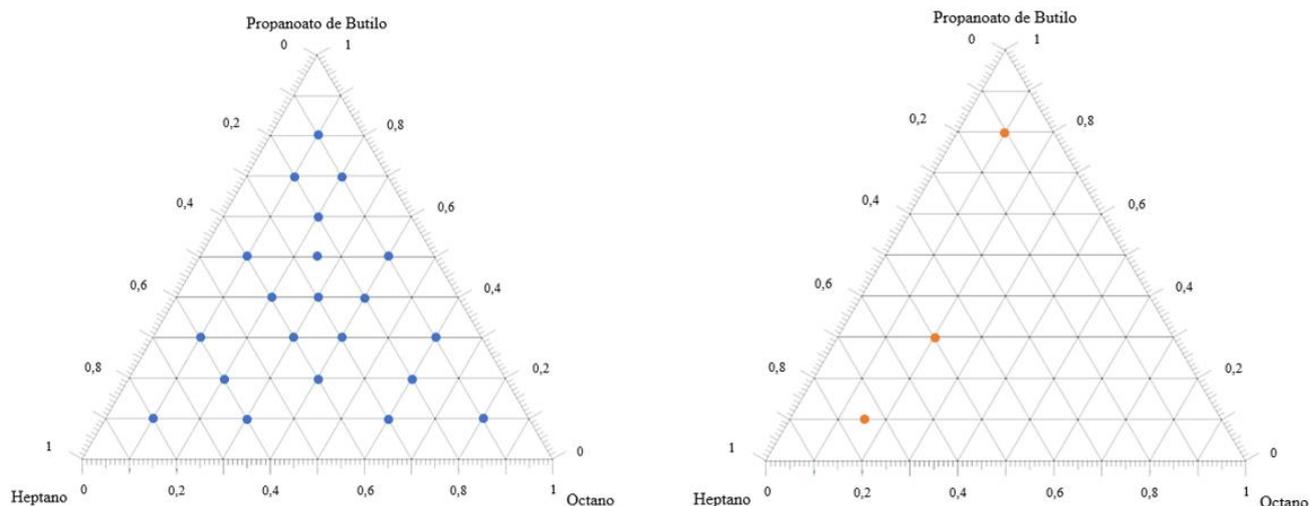


Figura 18. Esquema del sistema ternario. A la izquierda, composición de cada una de las muestras (●) preparadas para el estudio de la densidad (ρ) y la tensión superficial (σ). A la derecha, composición de las muestras (●) para obtener los resultados experimentales de la viscosidad (η).

A continuación, en la Tabla 4.7, se exponen los resultados experimentales obtenidos de densidad (ρ) y volumen de exceso (V^E), en la Tabla 4.8 los valores de tensión superficial (σ) y desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) y en la Tabla 4.9 los obtenidos para la viscosidad (η) y la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), todos para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano, a las tres temperaturas (288,15 K, 298,15 K y 308,15 K).

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.7. Valores experimentales de densidad (ρ) y volumen molar de exceso (V^E), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano.

x_1	x_2	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
-	-	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
0,59950	0,20160	0,80361	0,421	0,79436	0,436	0,78507	0,847
0,40240	0,39980	0,76686	0,345	0,75725	0,483	0,74820	0,766
0,40072	0,19944	0,76835	0,447	0,75948	0,461	0,75053	0,745
0,20180	0,60310	0,72903	0,298	0,72035	0,306	0,71190	0,379
0,20170	0,40080	0,73207	0,312	0,72348	0,321	0,71480	0,465
0,20162	0,20029	0,73497	0,323	0,72647	0,333	0,71791	0,472
0,10070	0,80000	0,70863	0,176	0,70060	0,066	0,69139	0,253
0,10144	0,59957	0,71237	0,166	0,70390	0,168	0,69533	0,238
0,09984	0,30540	0,71693	0,196	0,70858	0,200	0,70015	0,268
0,10025	0,09995	0,72024	0,209	0,71197	0,214	0,70361	0,287
0,29228	0,60811	0,74451	0,370	0,73563	0,384	0,72665	0,595
0,29508	0,40361	0,74781	0,377	0,73904	0,388	0,73018	0,598
0,30131	0,30186	0,75011	0,406	0,74138	0,418	0,73256	0,633
0,30019	0,09946	0,75247	0,420	0,74382	0,436	0,73511	0,650
0,40184	0,29969	0,76745	0,438	0,75852	0,453	0,74951	0,738
0,50168	0,39935	0,78435	0,398	0,77518	0,411	0,76594	0,758
0,50113	0,24903	0,78561	0,419	0,77652	0,434	0,76737	0,781
0,50678	0,10001	0,78697	0,622	0,77795	0,642	0,76887	0,999
0,70212	0,19863	0,82258	0,367	0,81315	0,378	0,80365	0,860
0,70409	0,10132	0,82277	0,500	0,81339	0,515	0,80395	1,002
0,80288	0,09814	0,84201	0,300	0,83246	0,308	0,82284	0,856
		T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.8. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano.

x_1	x_2	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$
-	-	mN.m ⁻¹					
0,59950	0,20160	21,74	0,05	20,44	-0,47	19,26	-0,25
0,40240	0,39980	21,92	-0,06	20,82	-0,33	19,79	-0,02
0,40072	0,19944	22,38	-0,02	21,22	-0,25	20,07	-0,17
0,20180	0,60310	22,55	-0,15	21,50	-0,20	20,37	-0,18
0,20170	0,40080	22,19	-0,15	20,97	-0,54	19,84	-0,33
0,20162	0,20029	22,43	-0,20	21,27	-0,47	20,29	-0,18
0,10070	0,80000	22,91	-0,01	21,57	-0,39	20,43	-0,34
0,10144	0,59957	21,35	-1,32	21,05	-0,79	20,00	-0,49
0,09984	0,30540	22,61	-0,36	21,48	-0,60	20,14	-0,67
0,10025	0,09995	22,76	-0,38	21,58	-0,64	20,55	-0,43
0,29228	0,60811	22,85	-0,58	21,86	-0,58	20,78	-0,50
0,29508	0,40361	22,87	-0,49	21,97	-0,51	20,57	-0,63
0,30131	0,30186	23,06	-0,59	21,86	-0,84	20,72	-0,77
0,30019	0,09946	23,08	-0,43	22,07	-0,52	20,92	-0,43
0,40184	0,29969	22,90	-0,82	21,94	-0,91	20,92	-0,64
0,50168	0,39935	23,38	-0,57	22,21	-0,80	20,92	-0,87
0,50113	0,24903	23,57	-0,60	22,34	-0,87	21,38	-0,64
0,50678	0,10001	24,07	-0,30	22,64	-0,79	21,55	-0,66
0,70212	0,19863	24,04	-0,70	23,07	-0,75	21,97	-0,62
0,70409	0,10132	24,38	-0,51	23,14	-0,80	22,09	-0,65
0,80288	0,09814	25,24	-0,02	23,60	-0,70	22,59	-0,52
		T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Tabla 4.9. Valores experimentales de viscosidad (η) y desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema ternario propanoato de butilo + heptano + octano.

x_1	x_2	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$
-	-	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s
0,1017	0,7533	0,474	-0,029	0,412	-0,029	0,371	-0,028
0,3306	0,4873	0,549	-0,055	0,475	-0,050	0,420	-0,047
0,7940	0,0956	0,750	-0,040	0,639	-0,036	0,554	-0,036
1,0000	0,0000	0,861	0,000	0,732	0,000	0,637	0,000
0,0000	1,0000	0,440	0,000	0,389	0,000	0,357	0,000
0,0000	0,0000	0,578	0,000	0,513	0,000	0,455	0,000
		T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

4.2 CORRELACIONES Y MODELOS

4.2.1 Sistemas Binarios

Todas las propiedades se analizaron en relación a su funcionalidad con la composición y la temperatura. Se ajustaron mediante la ecuación de Redlich- Kister (Redlich & Kister, 1948), ecuación presentada en la Sección 2.4.1, Ecuación 2.21.

En las tablas 4.10 a 4.15, se muestran las constantes del ajuste de la ecuación de Redlich-Kister (A_1, A_2 y A_3). La cantidad de parámetros a incluir se evaluó en cada caso a partir del desvío estándar (s), obteniendo en todos los casos resultados aceptables.

Para la densidad (ρ), ambos sistemas binarios, presentan un desvío estándar entre 0,00011 y 0,00015 $g. cm^{-3}$; para la tensión superficial (σ), entre 0,03 y 0,11 $mN. m^{-1}$; y, por último, para la viscosidad (η), entre 0,001 y 0,005 mPa. s.

Tabla 4.10. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la densidad (ρ).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$
288,15	-0,00441	0,00037	-0,00420	0,00015
298,15	-0,00482	0,00028	-0,00389	0,00012
308,15	-0,00514	0,00030	-0,00374	0,00012

Propanoato de Butilo + Heptano

Tabla 4.11. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la densidad (ρ).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$	$g.cm^{-3}$
288,15	-0,02604	-0,00092	-	0,00011
298,15	-0,02604	-0,00090	-	0,00014
308,15	-0,02599	-0,00112	-	0,00012

Propanoato de Butilo + Octano

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.12. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la tensión superficial (σ).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}
288,15	-2,10	-1,21	-	0,06
298,15	-3,39	-1,59	-	0,10
308,15	-2,72	-0,85	-1,14	0,11
Propanoato de Butilo + Heptano				

Tabla 4.13. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la tensión superficial (σ).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}
288,15	-1,96	-0,51	-1,04	0,05
298,15	-2,66	-1,11	-2,05	0,03
308,15	-2,77	-1,11	-1,02	0,03
Propanoato de Butilo + Octano				

Tabla 4.14. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la viscosidad (η).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s
288,15	-0,282	-0,045	-	0,002
298,15	-0,205	-0,005	-	0,002
308,15	-0,196	-0,022	-	0,002
Propanoato de Butilo + Heptano				

Tabla 4.15. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la viscosidad (η).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s
288,15	-0,251	0,000	-	0,005
298,15	-0,214	0,094	-	0,001
308,15	-0,194	0,000	-	0,004
Propanoato de Butilo + Octano				

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de los datos experimentales se construyeron gráficas que permiten una mejor visualización del comportamiento de cada propiedad.

Respecto a la densidad, comparando a una misma composición y temperatura, el sistema Propanoato de Butilo + Octano presenta valores superiores a los del sistema binario formado por Propanoato de Butilo + Heptano. Siendo que se descarta la formación de asociaciones moleculares durante el proceso de mezclado, tales como enlaces hidrógeno o complejos de transferencia de carga, estos resultados son coherentes si se tiene en cuenta que la densidad del octano es mayor que la del heptano.

En ambos sistemas, se observa un comportamiento lineal. A mayor composición de Propanoato de Butilo (x_1) hay un aumento en los valores de densidad (ρ); mientras que el incremento de la temperatura genera una disminución en la densidad, lo que concuerda con un proceso isobárico de expansión térmica.

En las Figuras 18 y 19, se presentan los resultados para la densidad (ρ) a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K, para los sistemas binarios Propanoato de Butilo + Heptano y Octano, respectivamente.

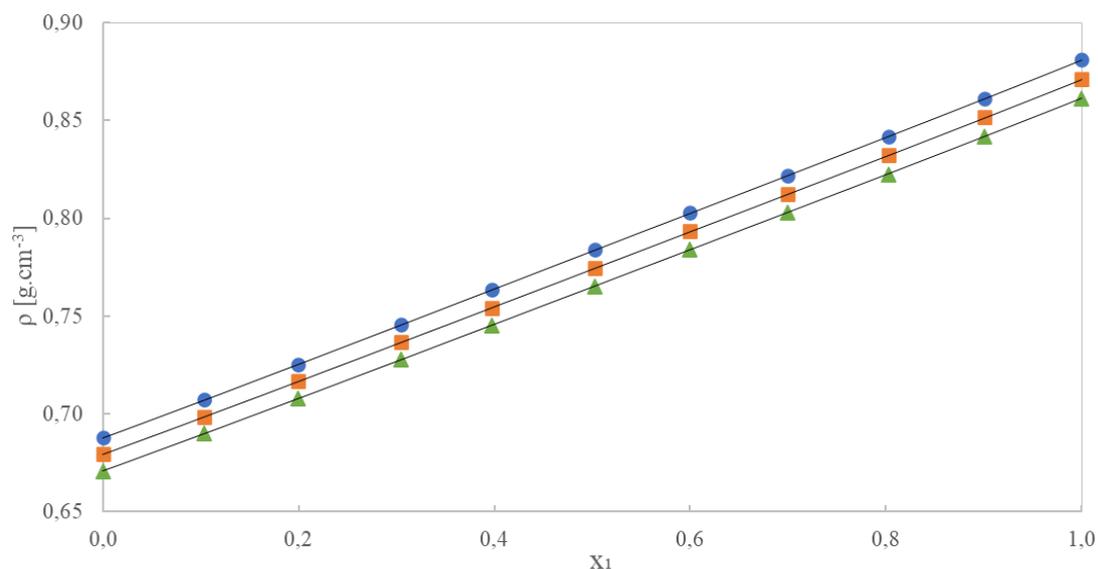


Figura 19. Valores de densidad obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

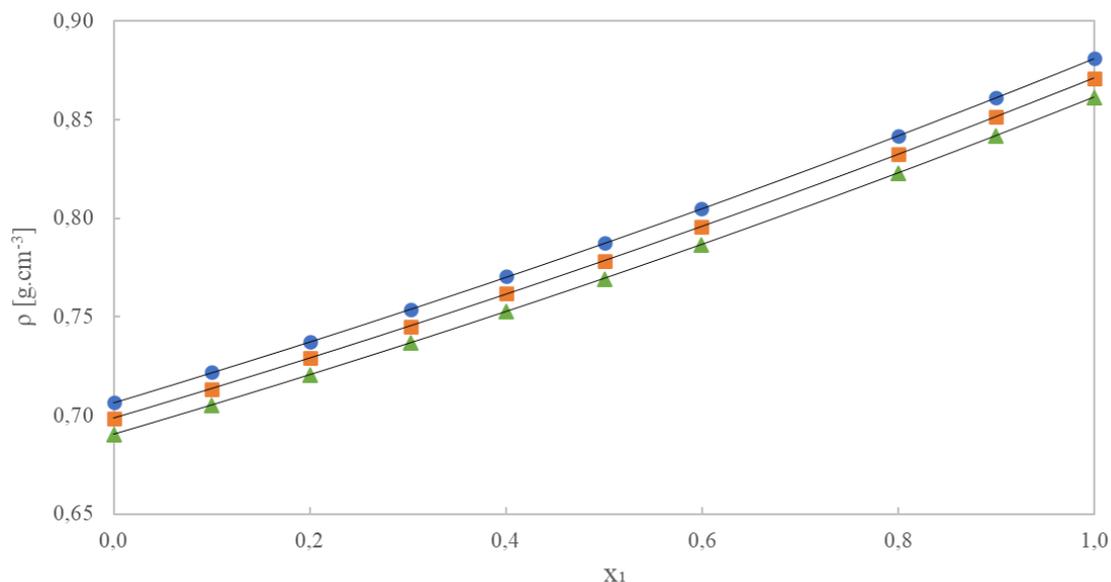


Figura 20. Valores de densidad obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

En cuanto a la tensión superficial, los valores obtenidos para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano son superiores a los del sistema Propanoato de Butilo + Heptano. Se observa también que los valores de tensión superficial disminuyen con el incremento de la temperatura. Se presentan a continuación dichos resultados en las Figuras 20 y 21.

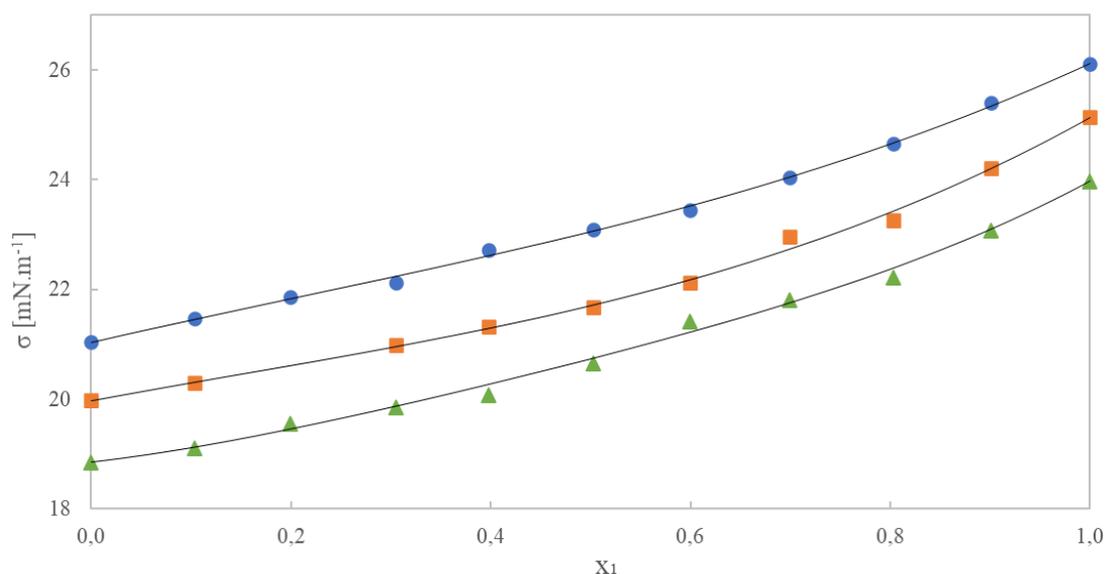


Figura 21. Valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

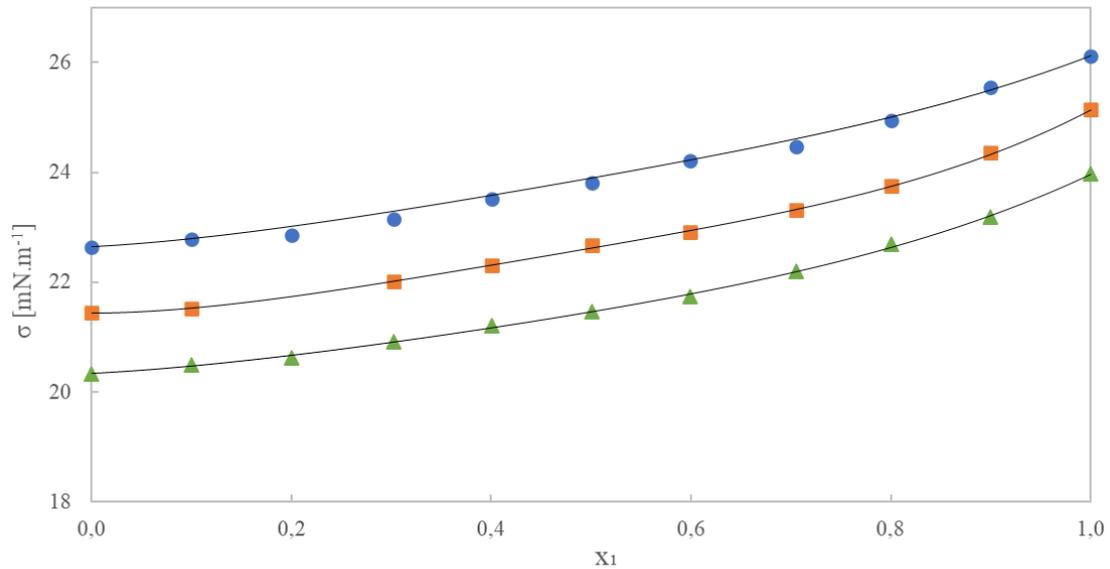


Figura 22. Valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

Por último, los resultados de la viscosidad se presentan en las Figuras 23 y 24, para cada sistema binario.

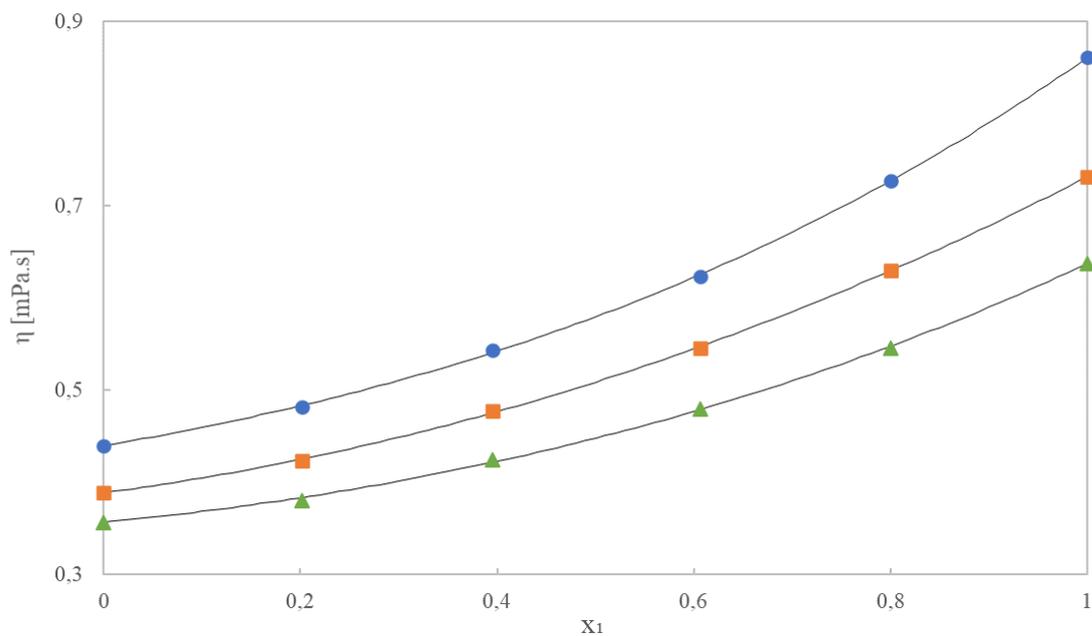


Figura 23. Valores de viscosidad obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los valores de viscosidad obtenidos para el sistema binario que contiene Propanoato de Butilo + Octano son superiores al formado con Heptano, comparando a una misma composición y temperatura. Nuevamente, como en las propiedades anteriores, se observa que los valores de viscosidad disminuyen frente a un aumento de temperatura.

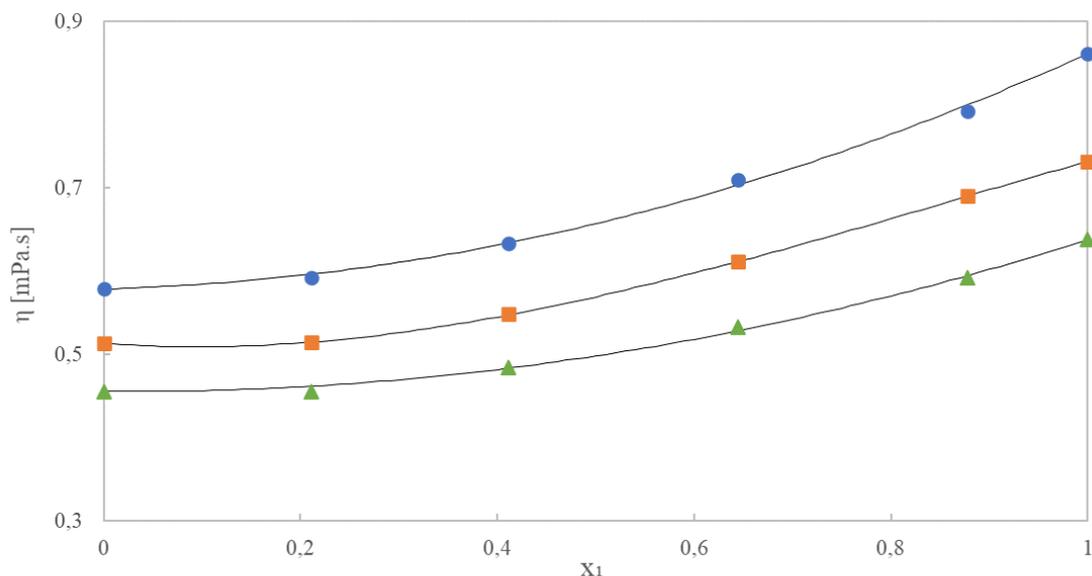


Figura 24. Valores de viscosidad obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

La evaluación de la no idealidad de las mezclas en estudio se realizó mediante en análisis de las propiedades derivadas calculadas a partir de las propiedades medidas experimentalmente, permitiendo así cuantificar las desviaciones respecto del comportamiento ideal. Las mismas se calcularon utilizando las Ecuaciones 2.4, 2.7 y 2.8, presentadas en la Sección 2.2.1; y luego, estos resultados se ajustaron mediante la ecuación de Redlich- Kister (Ecuación 2.21).

En las Tablas 4.16 a 4.21 se presentan los coeficientes de ajuste de la ecuación de Redlich-Kister para todas las propiedades de exceso estudiadas: volumen molar de exceso (V^E), desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) y desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), además, la calidad del ajuste se evaluó a partir de los desvíos estándar obtenidos.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para el volumen de exceso (V^E), ambos sistemas presentaron desvíos entre 0,022 y 0,029; para la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), fueron más dispersos entre 0,06 y 0,11; y para la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), esdesvío estándar fue entre 0,002 y 0,005.

Tabla 4.16. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso (V^E).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
288,15	1,352	-0,262	0,805	0,026
298,15	1,418	-0,253	0,768	0,022
308,15	1,465	-0,264	0,759	0,022

Propanoato de Butilo + Heptano

Tabla 4.17. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso (V^E).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
288,15	2,048	-0,268	-	0,022
298,15	2,121	-0,286	-	0,029
308,15	2,184	-0,249	-	0,025

Propanoato de Butilo + Octano

Tabla 4.18. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$\text{mN}.\text{m}^{-1}$	$\text{mN}.\text{m}^{-1}$	$\text{mN}.\text{m}^{-1}$	$\text{mN}.\text{m}^{-1}$
288,15	-2,10	-1,21	0,00	0,06
298,15	-3,39	-1,59	0,00	0,10
308,15	-2,72	-0,85	-1,14	0,11

Propanoato de Butilo + Heptano

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.19. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
288,15	-1,96	-0,51	-1,05	0,05
298,15	-2,66	-1,11	-2,05	0,03
308,15	-2,77	-1,11	-1,02	0,03

Propanoato de Butilo + Octano

Tabla 4.20. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
288,15	-0,283	-0,045	-	0,002
298,15	-0,205	-0,005	-	0,002
308,15	-0,196	-0,022	-	0,002

Propanoato de Butilo + Heptano

Tabla 4.21. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$).

T	A_1	A_2	A_3	s
K	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\text{mPa}\cdot\text{s}$
288,15	-0,252	0,000	-	0,005
298,15	-0,214	0,094	-	0,000
308,15	-0,194	0,000	-	0,004

Propanoato de Butilo + Octano

Respecto a los volúmenes de exceso (V^E), para ambos sistemas se obtuvieron valores positivos para todas las composiciones y temperaturas en estudio. Estos son algo mayores para el sistema formado por Propanoato de Butilo + Octano que para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano. Además, se nota un leve incremento de los V^E conforme aumenta la temperatura.

En las Figuras 25 y 26, se presentan los resultados para cada uno de los dos sistemas binarios y a cada una de las temperaturas (288,15 K, 298,15 K y 308,15 K).

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

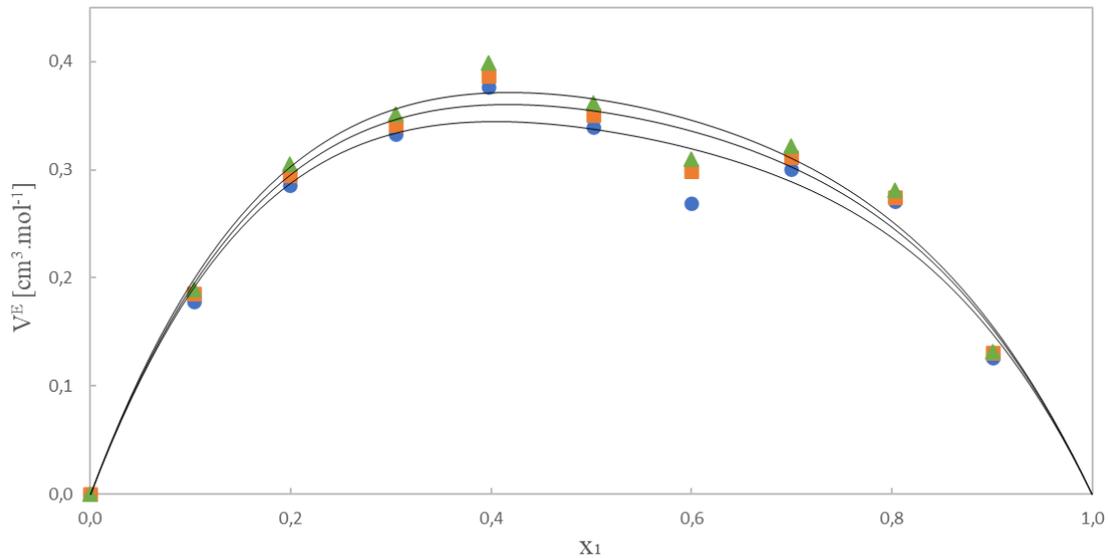


Figura 25. Valores de volumen de exceso obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

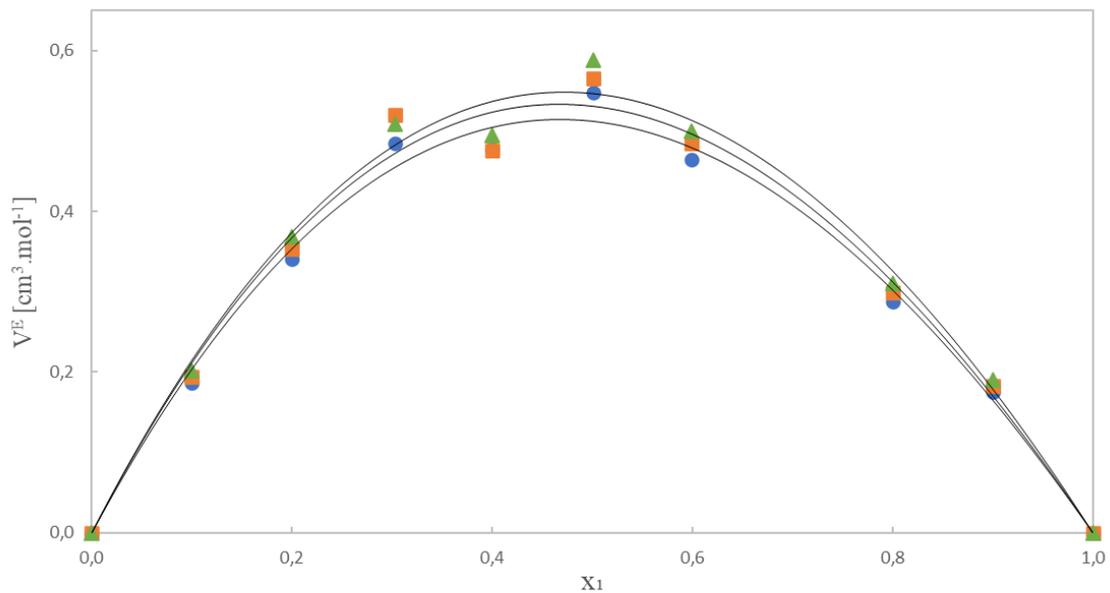


Figura 26. Valores de volumen de exceso obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

El comportamiento obtenido en las gráficas anteriores, según lo expuesto por (Djordjevic, Radovic, Kijevcanin, Tasic, & Serbanovic, 2009), es resultado de una serie de efectos que se manifiestan en simultáneo:

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- ~ Interacciones intermoleculares débiles en la mezcla que contribuyen de forma positiva al valor del volumen de exceso. Lo que se explica por los dipolos inducidos originados por fuerzas de dispersión de London.
- ~ Interacciones dipolo – dipolo, asociadas al grupo carbonilo del éster (Propanoato de Butilo), se ven impedidas ante la presencia de las especies apolares, los alcanos Heptano y Octano para este caso. Efecto que también genera un incremento en el volumen de exceso.
- ~ Contribución estructural. Se vincula con la geometría molecular de las especies constituyentes y su capacidad de lograr un empaquetamiento eficiente en el proceso de la mezcla. Usualmente este aporte resulta negativo al valor del volumen de exceso.

El balance de estos factores resulta en todos los casos en valores positivos del V^E . Lo que da la pauta de interacciones moleculares débiles en la mezcla, mostrando un aumento del volumen durante la mezcla. Además, con el incremento de la temperatura, las interacciones moleculares disminuyen debido al aumento de la agitación térmica de la mezcla, produciendo también un aumento en el V^E .

Sobre la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), en el presente trabajo, los dos sistemas estudiados presentaron valores negativos de $\Delta\sigma$ en todo el rango de composiciones y para las tres temperaturas estudiadas. En las Figuras 27 y 28 se muestran los resultados.

Según lo planteado por (Tsierkezos & Filippou, 2006), se pueden considerar que las desviaciones de la idealidad para esta propiedad surgen tanto en la región interfacial como en el seno del líquido. Respecto a la desviación negativa, sugieren que esto ocurre por una distribución asimétrica de los componentes entre el seno del líquido y la interfase líquido-vapor, habiendo un enriquecimiento interfacial del componente con menor tensión superficial. Esto concuerda con lo que se presentará más adelante en la Sección 4.3, donde se muestra una tendencia preferencial del alcano (Heptano u Octano) a migrar a la interfase.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

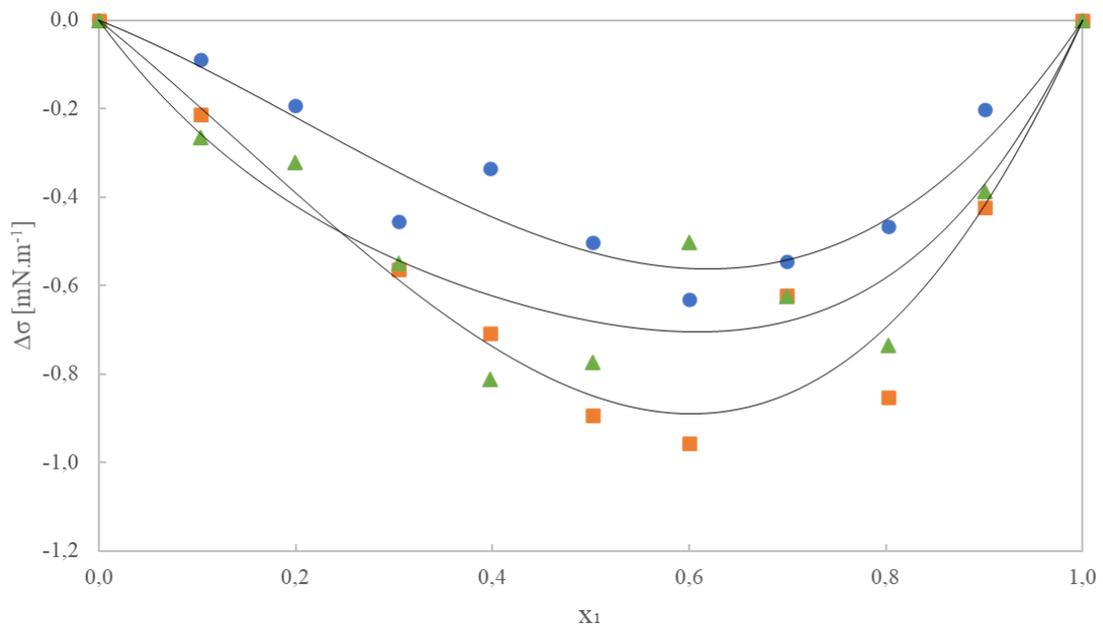


Figura 27. Valores de desviación de la tensión superficial obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

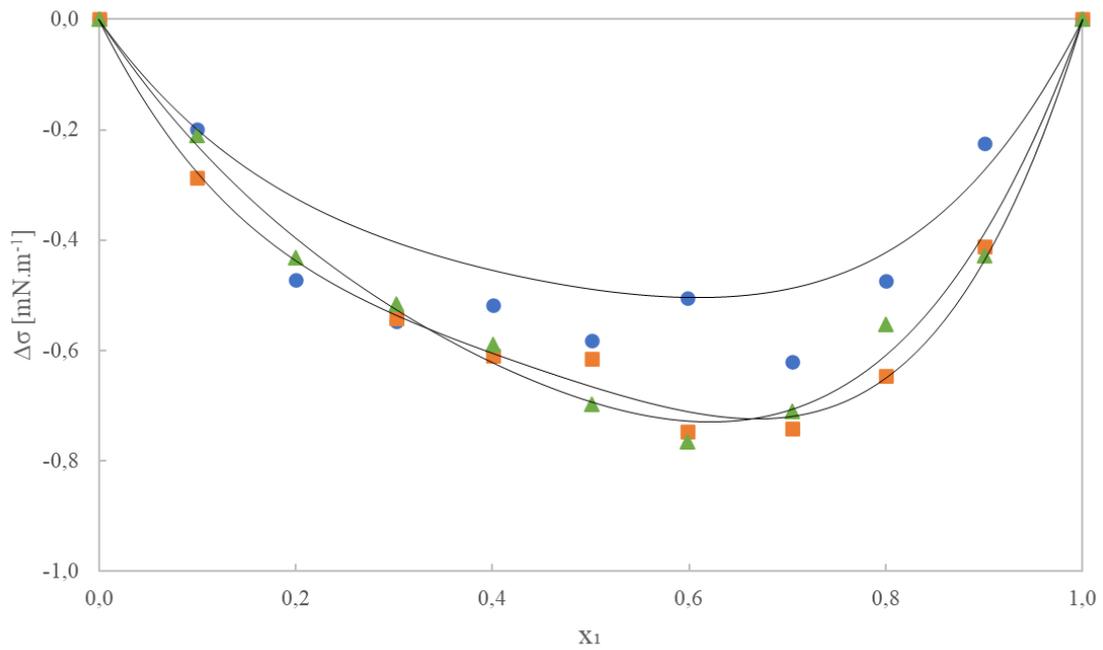


Figura 28. Valores de desviación de la tensión superficial obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las Figuras 27 y 28 se nota una asimetría, presentando mayor desviación de la tensión superficial respecto de la idealidad en las composiciones con mayor porcentaje de Propanoato de Butilo. Esto se manifiesta por la tendencia del éster a permanecer en el seno del líquido, en lugar de migrar a la interfase. Esta tendencia puede atribuirse a que los ésteres presentan interacciones dipolo-dipolo que son más significativas que los enlaces que presentan los alcanos, además de que la tensión superficial de este componente es superior a la de los alcanos.

También se observa que el sistema formado por Propanoato de Butilo + Heptano presenta mayor desviación respecto de la idealidad que para el formado por Octano. Y respecto al comportamiento frente al incremento de la temperatura, se puede decir pese a la dispersión, que a mayor temperatura mayor alejamiento al comportamiento ideal.

Por último, se representan en las Figuras 29 y 30 los resultados calculados para la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$) y el ajuste por Redlich-Kister. Para ambos sistemas se obtuvieron desviaciones negativas para todo el rango de composición y temperaturas de trabajo. En relación al comportamiento con la temperatura, la desviación de la viscosidad tiende a disminuir frente al incremento de temperatura.

Según (Fort & Moore, 1966), las desviaciones de la viscosidad permiten realizar estimaciones cuantitativas de las interacciones intermoleculares presentes en un sistema. De acuerdo con los autores, las desviaciones negativas obtenidas indican que las fuerzas de dispersión son predominantes. Esto es razonable dado que, en presencia del alcano, el establecimiento de interacciones dipolo-dipolo entre moléculas del éster se ve dificultado.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

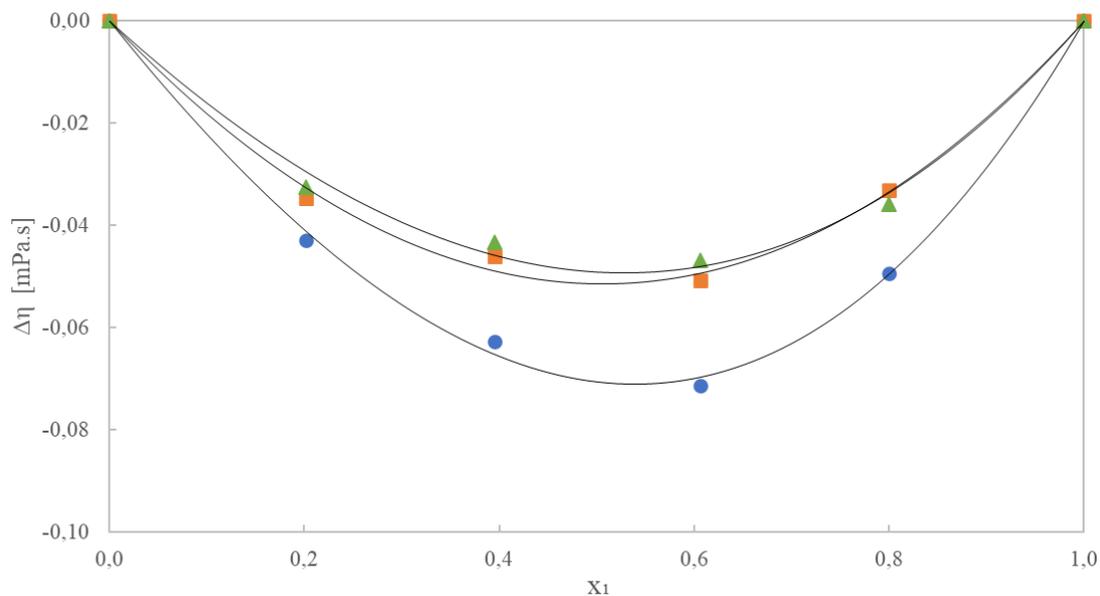


Figura 29. Valores de desviación de la viscosidad obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

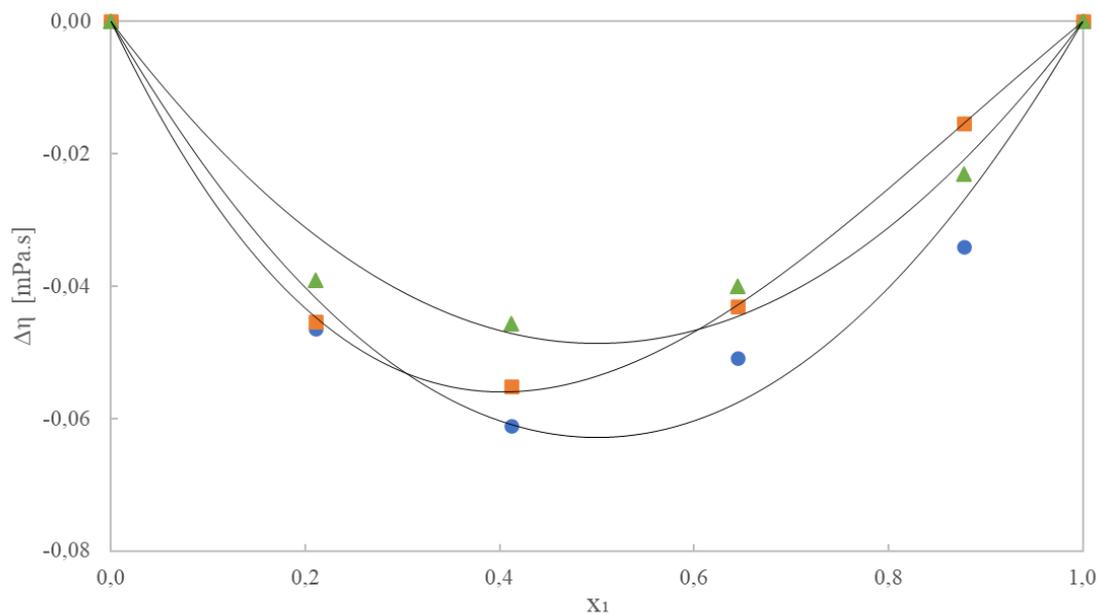


Figura 30. Valores de desviación de la viscosidad obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. En línea continua se presenta el ajuste realizado con Redlich-Kister.

Las propiedades de exceso desarrolladas en esta sección, así como los ajustes calculados, permitieron obtener una idea general del comportamiento no ideal de los sistemas binarios en estudio, proporcionando información valiosa acerca de los mismos.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2.2 Sistemas Ternarios

Como se mencionó en las secciones 2.4 y 2.5, existen distintas ecuaciones y modelos para analizar el comportamiento de los sistemas ternarios.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para el volumen de exceso (V^E) y la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) con las ecuaciones de ajuste de Cibulka, Nagata y Singh, y con los modelos geométricos de Jacob-Fitzner, Kohler, Radojkovic y Tsao-Smith, utilizando el software “Ternaction”.

Es oportuno mencionar que en cuanto a la viscosidad de las mezclas ternarias no se aplicaron los modelos de ajuste ni predictivos ya que solo se midieron tres datos experimentales, como mostró en la Figura 18 en la sección 4.1.2.

4.2.2.1 Ecuaciones de Cibulka, Nagata y Singh

En las Tablas 4.22 y 4.25, se informan los coeficientes de correlación A, B y C de la ecuación de Cibulka (2.27) y el desvío estándar para el volumen de exceso y la desviación de la tensión superficial, respectivamente.

En las tablas 4.23 y 4.26, el coeficiente Δ correspondiente a la ecuación de Nagata (2.29), y el desvío estándar, para cada una de las propiedades de exceso en análisis.

Y en las tablas 4.24 y 4.27, los coeficientes A, B y C de la ecuación de Singh (2.30) y el desvío estándar, para las propiedades ya mencionadas.

Tabla 4.22. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Cibulka y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.

T K	A $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	B $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	C $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	s $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
288,15	0,751	-0,169	0,687	0,020
298,15	-0,486	1,818	3,375	0,019
308,15	0,122	1,840	0,953	0,022
Parámetros ecuación de ajuste CIBULKA				

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.23. Coeficiente de ajuste Δ de la ecuación de Nagata y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.

T K	Δ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	s $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
288,15	0,818	0,020
298,15	1,164	0,021
308,15	0,987	0,022
Parámetros ecuación de ajuste NAGATA		

Tabla 4.24. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Singh y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.

T K	A $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	B $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	C $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	s $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
288,15	0,818	1,288	8,156	0,020
298,15	1,164	7,853	4,232	0,018
308,15	0,987	5,012	5,532	0,021
Parámetros ecuación de ajuste SINGH				

Tabla 4.25. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Cibulka y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.

T K	A $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	B $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	C $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	s $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
288,15	3,11	-15,10	-4,35	0,08
298,15	-4,22	13,99	3,70	0,04
308,15	-4,54	14,32	1,52	0,04
Parámetros ecuación de ajuste CIBULKA				

Tabla 4.26. Coeficiente de ajuste Δ de la ecuación de Nagata y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.

T K	Δ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	s $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
288,15	-2,98	0,08
298,15	1,26	0,05
308,15	0,52	0,05
Parámetros ecuación de ajuste NAGATA		

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4.27. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Singh y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.

T K	A mN.m^{-1}	B mN.m^{-1}	C mN.m^{-1}	s mN.m^{-1}
288,15	-2,98	-8,21	-52,96	0,08
298,15	1,26	6,92	38,64	0,04
308,15	0,52	-0,65	44,78	0,04
Parámetros ecuación de ajuste SINGH				

A fin de una mejor visualización y comparación de los resultados obtenidos con las tres ecuaciones de ajuste, en las siguientes tablas 4.28 y 4.29, se tienen los valores del desvío estándar (s) a cada una de las tres temperaturas.

Tabla 4.28. Desvío estándar, s , de las ecuaciones de ajuste para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.

T	288,15 K	298,15 K	308,15 K
	s	s	s
	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
Cibulka	0,020	0,019	0,022
Nagata	0,020	0,021	0,022
Singh	0,020	0,018	0,021
Ecuaciones de ajuste para el volumen de exceso			

Tabla 4.29. Desvío estándar, s , de las ecuaciones de ajuste para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.

T	288,15 K	298,15 K	308,15 K
	s	s	s
	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}
Cibulka	0,08	0,04	0,04
Nagata	0,08	0,05	0,05
Singh	0,08	0,04	0,04
Ecuaciones de ajuste para la desviación de la tensión superficial			

A partir de los desvíos (s) informados, puede concluirse que los ajustes de las propiedades de volumen de exceso (V^E) y desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), a las tres temperaturas, son muy satisfactorios.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, en las Figuras 31 y 32, se presentan las curvas de nivel y superficiales obtenidas a partir de la aplicación de la ecuación de Cibulka, para las dos propiedades de exceso mencionadas, volumen de exceso y desviación de la tensión superficial.

De las representaciones en la Figura 31, puede notarse que el volumen de exceso (V^E) para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano, presenta valores positivos, al igual que los sistemas binarios constituyentes. Además, no se observa gran dispersión de los valores experimentales respecto de la curva de correlación obtenida con la Ecuación de Cibulka. En las curvas de nivel (Figura 31 izquierda) se puede visualizar que el máximo valor de volumen de exceso a las tres temperaturas se encuentra en el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.

Respecto a la Figura 32, se muestra que la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$) para el sistema ternario en estudio presenta valores negativos, coincidente con lo visto anteriormente para los sistemas binarios constituyentes, fundamentado de acuerdo a lo planteado por Tsierkezos & Fillippou (Tsierkezos N. G., 2006) ya mencionado en la sección anterior (4.2.1). En la curva de nivel correspondiente a (Figura 32 izquierda) se observa un mínimo en la mezcla ternaria, que no se aprecia claramente a las otras temperaturas.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

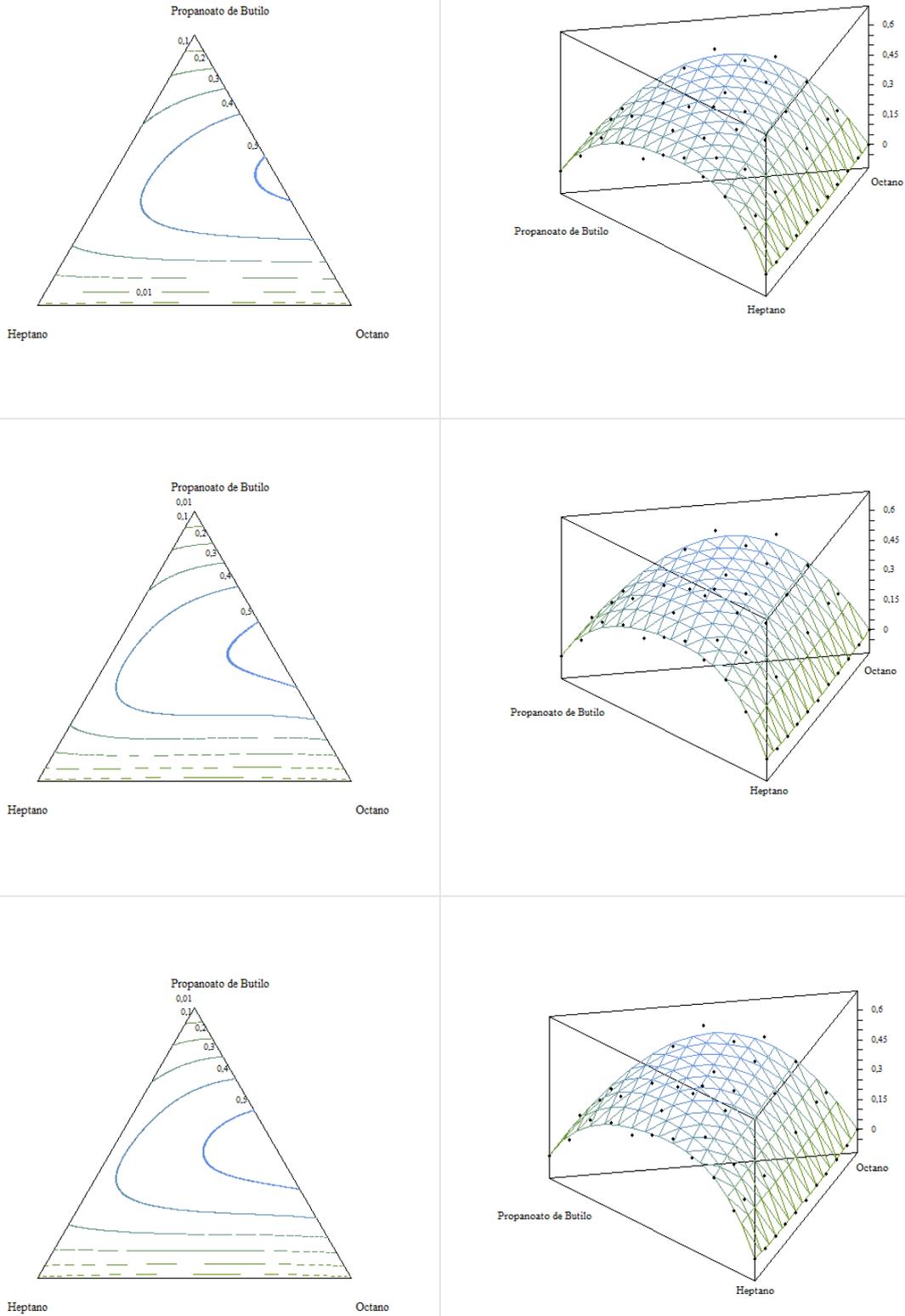


Figura 31. A la izquierda, las superficies de nivel obtenidas para el volumen de exceso, V^E , con la Ecuación de Cibulka para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano, a las tres temperaturas (desde arriba hacia abajo: 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K). A la derecha, los valores experimentales del volumen de exceso, V^E del sistema ternario a las tres temperaturas (\bullet), junto al ajuste realizado con la Ecuación de Cibulka.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

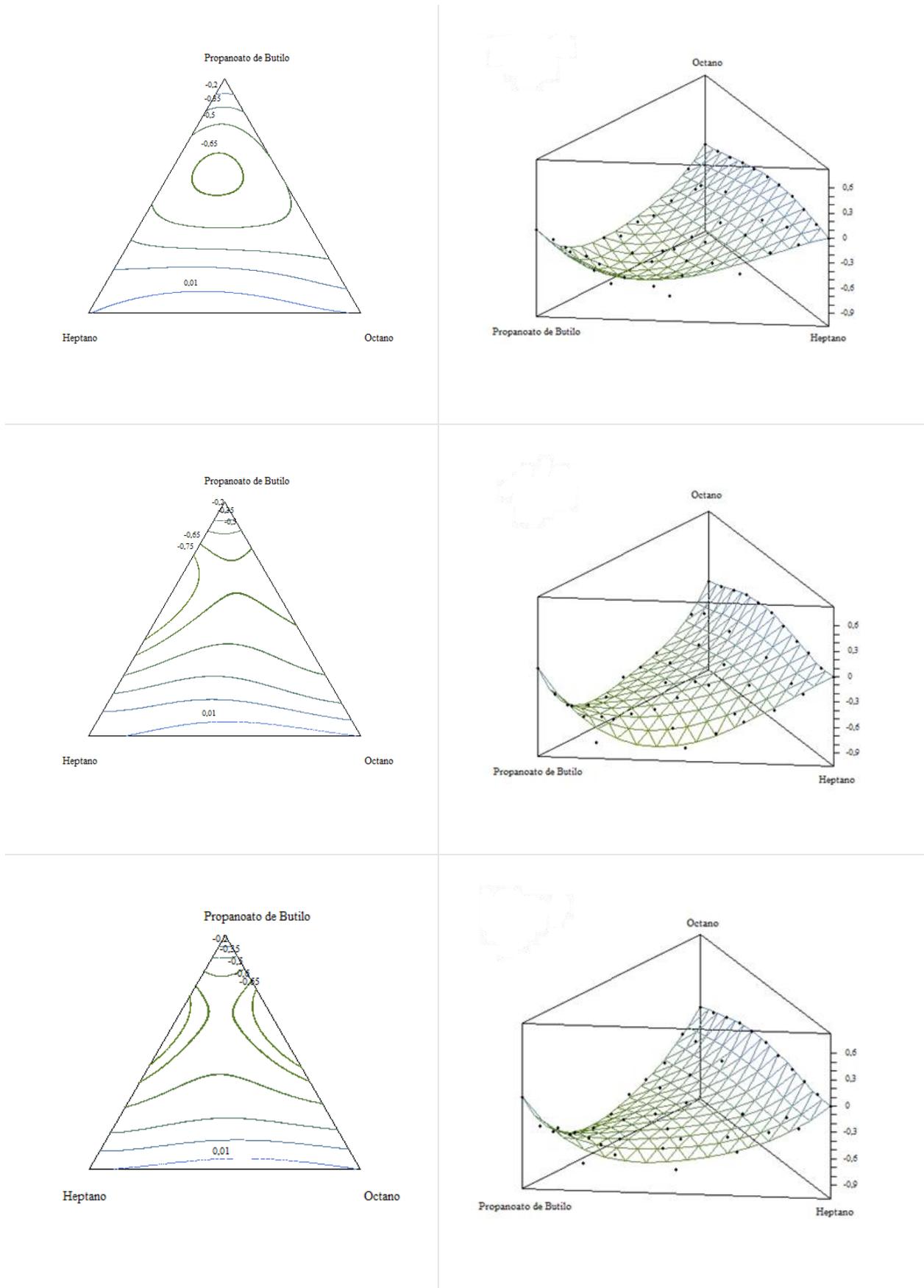


Figura 32. A la izquierda, las superficies de nivel obtenidas para la desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, con la Ecuación de Cibulka para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano, a las tres temperaturas (desde arriba hacia abajo: 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K). A la derecha, los valores experimentales de la desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$, del sistema ternario a las tres temperaturas (\bullet), junto al ajuste realizado con la Ecuación de Cibulka.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2.2.2 Modelos Geométricos

Como fue explicado previamente en la sección 2.4, existen modelos de solución geométrica que permiten obtener propiedades de la mezcla ternaria, Propanoato de Butilo + Heptano + Octano en este estudio, a partir de los datos de las mezclas binarias constituyentes.

Se presenta en la Tabla 4.30 los valores obtenidos del desvío estándar s , para el volumen de exceso con cada uno de los modelos geométricos utilizados. De igual forma, en la Tabla 4.31, se presenta lo propio para la desviación de la tensión superficial.

Tabla 4.30. Desvío estándar, s , de los modelos geométricos para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.

T	288,15 K	298,15 K	308,15 K
	s	s	s
	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
Jacob-Fitzner	0,024	0,028	0,027
Kohler	0,023	0,027	0,027
Radojkovic	0,020	0,022	0,023
Tsao-Smith	0,021	0,023	0,024
Modelos geométricos para el volumen de exceso			

Tabla 4.31. Desvío estándar, s , de los modelos geométricos para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el desvío de la tensión superficial.

T	288,15 K	298,15 K	308,15 K
	s	s	s
	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}	mN.m^{-1}
Jacob-Fitzner	0,10	0,05	0,05
Kohler	0,09	0,07	0,06
Radojkovic	0,11	0,04	0,04
Tsao-Smith	0,12	0,04	0,04
Modelos geométricos para la desviación de la tensión superficial			

Al comparar los valores de desviación estándar obtenidos mediante las ecuaciones de ajuste informadas en el apartado anterior 4.2.2.1 (Cibulka, Nagata y Singh) con los

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

proporcionados por los modelos geométricos (Jacob-Fitzner, Kohler, Radojkovic y Tsao-Smith), se observa que ambos grupos presentan valores de similar magnitud. Este resultado respalda la validez de los modelos geométricos como herramienta predictiva confiable para la estimación de propiedades en sistemas de mezclas ternarias, ya que ofrecen resultados comparables a los métodos de ajuste.

4.3 APLICACIÓN DE LA ISOTERMA DE GIBBS

En este apartado se evaluará el proceso de adsorción para los sistemas binarios en estudio a través del cálculo de la adsorción relativa, $\Gamma_2^{(1)}$, mediante la Isoterma de Gibbs (Levine, 2008) desarrollada en la Sección 2.3.

Para la obtención de la adsorción relativa ($\Gamma_2^{(1)}$) según la Ecuación 2.18 planteada en la Sección 2.3, es necesario evaluar la tangente en cada punto ($\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x_2}$). Para ello, a partir de los datos obtenidos de tensión superficial, presentados anteriormente en Tablas 4.3 y 4.4 para cada sistema binario, se graficó la tensión superficial (σ) en función del logaritmo natural de la concentración del componente 2 ($\ln x_2$) y se obtuvo una función de ajuste para cada sistema y a cada temperatura, como se ve a continuación en las Figuras 33 y 34.

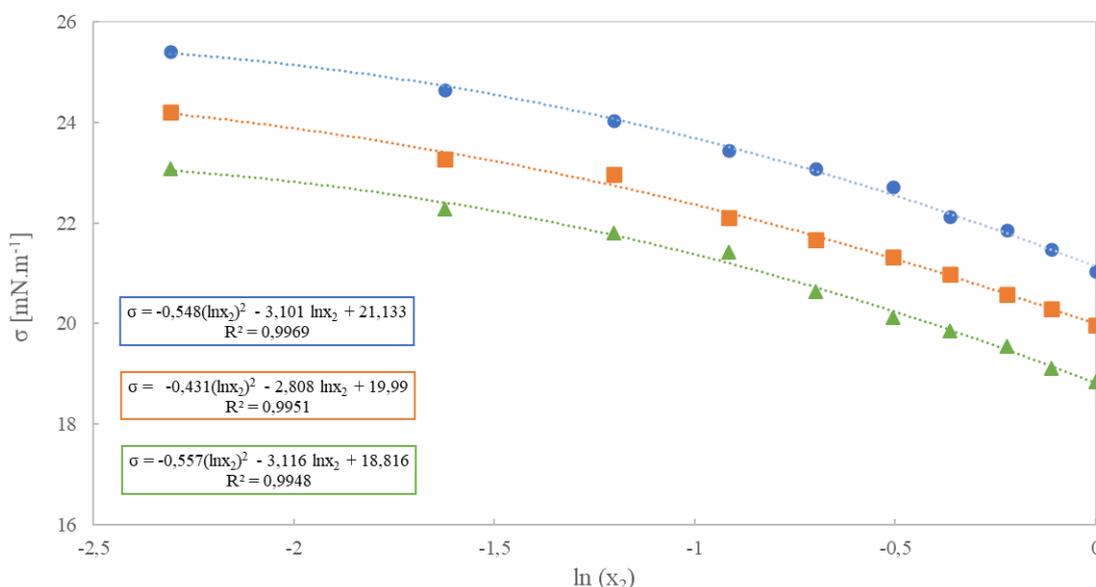


Figura 33. Valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. Y en línea punteada las funciones de ajuste obtenidas para cada una de las temperaturas.

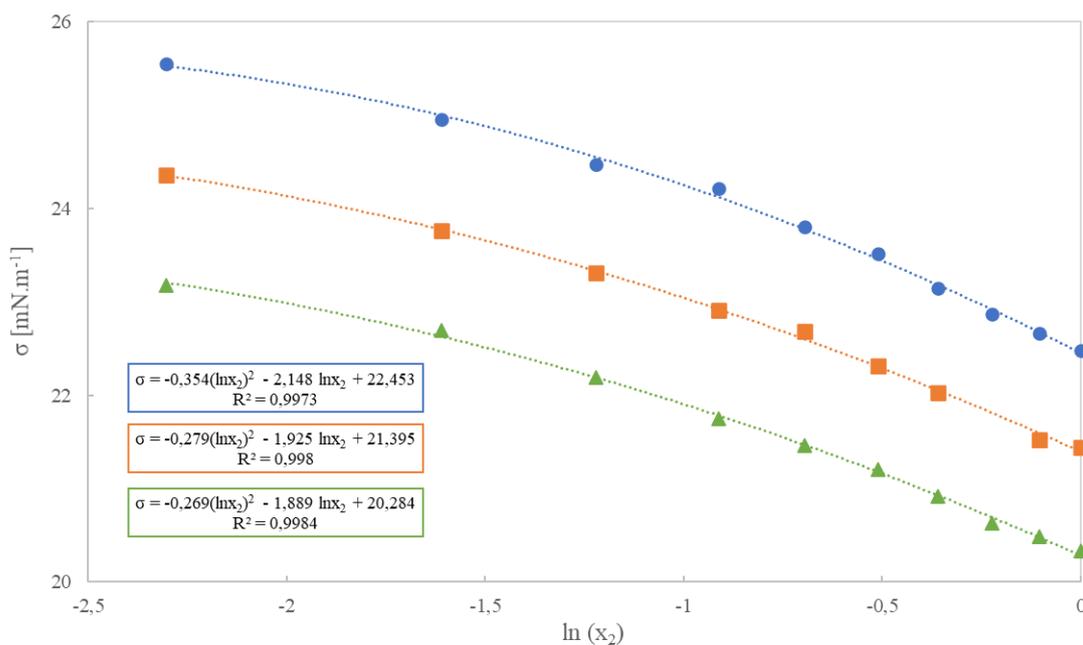


Figura 34. Valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente para el sistema Propanoato de Butilo + Octano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K. Y en línea punteada las funciones de ajuste obtenidas para cada una de las temperaturas.

Luego, derivando la función de ajuste, se calculó la adsorción relativa del componente 2 según la Ecuación 2.18.

En las gráficas que siguen se representa la adsorción relativa ($\Gamma_2^{(1)} \cdot 10^7 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$) en función de la fracción molar del componente 2 (x_2) para cada uno de los sistemas binarios en estudio y a las tres temperaturas.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

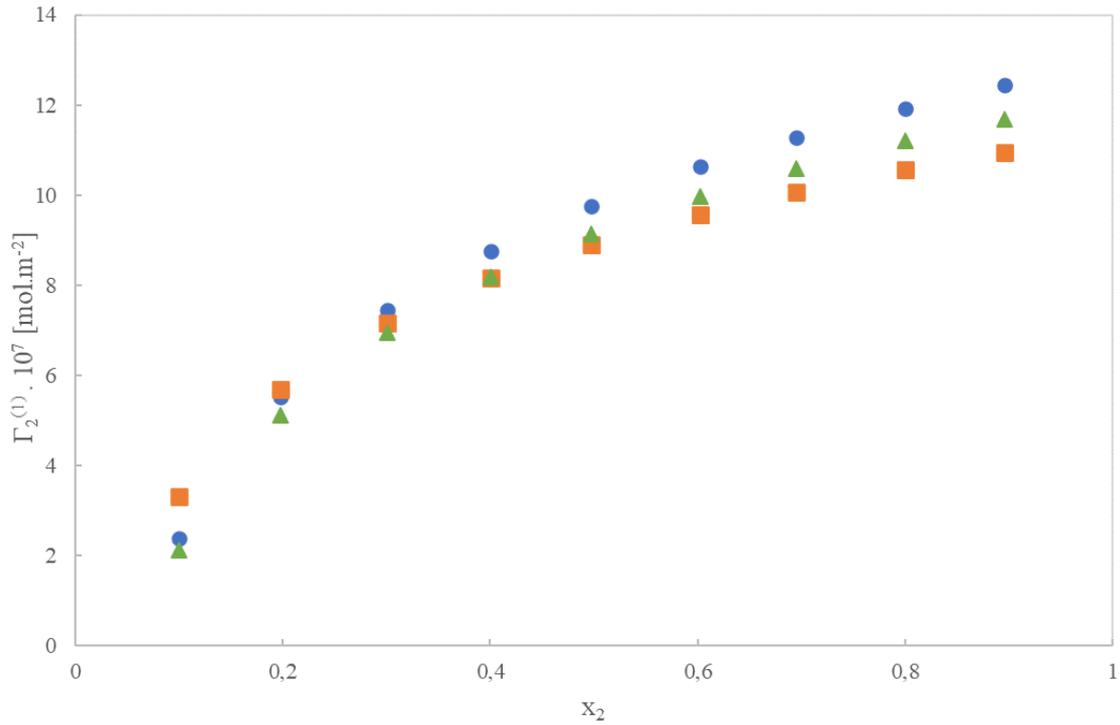


Figura 35. Isotermas de adsorción de Gibbs. Variación de la adsorción relativa ($\Gamma_2^{(1)}$) en función de la fracción molar del alcano (x_2) para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K.

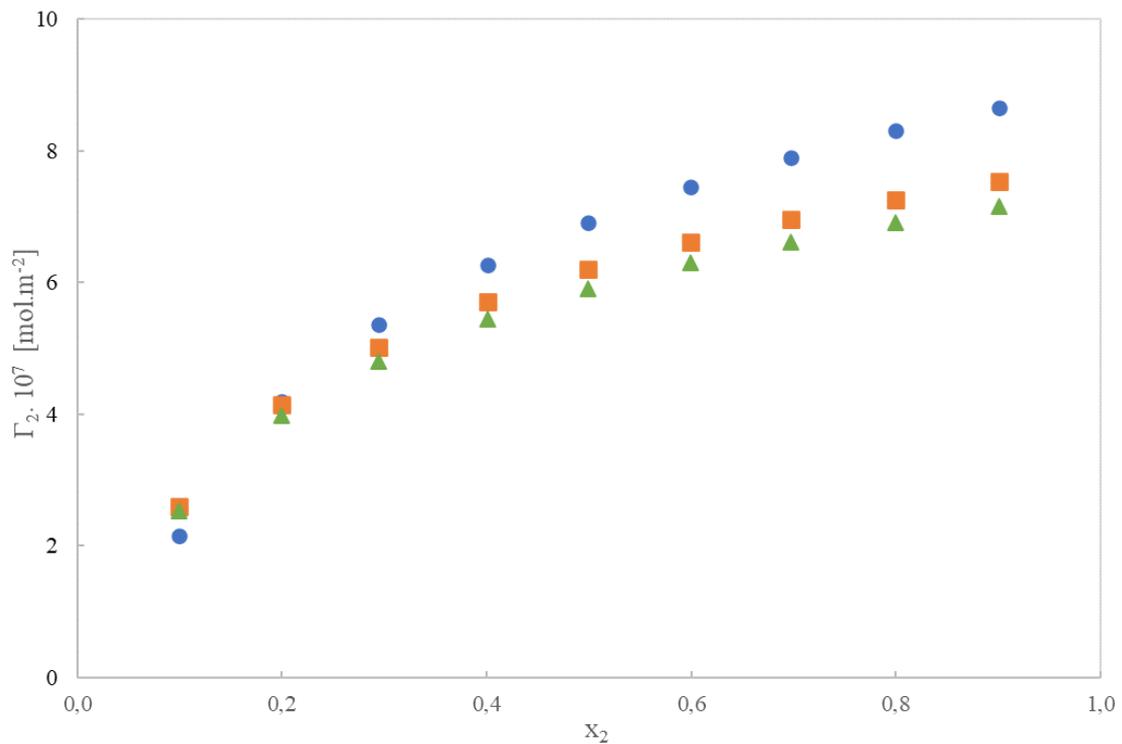


Figura 36. Isotermas de adsorción de Gibbs. Variación de la adsorción relativa ($\Gamma_2^{(1)}$) en función de la fracción molar del alcano (x_2) para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano: (●) 288,15 K, (■) 298,15 K y (▲) 308,15 K.

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ambos sistemas binarios, Propanoato de Butilo + Heptano y Propanoato de Butilo + Octano, presentaron valores positivos de adsorción relativa ($\Gamma_2^{(1)}$) para todas las temperaturas. Estos resultados implican que hay una adsorción preferencial en la interfase del alcano (componente 2, Heptano u Octano), por sobre el éster (componente 1, Propanoato de Butilo).

En todos los casos se observa un rápido crecimiento de $\Gamma_2^{(1)}$ para valores entre 0 y 0,3 de x_2 . A valores de composición mayores de 0,4 se nota una desaceleración en el cambio de $\Gamma_2^{(1)}$ respecto de x_2 , hasta alcanzar un comportamiento aproximadamente lineal en composiciones mayores.

Existen antecedentes similares documentados en el trabajo “Caracterización de las mezclas binarias formadas por propanoato de propilo, heptano y octano” (Véspoli Vega, 2016), donde se registraron resultados para la adsorción relativa de los sistemas binarios Propanoato de Propilo + Heptano y Propanoato de Propilo + Octano, proporcionando un antecedente a las observaciones realizadas en este estudio. En las imágenes que siguen (Figura 37) se puede observar el mismo comportamiento que el obtenido en este trabajo.

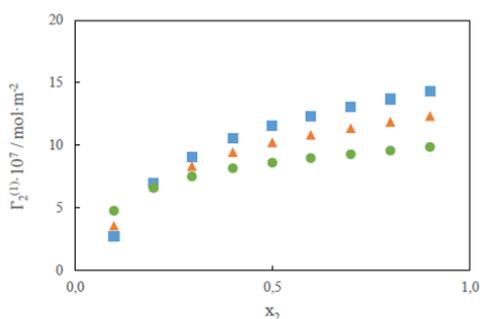


Figura 4.37. Isotermas de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 propanoato de propilo + x_2 heptano: (■) 288,15 K; (▲) 298,15 K; (●) 308,15 K.

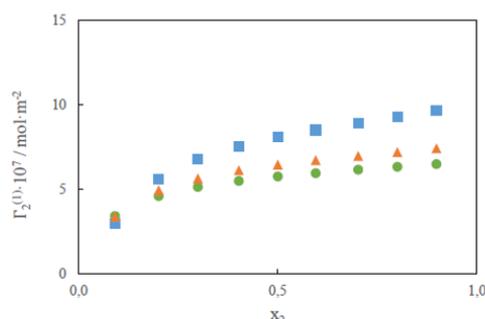


Figura 4.38. Isotermas de adsorción de Gibbs para el sistema x_1 propanoato de propilo + x_2 octano: (■) 288,15 K; (▲) 298,15 K; (●) 308,15 K.

Figura 37. Imágenes extraídas del trabajo “Caracterización de las mezclas binarias formadas por propanoato de propilo, heptano y octano” (Véspoli Vega, 2016) donde se puede observar la variación de la adsorción relativa ($\Gamma_2^{(1)}$) en función de la composición del alcano (x_2).

Siendo que para ambos sistemas se obtuvo una adsorción positiva del alcano por sobre el éster, es esperable que la adición del alcano genere una disminución en la tensión superficial de la mezcla. En consecuencia, el comportamiento de la adsorción relativa con la composición es inverso al observado para la tensión superficial en función de la composición. En la Figura 38, a modo de ejemplo, se ilustra el comportamiento de la

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

adsorción relativa en función de la composición en conjunto con la tensión superficial en función de la composición para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano a 298,15 K.

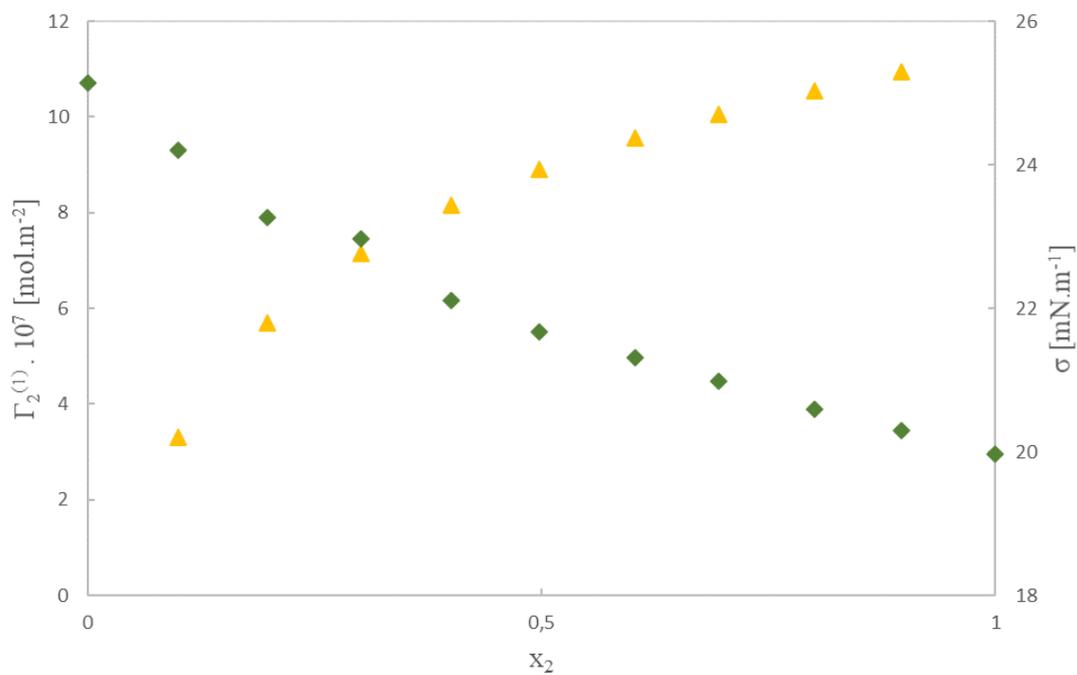


Figura 38. Valores experimentales de tensión superficial (◆) y adsorción relativa (▲) para el sistema Propanoato de Butilo + Heptano a 298.15 K.

4.4 COMPARACIÓN DE PROPIEDADES RESPECTO DEL TOLUENO

Uno de los objetivos de este trabajo es determinar la factibilidad de la utilización del Propanoato de Butilo como reemplazante del tolueno utilizado como solvente en la industria de recubrimientos y pinturas.

Los solventes son sustancias capaces de disolver otras sustancias para formar soluciones líquidas. En la industria de las pinturas y recubrimientos, los solventes disuelven la película sólida o semisólida formando resinas y reducen la viscosidad de manera que la pintura pueda ser aplicada como una película delgada y uniforme (Koleske J. V., 2012).

En esta aplicación en particular, los requerimientos principales al momento de seleccionar un solvente para la industria de los recubridores son la solvencia y la velocidad de evaporación. Estas propiedades claves controlan la viscosidad inicial de la pintura desde la aplicación, la viscosidad en las etapas de secado, y la apariencia final del recubridor.

La solvencia hace referencia a la capacidad de disolver resinas, mantenerlas en solución y, al mismo tiempo, reducir la viscosidad de la formulación (Koleske J. V., 2012).

Además, los solventes deben evaporarse a un ritmo relativamente rápido durante la etapa inicial de secado a fin de evitar un flujo excesivo y hundimiento en la pintura, pero deben evaporarse de manera más lenta en las etapas posteriores para proporcionar un buen nivelamiento y adhesión.

A modo de comparar con los datos correspondiente al Tolueno (Santos, 2006), en el siguiente gráfico se muestran los valores experimentales de viscosidad (η) en función de la temperatura (T) para el Propanoato de Butilo y para las mezclas de Propanoato de Butilo con Heptano y Octano a las composiciones $x_1 = 0,4$ y $x_1 = 0,6$. Adicionalmente, se incluyen los valores de viscosidad reportados en estudios previos con Propanoato de Etilo (Benjamín, 2023) y Propanoato de Propilo (Véspoli Vega, 2016).

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

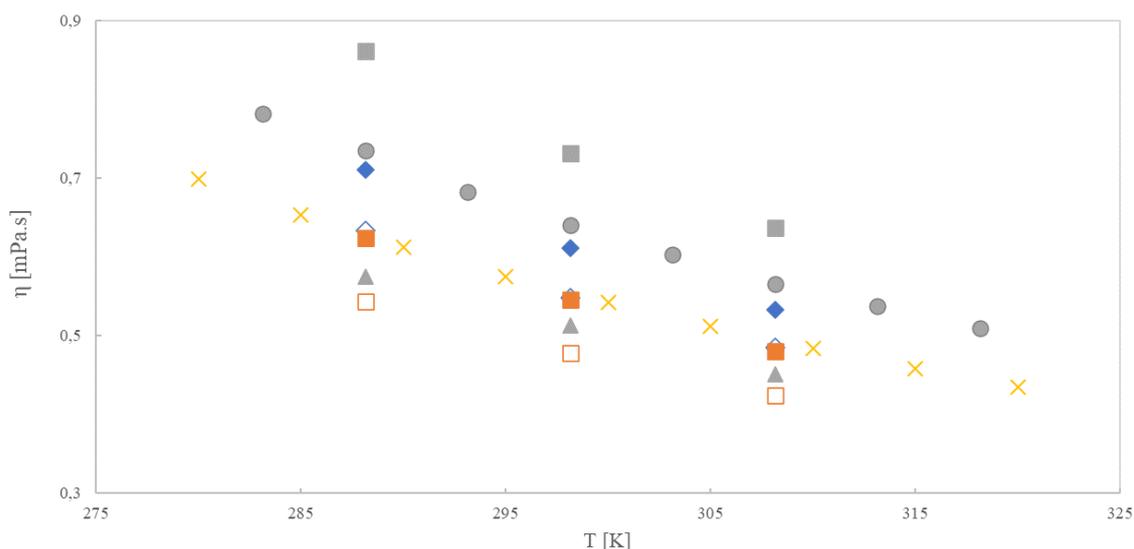


Figura 39. Comparación de la viscosidad (η) en función de la temperatura (T) para: tolueno (X), Propanoato de etilo (▲), Propanoato de Propilo (●), Propanoato de Butilo puro (■), Propanoato de Butilo 0,4 + Heptano (□), Propanoato de Butilo 0,6 + Heptano (■), Propanoato de Butilo 0,4 + Octano (◇) y Propanoato de Butilo 0,6 + Octano (◆).

La viscosidad del Propanoato de Butilo es notablemente más elevada que la viscosidad del tolueno. Al agregar un alcano como el heptano, se obtienen valores semejantes a los del tolueno a partir de composiciones de 0,6 de Propanoato de Butilo, disminuyendo estos valores conforme disminuye la fracción molar del éster como se observa en la Figura 39. Frente al agregado de Octano, se observan resultados comparables con los del tolueno en mezclas de 0,4 de Propanoato de Butilo + Octano. Resulta entonces, que el agregado de alcanos resulta en valores de viscosidad comparables a los valores de referencia del tolueno.

Un detalle no menor es que la adición de alcanos al Propanoato de Butilo también disminuye la densidad de la mezcla (Figura 19 y 20) y esto resulta favorable si se tienen en cuenta los límites permisibles para emisiones de especies volátiles en recubrimientos se expresan por unidad de volumen de recubrimiento, y no por unidad de masa.

De manera análoga, se presenta en la Figura 40 los valores para la tensión superficial (σ) obtenidos para las distintas temperaturas para el Propanoato de Butilo y para sus mezclas con Heptano y Octano, comparándolos con datos de bibliografía para el tolueno (Jasper J. J., 1972), para el Propanoato de Etilo (Benjamín, 2023) y para el Propanoato de Propilo (Véspoli Vega, 2016).

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

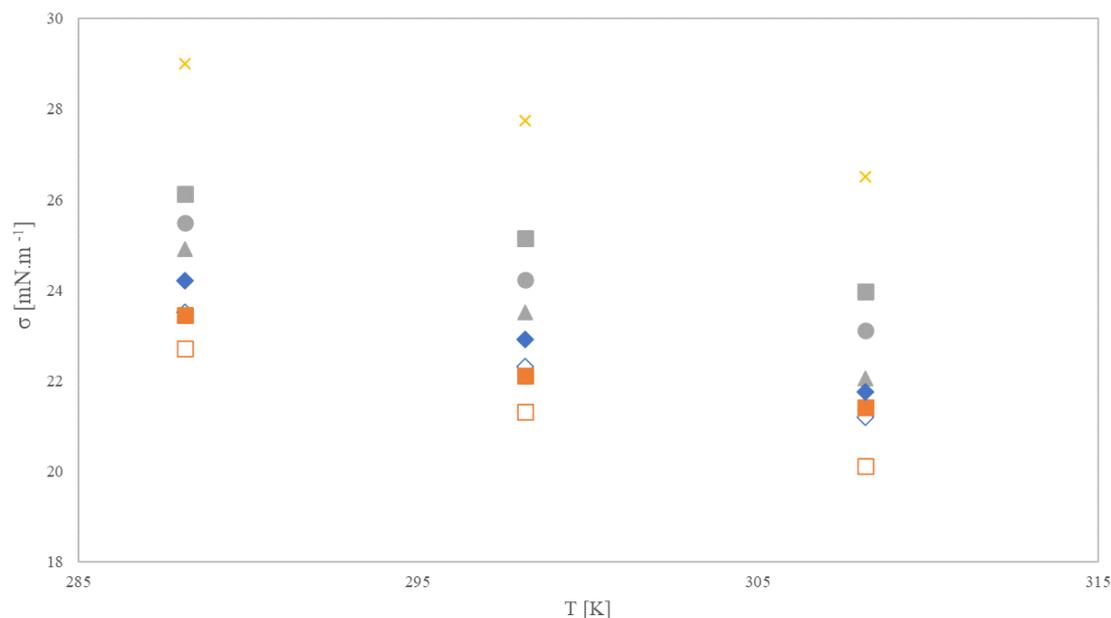


Figura 40. Comparación de la tensión superficial (σ) en función de la temperatura (T) para: tolueno (X), Propanoato de etilo (▲), Propanoato de Propilo (●), Propanoato de Butilo puro (■), Propanoato de Butilo 0,4 + Heptano (□), Propanoato de Butilo 0,6 + Heptano (■), Propanoato de Butilo 0,4 + Octano (◇) y Propanoato de Butilo 0,6 + Octano (◆).

Como se observa, los valores de tensión superficial del Propanoato de Butilo puro son menores que los valores de referencia del tolueno, y el agregado de alcanos disminuye aún más los valores de tensión superficial.

Generalmente, recubrimientos con valores elevados de tensión superficial suelen presentar problemas durante su aplicación mediante atomización, problemas de mojabilidad sobre el sustrato y deficiencias en las propiedades mecánicas de la película resultante. Por esto, se han diseñado formulaciones de surfactantes añadidos con aditivos, pero estos aditivos suelen interferir con la adherencia del recubrimiento, por lo que su inclusión no es una práctica común. Resulta entonces, que la baja tensión superficial del Propanoato de Butilo y sus mezclas con alcanos presentan una ventaja en vistas de controlar las propiedades superficiales de los recubrimientos y de lograr mayor flexibilidad en el diseño de formulaciones.

Para poder concluir si una sustancia es o no un buen solvente se debe considerar la solvencia y su velocidad de evaporación. En primer lugar, la solvencia está directamente relacionada con la viscosidad. El poder de solvencia describe la capacidad de un solvente de interactuar con otras moléculas y así poder disolver las resinas utilizadas en las pinturas. De este modo, cuanto mayor sea la viscosidad de una sustancia, más se

Capítulo 4: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

dificultará la interacción con otras moléculas, empeorando así su capacidad de disolver. En la figura 39, se observa que el Propanoato de Butilo tiene una viscosidad mayor a la del tolueno; pero las mezclas del Propanoato de Butilo con los alcanos presentan un comportamiento similar al del tolueno, cumpliendo la condición de solvencia.

Por otro lado, la tensión superficial está relacionada con la velocidad de evaporación. Cuanto menor sea la tensión superficial, mayor será la velocidad de evaporación. De acuerdo a esto y como se observa en la Figura 40, la tensión superficial del Propanoato de Butilo cumple esta condición vinculada a la velocidad de evaporación, y el agregado de alcanos mejoraría estas características.

Capítulo 5: CONCLUSIONES

En este estudio se llevó a cabo la caracterización de la mezcla ternaria compuesta por Propanoato de Butilo + Heptano + Octano, así como de sus sistemas binarios constituyentes, analizando sus propiedades a distintas temperaturas.

De acuerdo a los objetivos planteados en la Sección 1.2, se concluye que:

- ~ Se determinó la densidad, la tensión superficial y la viscosidad de los sistemas binarios (Propanoato de Butilo + Heptano y Propanoato de Butilo + Octano) y del sistema ternario (Propanoato de Butilo + Heptano + Octano), a presión atmosférica, en todo el rango de composiciones, y a las temperaturas 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K.
- ~ Todas las propiedades medidas presentaron un comportamiento decreciente frente a un aumento de temperatura del sistema, coincidente con el comportamiento habitual observado en sistemas líquidos.
- ~ Las propiedades fueron correlacionadas de forma satisfactoria con la ecuación de Redlich-Kister (Redlich & Kister, 1948). Para la densidad se obtuvo desvíos entre $0,00011 - 0,00015 \text{ g.cm}^{-3}$; para la tensión superficial entre $0,03 - 0,11 \text{ mN.m}^{-1}$, presentando mayores desvíos para el sistema binario formado por Propanoato de butilo + Heptano; y para la viscosidad, los desvíos fueron entre $0,001 - 0,005 \text{ mPa.s}$.

Capítulo 5: CONCLUSIONES

- ~ Se evaluó la no idealidad de las mezclas analizando las funciones derivadas calculadas a partir de las propiedades medidas ρ , σ y η . Para los volúmenes molares de exceso para ambos sistemas binarios, en todo el rango de composiciones y temperaturas estudiado, se obtuvieron valores positivos. Esto indica una disminución de las interacciones intermoleculares que presentan estas mezclas, respecto de las que se presentan en los componentes puros.
Se calcularon también las propiedades derivadas a partir de los datos experimentales: desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad. Estas propiedades resultaron negativas para ambos sistemas, en todo el rango de composiciones y temperaturas. Consistente con la dilatación volumétrica observada en los valores positivos de V^E calculados.
- ~ Para el sistema ternario, se correlacionó el volumen de exceso y la variación de la tensión superficial con las ecuaciones de Cibulka (Cibulka, 1982), Nagata (Nagata, 1990) y Singh (Gupta & Singh, 2001). Comparando los resultados de desvío de estas tres correlaciones mencionadas, se puede concluir que los tres modelos han realizado buenas predicciones.
En cuanto a los modelos de solución geométrica, Jacob-Fitzner (Jacob & Fitzner, 1977), Kohler (Kohler, 1960), Radojkovic (Radojkovic N., 1977) y Tsao-Smith (Tsao & Smith, 1953), se obtuvieron buenos resultados en todos los casos tanto para el volumen de exceso como para la desviación de la tensión superficial.
La lectura y comparación de los desvíos obtenidos con las ecuaciones de ajuste y los de modelos geométricos sugiere que estos últimos son una herramienta confiable para la predicción del comportamiento de mezclas ternarias, utilizando información de los sistemas binarios que lo constituyen.
- ~ Isoterma de Gibbs (Levine, 2008). A partir de los valores experimentales de tensión superficial de los sistemas binarios se calculó la adsorción relativa de cada uno de los alcanos en el Propanoato de Butilo. Esto permite concluir que existe una migración preferencial del alcano hacia la interfase líquido-vapor del binario. Que exista un enriquecimiento del alcano en la interfase implica un empobrecimiento del mismo en el seno del líquido.

Capítulo 5: CONCLUSIONES

- ~ Finalmente, se estudió sobre la posibilidad de que las mezclas formadas por Propanoato de Butilo, Heptano y Octano puedan sustituir al tolueno en su función de solvente en la producción de recubrimientos y pinturas. Tal como fue abordado en el apartado 4.4, los resultados obtenidos de viscosidad y tensión superficial, confirman la viabilidad de las mezclas binarias con tal fin. Como ya fue desarrollado, el solvente debe garantizar que la evaporación de la sustancia sea rápida luego de su aplicación y que tenga una solvencia adecuada. El primer efecto, está vinculado con la baja la tensión superficial, condición que satisfacen el Propanoato de Butilo y así como las mezclas con alcanos. El segundo efecto se relaciona con la viscosidad, buscando que sea cercana a la viscosidad del tolueno, condición no alcanzada por el Propanoato de Butilo puro, pero si por sus mezclas con alcanos. Por otro lado, es importante resaltar que la incorporación de hidrocarburos alifáticos al Propanoato de Butilo en formulaciones de recubrimientos implicaría una disminución del costo del solvente (Eastman Chemical Company, 2013).
- ~ En vista de lo expuesto anteriormente es factible la aplicación de este tipo de mezclas en la industria de los recubrimientos, lo que implica la necesidad de llevar a cabo un estudio más detallado de estos sistemas. Por ejemplo, ampliar el análisis de la viscosidad de mezclas ternarias.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso Felipe, J. V. (2013). "Pinturas, barnices y afines: composición, caracterización y formulación". Madrid: Escuela Técnica de Ingenieros Industriales, Universidad Politécnica de Madrid.
- Alonso, E., Guerrero, H., Montaña, D., Lafuente, C., & Artigas, H. (2011). "Thermophysical study of the n-hexane or n-heptane with 1-chloropropane systems". *Thermochimica Acta*, 525, 71-77.
- Benjamín, S. A. (2023). Proyecto Integrador Profesional. "Innovación en la industria de recubrimientos y pinturas usando nuevos solventes sustentables para el medio ambiente: caracterización de sistemas formados por Propanoato de Etilo, Heptano y Octano".
- Carey, F. A. (2000). "Organic chemistry". McGraw Hill, 9na ed.
- Cibulka, I. (1982). "Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data". *Czechoslovak Chemical Communications.*, 47, 1414-1419.
- Cisneros-Perez, E., Reza-San Germán, C., Manriquez-Ramirez, M., & Zúñiga-Moreno, A. (2012). "Densities and excess molar volumes of alkane (heptane, octane, nonane, or decane) + thiophene from T = 293.15 to 313.15 K". *J. Sol. Chem.*, 41, 1054-1066.
- Company, T. D. (s.f.). "Oxygenated solvents: UCAR n-alkyl propionates/solvents and intermediates".
- Das, A., Frenkel, M., Gallada, N. M., Marsh, K. N., & Wilhoit, R. C. (1993). TRC "Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non-hydrocarbons". Texas A&M University, College Station.
- De La Peña Benitez, D. P. (2017). "Generación de un nuevo revestimiento arquitectónico, a partir del grafeno, aplicando a las pinturas exteriores de los edificios". Universidad Politécnica de Madrid.

BIBLIOGRAFÍA

- Djordjevic, B. D., Radovic, I. R., Kijevcanin, M. L., Tasic, A. Z., & Serbanovic, S. P. (2009). "Molecular interaction studies of the volumetric behaviour of binary liquid mixtures containing alcohols". *J. Serb. Chem. Soc.*, 74, 477-491.
- Eastman Chemical Company . (s.f.). "Eastman performance solvents - technical tip. A non-HAP replacement for xylene in solventborne coatings". Publicación TT-68.
- Eastman Chemical Company. (2013). "A non-HAP replacement for toluene in solventborne coatings". Publicación TT-69.
- Eastman Chemical Company. (2013). "Challenges and solutions - solvent technology for present and future air quality regulations". Publicación M-310.
- Eastman Chemical Company. (2013). "Selecting effective xylene replacements for protective coatings". Publicación M-301.
- Eastman Chemical Company. (s.f.). "Eastman solvents - performance sheet. Suggested replacements for toluene". Publicación TT-41.
- Fort, R. J., & Moore, W. R. (1966). "Viscosities of binary liquid mixtures". *Trans. Farady Soc.*, 62, 1112-1119.
- Giudice, C. A., & Pereyra, A. M. (2009). "Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y control de calidad". Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.
- Gupta, P., & Singh, M. (2001). "Density and viscosity mixtures of methyl ethanoate with aromatic hydrocarbons at 298.15 K vis-a-vis molecular interactions". *Journal of Indian Chemistry Society*, 133-136.
- Herráez Sánchez, A. (s.f.). Biomodel. Obtenido de <https://biomodel.uah.es>
- Jacob, K. T., & Fitzner, K. (1977). "The estimation of the thermodynamics properties of ternary alloys from binary data using the shortest distance composition path". *Acta*. 18, 197-206.
- Jasper, J. (1972). "The surface tension of pure liquid compounds". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1, 841-1009.
- Jasper, J. J. (1972). "The Surface Tension of Pure Liquid Compounds". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1, 841.
- Kohler, F. (1960). "Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems". *Monatshefte für Chemie*, 91, 738-740.
- Koleske, J. V. (2012). "Paint and Coating Testing Manual" (15va ed.). ASTM International.
- Koleske, V. L. (2012). "Paint and coating testing manual". ASTM International 15va ed.
- Levine, I. N. (2008). "Physical chemistry". USA: McGraw Hill, 6ta ed.
- Nagata, I. &. (1990). "Excess molar Enthalpies of {methanol or ethanol + (2-butanone + benzene)} at 298.15 K". *The Journal of Chemical Thermodynamics.*, 279-283.
- Radojkovic N., T. A. (1977). "Excess volumes of acetone+benzene, acetone+cyclohexane, and acetone+benzene+cyclohexane at 298.15 K". *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 9, 349.

BIBLIOGRAFÍA

- Redlich, O., & Kister, A. T. (1948). "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions". *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345-348.
- Riddick, J. A., Bunger, W. B., & Sakano, T. K. (1986). "Organic Solvents". Wiley-Interscience.
- Santos, F. J. (2006). "Standard reference data for the viscosity of toluene". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, 1-8.
- Shoemaker, D. P., Garland, C. W., & Nibler, J. W. (1996). "Experiments in physical chemistry". Mc Graw Hill.
- Sprow, F. B., & Prausnitz, J. M. (1966). "Surface tension of simple liquid mixtures". *Trans. Faraday. Soc.*, 1105-1111.
- Sprow, F., & Prausnitz, J. (1967). "Surface thermodynamics of liquid mixtures". *Can. J. Chem. Eng.*, 45, 25-28.
- The Dow Chemical Company. (Octubre de 2002). Hedinger. Obtenido de https://www.hedinger.de/fileadmin/content/03_Geschaeftsbereiche/Industrie/UC_AR_n-Butyl_Propionate.pdf
- Thies, C. R., Richard, J., Van de Velde, V., Rolland, H., & Benoit, J. P. (2003). "A supercritical fluid-based coating technology 1: process considerations". *J. Microencapsul*, 20, 87-96.
- Tsao, C. C., & Smith, J. M. (1953). "Heats of mixing of liquids". *Chem. Eng. Progr. Symposium*, 49, 107-117.
- Tsierkezos, N. G.; Filippou, A. C. (2006). "Thermodynamic investigation of N,N-dimethylformamide/toluene binary mixtures in the temperature range from 278.15 to 293.15 K". *J. Chem. Thermodyn.*, 38, 952-961.
- Véspoli Vega, I. N. (2016). Proyecto Integrador Profesional. "Caracterización de las mezclas binarias formadas por propanoato de propilo, heptano y octano."
- Wilkinson, M. C., & Kidwell, R. L. (1971). "A mathematical description of the Harkins and Brown correction curve for the determination of surface and interfacial tensions". *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 114-119.
- Zhang, Z., & Mori, Y. H. (1993). "Formulation of the Harkins-Brown correction factor for drop-volume description". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2950-2952.

ANEXOS

Anexos I: Datos recopilados de la mezcla binaria Heptano + Octano

Valores del sistema Heptano + Octano tomados del trabajo final “Caracterización de las mezclas binarias formadas por propanoato de propilo, heptano y octano” (Véspoli Vega, 2016) de la base de datos del Laboratorio de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

Tabla 0.1. Valores experimentales de densidad (ρ) y resultados de volumen molar de exceso (V^E), medidos a 288,15K, 298,15K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Heptano + Octano. (Véspoli Vega, 2016)

x_1	ρ	V^E	ρ	V^E	ρ	V^E
-	g. cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g. cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	g. cm^{-3}	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$
0,0000	0,7066	0,000	0,6985	0,000	0,6904	0,000
0,1013	0,7049	-0,006	0,6968	-0,008	0,6887	-0,011
0,2012	0,7032	-0,012	0,6951	-0,014	0,6869	-0,017
0,3014	0,7015	-0,018	0,6933	-0,023	0,6851	-0,026
0,4011	0,6996	-0,011	0,6914	-0,015	0,6832	-0,016
0,5036	0,6978	-0,020	0,6896	-0,025	0,6812	-0,027
0,6008	0,6960	-0,017	0,6877	-0,022	0,6793	-0,024
0,7035	0,6940	-0,010	0,6856	-0,015	0,6772	-0,018
0,7996	0,6921	-0,012	0,6837	-0,016	0,6753	-0,017
0,9012	0,6900	-0,009	0,6816	-0,010	0,6731	-0,012
1,0000	0,6880	0,000	0,6795	0,000	0,6710	0,000
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

ANEXOS

Tabla 0.2. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y resultados de desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15K, 298,15K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Heptano + Octano. (Véspoli Vega, 2016)

x_1	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$	σ	$\Delta\sigma$
-	mN.m ⁻¹					
0,0000	22,47	0,00	21,42	0,00	20,33	0,00
0,1013	22,36	0,03	21,33	0,05	20,26	0,05
0,2012	22,26	0,07	21,26	0,12	20,20	0,11
0,3014	22,16	0,12	21,18	0,19	20,13	0,16
0,4011	22,06	0,16	21,06	0,20	20,03	0,18
0,5036	21,93	0,18	20,91	0,20	19,89	0,17
0,6008	21,80	0,19	20,72	0,15	19,73	0,13
0,7035	21,63	0,17	20,52	0,09	19,57	0,09
0,7996	21,45	0,12	20,35	0,06	19,42	0,06
0,9012	21,24	0,06	20,14	-0,01	19,26	0,02
1,0000	21,04	0,00	20,01	0,00	19,12	0,00
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Tabla 0.3. Valores experimentales de viscosidad (η) y resultados de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15K, 298,15K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Heptano + Octano. (Véspoli Vega, 2016)

x_1	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$	η	$\Delta\eta$
-	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s	mPa.s
0,1944	0,534	-0,018	0,469	-0,020	0,414	-0,022
0,3956	0,504	-0,019	0,441	-0,023	0,395	-0,021
0,6399	0,475	-0,015	0,419	-0,015	0,376	-0,017
0,8746	0,447	-0,010	0,396	-0,008	0,358	-0,011
	T = 288,15 K		T = 298,15 K		T = 308,15 K	

Anexo II: Trabajos presentados en congresos



5tas JORNADAS DE INVESTIGACIÓN, EXTENSIÓN Y POSGRADO

30 y 31 DE MARZO DE 2023
FACULTAD DE INGENIERÍA



TENSIÓN SUPERFICIAL DEL PROPANOATO DE BUTILO (1) + N-OCTANO (2) A DIFERENTES TEMPERATURAS

Lorena Carrizo¹, Agustina Mondragón¹, Alejandra Mariano¹.

¹ IITCI. CONICET-UNCo. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Comahue.
*lvcarrizo@gmail.com

Área: E. Medio Ambiente. Sustentabilidad, Gestión y Remediación.

Palabras Clave: ALCANO, ÉSTERES, TENSIÓN SUPERFICIAL.

RESUMEN

La tensión superficial es una de las propiedades físicas consideradas para clasificar la capacidad de penetración de los solventes empleados en la restauración de pinturas y obras de arte. En las formulaciones de solventes en la industria de pinturas y revestimientos se busca reemplazar al xileno, mencionándose a los compuestos oxigenados como posibles sustituyentes. Los resultados indican que el propanoato de n-butilo se puede usar en mezclas con un hidrocarburo alifático para reemplazar el xileno en recubrimientos a base de solventes [1]. En el presente trabajo se estudió el sistema binario propanoato de butilo (1) + n-octano (2) en todo el rango de composición a las temperaturas de 288,15, 298,15 y 308,15 K y a presión atmosférica. Se determinó la tensión superficial con un tensiómetro de gota LAUDA TVT2. La tensión superficial mostró una tendencia decreciente con el aumento de la temperatura del sistema, lo que corresponde al comportamiento habitual observado para los sistemas líquidos. Además, la tensión superficial crece al aumentar la concentración de propanoato de butilo a temperatura constante. A partir de los valores experimentales se calculó la desviación de la tensión superficial, que resultó negativa para todas las temperaturas y composiciones. Este comportamiento es indicativo de una distribución dispar de los componentes entre el seno del líquido y la interfase.

Referencias

[1] Replacing HAP Solvents: Xylene and Toluene, Paint Coatings Industry Magazine, 2006

P 8975

**TENSIÓN SUPERFICIAL DEL PROPANOATO DE BUTILO (1) +
N-HEPTANO (2) A DIFERENTES TEMPERATURAS**Mondragón A¹, Carrizo L^{1, 2}, Camacho A^{1, 2}, Mariano A^{1, 2}¹ Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Comahue² Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería. IITCI CONICET UNCo

Se desarrollaron estudios de tensión superficial en mezclas binarias ya que estos datos experimentales aportan una gran contribución a muchas aplicaciones de ingeniería. La tensión superficial es una de las propiedades físicas empleadas para clasificar la capacidad de penetración de solventes empleados en la restauración de pinturas y obras de arte⁽¹⁾. En las formulaciones de solventes en la industria de pinturas y revestimientos se busca reemplazar al xileno, por sus características tóxicas. En investigaciones de fabricantes se mencionan compuestos oxigenados como posibles sustituyentes. Los resultados indican que el propionato de n-butilo se pueden usar en mezclas con un hidrocarburo alifático para reemplazar el xileno en recubrimientos a base de solventes⁽²⁾. En el presente trabajo se estudió el sistema binario propanoato de butilo (1) + n-heptano (2) en todo el rango de composición a las temperaturas de 288,15, 298,15 y 308,15 K y a presión atmosférica. Las mezclas se prepararon por pesada y posteriormente se determinó la tensión superficial con un tensiómetro de gota LAUDA TVT2, termostatzado a las temperaturas de trabajo. Las propiedades medidas exhibieron una tendencia decreciente hacia un aumento en la temperatura del sistema, lo que corresponde al comportamiento habitual observado para los sistemas líquidos. La tensión superficial crece de forma no lineal al aumentar la concentración de propanoato de butilo a temperatura constante.

⁽¹⁾ Liliane Masschelein-Kleiner. Les Solvants. Institut royal du patrimoine artistique, 1994 ⁽²⁾ Ramey J. Replacing HAP Solvents: Xylene and Toluene, Paint Coatings Industry Magazine, 2006

Guía de Tablas

Tabla 3.1. Comparación de las propiedades densidad ρ , tensión superficial σ y viscosidad η experimentales y de literatura para el Propanoato de Butilo.....	26
Tabla 3.2. Comparación de las propiedades densidad ρ , tensión superficial σ y viscosidad η experimentales y de literatura para el Heptano.....	26
Tabla 3.3. Comparación de las propiedades densidad ρ , tensión superficial σ y viscosidad η experimentales y de literatura para el Octano.....	26
Tabla 3.4. Incertezas de las propiedades medidas en forma directa: masa, densidad, tensión superficial y viscosidad.....	40
Tabla 3.5. Incertezas de las propiedades de exceso calculadas: volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad.	41
Tabla 4.1. Valores experimentales de densidad (ρ) y resultados de volumen molar de exceso (VE), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano.	43
Tabla 4.2. Valores experimentales de densidad (ρ) y resultados de volumen molar de exceso (VE), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.	43
Tabla 4.3. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y resultados de desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano.	44
Tabla 4.4. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y resultados de desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.	44
Tabla 4.5. Valores experimentales de viscosidad (η) y resultados de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano.	45
Tabla 4.6. Valores experimentales de viscosidad (η) y resultados de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema binario Propanoato de Butilo + Octano.	45
Tabla 4.7. Valores experimentales de densidad (ρ) y volumen molar de exceso (VE), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano.....	47

Tabla 4.8. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano.	48
Tabla 4.9. Valores experimentales de viscosidad (η) y desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15 K, 298,15 K y 308,15 K para todas las mezclas del sistema ternario propanoato de butilo + heptano + octano.	48
Tabla 4.10. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la densidad (ρ).....	49
Tabla 4.11. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la densidad (ρ).....	49
Tabla 4.12. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la tensión superficial (σ).	50
Tabla 4.13. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la tensión superficial (σ).	50
Tabla 4.14. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la viscosidad (η).....	50
Tabla 4.15. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la viscosidad (η).....	50
Tabla 4.16. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso (VE).	55
Tabla 4.17. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso (VE).	55
Tabla 4.18. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$).....	55

Tabla 4.19. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$).....	56
Tabla 4.20. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Heptano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$).....	56
Tabla 4.21. Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación de Redlich-Kister y desvío estándar, s , para el sistema binario Propanoato de Butilo + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$).....	56
Tabla 4.22. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Cibulka y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.....	62
Tabla 4.23. Coeficiente de ajuste Δ de la ecuación de Nagata y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.	63
Tabla 4.24. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Singh y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.....	63
Tabla 4.25. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Cibulka y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.	63
Tabla 4.26. Coeficiente de ajuste Δ de la ecuación de Nagata y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.....	63
Tabla 4.27. Coeficientes de ajuste A, B y C de la ecuación de Singh y desvío estándar, s , para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.	64
Tabla 4.28. Desvío estándar, s , de las ecuaciones de ajuste para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.....	64
Tabla 4.29. Desvío estándar, s , de las ecuaciones de ajuste para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para la desviación de la tensión superficial.	64

Tabla 4.30. Desvío estándar, s , de los modelos geométricos para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el volumen de exceso.....	68
Tabla 4.31. Desvío estándar, s , de los modelos geométricos para el sistema ternario Propanoato de Butilo + Heptano + Octano a las tres temperaturas de estudio, para el desvío de la tensión superficial.....	68
Tabla 7.1. Valores experimentales de densidad (ρ) y resultados de volumen molar de exceso (VE), medidos a 288,15K, 298,15K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Heptano + Octano. (Véspoli Vega, 2016).....	85
Tabla 7.2. Valores experimentales de tensión superficial (σ) y resultados de desviación de la tensión superficial ($\Delta\sigma$), medidos a 288,15K, 298,15K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Heptano + Octano. (Véspoli Vega, 2016).....	86
Tabla 7.3. Valores experimentales de viscosidad (η) y resultados de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), medidos a 288,15K, 298,15K y 308,15K para todas las mezclas del sistema binario Heptano + Octano. (Véspoli Vega, 2016).....	86