

Innovación En La Industria De Recubrimientos Y  
Pinturas Usando Nuevos Solventes Sustentable Para El  
Medio Ambiente: Caracterización De Sistemas  
Formados Por Propanoato De Etilo, Heptano Y  
Octano.



FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

NEUQUÉN-2022

Alumna	BENJAMIN, Silvina Andrea
Director	CAMACHO, Alberto
Co-Directora	OROZCO, Mirtha

PROYECTO INTEGRADOR PROFESIONAL PRESENTADO PARA LA OBTENCIÓN DE  
TÍTULO DE GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

## RESUMEN

El presente trabajo se centró en la caracterización de los sistemas binarios: *propanoato de etilo + heptano* y *propanoato de etilo + octano*, y el sistema ternario: *propanoato de etilo + heptano + octano* a través del estudio de sus propiedades.

Se obtuvieron datos experimentales de densidad, viscosidad y tensión superficial para dichos sistemas. Para ello se empleó un densímetro Anton Paar DSA 5000, un tensiómetro Lauda TVT 2 y un Viscosímetro Cannon Fenske 75. Las propiedades mencionadas fueron medidas a presión atmosférica, para las temperaturas de 288,15 K; 298,15 K y 308,15 K. Las fracciones molares analizadas fueron tomadas desde  $x_1 = 0$  hasta  $x_1 = 1$  con un incremento de 0,1 en fracción molar para los sistemas binarios. En el caso del sistema ternario, los incrementos en fracción molar fueron mayores, pero se intentó barrer la totalidad de la región de composiciones.

La información experimental obtenida se utilizó para calcular las propiedades derivadas de desviación de densidad, volumen molar de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad. La determinación de esas propiedades se realizó considerando la definición de propiedad de exceso. Además, se estimaron las propiedades de exceso utilizando la correlación de Redlich Kister para el caso de los sistemas binarios, y se compararon los resultados obtenidos de ambas determinaciones. En el caso del sistema ternario, la estimación de las propiedades derivadas se realizó mediante la correlación de Cibulka. Además, se utilizaron otras correlaciones como Nagata, Singh, Jacob-Fitzner, Kohler y Tsao-Smith, y se realizó una comparación entre todos los resultados obtenidos.

Se analizaron los datos de la tensión superficial para el sistema binario utilizando la isoterma de Gibbs.

El análisis de las propiedades derivadas calculadas permitirá comprender la naturaleza de las interacciones moleculares que prevalecen tras la mezcla, permitiendo obtener información acerca de las no idealidades de los sistemas analizados.

## ABSTRACT

The present work focused on the characterization of the binary systems: ethyl propanoate + heptane and ethyl propanoate + octane, and the ternary system: ethyl propanoate + heptane + octane through the study of their properties.

Experimental data on density, viscosity and surface tension were obtained for these systems. For this, an Anton Paar DSA 5000 densimeter, a Lauda TVT 2 tensiometer and a Cannon Fenske 75 Viscometer were used. The mentioned properties were measured at atmospheric pressure, for temperatures of 288,15 K; 298,15 K and 308,15 K. The molar fractions analyzed were taken from  $x_1 = 0$  to  $x_1 = 1$  with an increase of 0,1 in molar fraction for binary systems. In the case of the ternary system, the increases in molar fraction were greater, but an attempt was made to sweep the entire region of compositions.

The obtained experimental information was used to calculate the derived properties of density deviation, excess molar volume, surface tension deviation, and viscosity deviation. The determination of these properties was made considering the definition of excess property. In addition, the excess properties were estimated using the Redlich Kister correlation for the case of binary systems, and the results obtained from both determinations were compared. In the case of the ternary system, the estimation of the derived properties was carried out using the Cibulka correlation. In addition, other correlations such as Nagata, Singh, Jacob-Fitzner, Kohler and Tsao-Smith were used, and a comparison was made between all the results obtained.

Surface tension data for the binary system were analyzed using the Gibbs isotherm.

The analysis of the calculated derived properties will allow us to understand the nature of the molecular interactions that prevail after the mixture, allowing us to obtain information about the non-idealities of the analyzed systems.

*Keywords: Density- Surface Tension- Viscosity- Cibulka- Redlich Kister*

## AGRADECIMIENTOS

A la cátedra de fisicoquímica por haberme proporcionado el espacio físico, los equipos y los insumos para el desarrollo de este trabajo, y el tiempo que dedicaron en ayudarme.

A mi director y co-directora por todo el tiempo y la dedicación para guiarme y acompañarme en todo el proceso.

A mi familia y amigos.

## INDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
1.1 . INTRODUCCIÓN .....	1
1.2 . OBJETIVOS .....	4
2. MARCO TEÓRICO.....	5
2.1. PROPIEDADES DE EXCESO.....	5
2.1.1 MEZCLAS BINARIAS .....	5
2.1.2 SISTEMA TERNARIO .....	7
2.2 MODELOS TEÓRICOS .....	7
2.2.1 TEORÍA DE EYRING .....	7
2.2.2 MÉTODO DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.....	11
2.3 ISOTERMA DE GIBBS .....	12
2.4 . ECUACIONES DE CORRELACIÓN .....	15
2.4.1 ECUACIÓN DE REDLICH-KISTER.....	16
2.4.2 CORRELACIONES PARA EL SISTEMA TERNARIO .....	16
2.4.3 ECUACIÓN DE CIBULKA.....	17
2.4.4 ECUACIÓN DE NAGATA.....	18
2.4.5 ECUACIÓN DE SINGH .....	19
2.4.6 ECUACIÓN DE JACOB-FITZNER .....	19
2.4.7 ECUACIÓN DE KOHLER .....	21
2.4.8 ECUACIÓN DE TSAO SMITH.....	22
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	24
3.1 DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES .....	24
3.1.1 ANALIZADOR DE PULSOS ULTRASÓNICOS ANTON PAAR DSA .....	24
3.1.2 TENSIÓMETRO LAUDA TVT2.....	27
3.1.3 VISCOSÍMETRO CANNON FENSKE 75.....	29
3.2 SUSTANCIAS UTILIZADAS .....	30

3.3	PREPARACIÓN DE MEZCLAS .....	34
3.3.1	MEZCLAS BINARIAS .....	35
3.3.2	MEZCLAS TERNARIAS .....	37
3.4	DETECCIÓN DE OUTLIERS .....	38
3.5	ESTIMACIÓN DE INCERTEZAS .....	38
3.5.1	INCERTEZAS DE LAS PROPIEDADES DE ESTUDIO .....	39
3.5.2	INCERTEZAS DE LAS PROPIEDADES DE EXCESO .....	40
4.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	41
4.1	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	41
4.1.1	MEZCLAS BINARIAS .....	41
4.1.2.	MEZCLAS TERNARIAS .....	44
4.2	CORRELACIÓN DE PROPIEDADES .....	46
4.2.2	SISTEMAS BINARIOS .....	46
4.3	COMPARACIÓN RESPECTO TOLUENO .....	54
4.4	APLICACIÓN DE LA ISOTERMA DE GIBBS PARA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS SISTEMAS BINARIOS .....	56
4.5	PROPIEDADES DE EXCESO .....	58
4.5.2	MEZCLAS BINARIAS .....	58
4.5.3	SISTEMA TERNARIO .....	68
5.	CONCLUSIONES .....	78
6.	ANEXOS .....	81
6.1.	NAGATA .....	81
6.2.	SINGH .....	83
6.3.	JACOB-FIZTNER .....	85
6.4.	KOHLER .....	87
6.5.	TSAO -SMITH .....	89
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	91

REFERENCIAS DE FIGURAS, GRÁFICOS Y TABLAS EMPLEADOS .....94

# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el estudio y desarrollo de nuevos productos para la industria, comienza con un análisis completo del estado líquido de la sustancia a analizar. Esto es de suma importancia ya que el conocimiento de las propiedades termodinámicas de un sistema permite inferir sobre el tipo de interacciones moleculares, y con esto se puede predecir el comportamiento de la sustancia tanto a nivel molecular como a nivel macroscópico.

Es fundamental conocer las propiedades de los fluidos para, de esa manera, determinar cuáles son sus posibles aplicaciones en la industria.

Una vez ya establecidos los distintos usos de las sustancias, éstas siguen en constante estudio y análisis. Se busca determinar cuáles son los potenciales efectos negativos de su uso, ya sea a nivel de daño en la salud de las personas como a nivel ambiental.

Una vez obtenidos los resultados de esos análisis, y tomando conocimiento de los efectos adversos de alguna de las sustancias de interés, resta ahora determinar que sustancia podrá servir como reemplazo de la original.

Los reemplazos se seleccionarán teniendo en consideración ciertas características:

- Las propiedades físicas, químicas o físico-químicas del potencial reemplazo deben asemejarse a las de la sustancia original, al menos las propiedades que justifiquen el uso que se le desea dar a la sustancia.
- La sustancia reemplazante no debe tener efectos nocivos conocidos.
- En lo posible, debe poder garantizarse la disponibilidad de la sustancia.
- No serán definitorios, pero si tenidos en cuenta los costos del nuevo producto respecto del original,
- Podrá ser tenido en cuenta también el proceso para la obtención del potencial reemplazo, entre otros.

Un ejemplo de la importancia de estos análisis es el tolueno. Éste ha sido empleado desde hace muchos años como solvente, y se ha utilizado ampliamente en la fabricación de pinturas, esmaltes,

barnices y otros revestimientos industriales. Sin embargo, han surgido diversos estudios que muestran que el tolueno, al igual que otros compuestos orgánicos volátiles tienen efectos nocivos sobre la salud de las personas, incluso bajo una exposición no prolongada.

El tolueno está incluido en la lista de materiales peligrosos de distintas organizaciones y se encuentra reglamentado por OSHA (Administración de Seguridad y Salud Ocupacional- USA). Se encuentra citado por la NFPA (NFPA, 2022) (Agencia Nacional de Protección Contra el Fuego- USA), EPA (EPA, 2022) (Agencia de Protección Ambiental- USA), entre otros.

A continuación, en la Tabla 1.1, se presenta el rombo de seguridad para el tolueno, indicado por la NFPA. Allí puede verse la clasificación según el riesgo que esta organización le ha dado.

*Tabla 1.1: Rombo de Seguridad para el tolueno indicado por la NFPA*

<b>Toluene</b> 	Salud: 2- Moderado
	Inflamabilidad: 3- Serio
	Inestabilidad: 0- Mínimo

Puede observarse que, la clasificación en términos de riesgo para la salud es de riesgo moderado. Esto quiere decir que forma parte de un grupo de materiales que, en una exposición intensa o continua, podrían causar incapacidad temporal o posible lesión residual. En términos de inflamabilidad, el riesgo que presenta el tolueno es catalogado como serio. Finalmente, en lo que respecta a la inestabilidad, la sustancia no presenta riesgo.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) destaca que no ha podido ser catalogada como una sustancia cancerígena, pero tiene diversos efectos sobre el sistema nervioso central, de gravedad variable dependiendo de la intensidad de exposición. Además, de acuerdo al Sistema Globalmente Armonizado (SGA), presenta toxicidad para la reproducción, toxicidad específica por exposición única y por exposición repetida y peligro por aspiración, entre otros. Actualmente ya existen regulaciones internacionales que restringen el uso del tolueno (Eastman Chemical Company, 2013).

Tabla 1.2: Advertencias del Tolueno

	<b>Advertencias</b>
Tolueno (Ficha de Seguridad Tolueno, 2022)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H225 Líquido y vapores muy inflamables.</li> <li>• H304 Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.</li> <li>• H315 Provoca irritación cutánea.</li> <li>• H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.</li> <li>• H361d Se sospecha que daña al feto.</li> <li>• H373 Puede provocar daños en los órganos (sistema nervioso central) por exposición prolongada o repetida.</li> <li>• H412 Nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos</li> </ul>

En la tabla anterior se resumen todos los peligros que tiene asociado el tolueno. Puede notarse la gravedad de los efectos asociada al uso del mismo.

Frente a estos efectos nocivos es que surge la necesidad de buscar reemplazos para el tolueno en su aplicación de solvente para la industria de pinturas.

Existen estudios que señalan al propanoato de propilo como potencial reemplazo del tolueno en la industria de recubrimientos (Eastman Chemical Company, 2013). En esta tesis se busca determinar si el propanoato de etilo también cumpliría los requerimientos para su uso industrial. Además, en el caso que sea factible su utilización, se compararán las propiedades medidas para el propanoato de etilo con las obtenidas en una tesis anterior de esta facultad (Véspoli Vega, 2016) para el propanoato de propilo.

Este trabajo se centró en la determinación experimental de la tensión superficial, densidad y viscosidad para el sistema ternario: propanoato de etilo + heptano + octano, y para los sistemas binarios: propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo + octano. La determinación de esas propiedades se realizó para las temperaturas de 288,15 K; 298,15 K y 308,15 K.

La densidad y la viscosidad son dos propiedades fisicoquímicas que afectan la transferencia de materia y calor de las soluciones. En particular en la industria de recubrimientos, la viscosidad ejerce una influencia marcada a la hora de seleccionar un solvente adecuado, dado que tiene un efecto sobre la mojabilidad, la capacidad de nivelado y de flotabilidad del recubridor. La tensión superficial está

relacionada con la evaporación de las sustancias, característica que debe ser tomada en cuenta a la hora de seleccionar un solvente.

La disponibilidad de resultados experimentales para cualquier sustancia permite validar los modelos de análisis existentes o incluso desarrollar nuevos, y de esa manera lograr estudiar y predecir el comportamiento de los fluidos.

Mediante el estudio y la descripción del estado líquido de los sistemas se puede predecir el comportamiento de las sustancias en análisis.

La disponibilidad de estos valores experimentales es necesaria para realizar un diseño adecuado de equipos que utilizarán los sistemas en estudio. Además, en caso de utilizar el sistema analizado en procesos industriales que involucren operaciones de transferencia de materia, energía y cantidad de movimiento, las propiedades determinadas experimentalmente son de mucha utilidad para la selección o diseño del equipamiento a utilizar.

## 1.2. OBJETIVOS

Para el desarrollo de la siguiente tesis se adoptan los siguientes objetivos:

- Obtener datos experimentales precisos de densidad, tensión superficial y viscosidad para los sistemas binarios: propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano.
- Obtener datos experimentales precisos de densidad, tensión superficial y viscosidad para el sistema ternario propanoato de etilo+ heptano+ octano.
- Analizar los datos obtenidos y aplicar distintos modelos para las mezclas, tanto de correlación como predictivos.
- Evaluar la aplicabilidad de distintos modelos teóricos para los sistemas estudiados.
- Analizar la factibilidad de reemplazo del tolueno por propanoato de etilo como solvente.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. PROPIEDADES DE EXCESO

La determinación de las propiedades de exceso de una solución líquida permite cuantificar que tanto se aleja dicha solución respecto del comportamiento de una solución ideal. El grado de separación respecto del comportamiento ideal permite dar una idea del tipo de interacciones moleculares presentes en la solución.

Para una propiedad cualquiera  $Q$ , 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,  $Q^{id}$ .

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

Donde:

- $n$  representa el número de componentes en la mezcla,  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  y  $Q_i$  es el valor de la propiedad para dicho componente puro.

Puede destacarse entonces de la ecuación anterior que:

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

Tal como se observa en la Ecuación 2.2, la expresión que se obtiene para la propiedad de exceso de la mezcla dependerá de las fracciones molares de todos los componentes, de la propiedad del componente puro para cada uno de los componentes de la mezcla y del valor de la propiedad de la mezcla determinado experimentalmente.

#### 2.1.1 MEZCLAS BINARIAS

Para el análisis de las mezclas binarias éster + alcano se tendrá en cuenta la siguiente nomenclatura:

1. Ester: Propanoato de etilo
2. Alcano: heptano/ octano según corresponda

De esta manera, la determinación del volumen molar de exceso resulta:

$$V^E = V - \sum_{i=1}^2 x_i * V_i = V - (x_1 * V_1 + x_2 * V_2) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

- $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes molares de los componentes puros éster y alcano respectivamente,  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de los componentes 1 y 2 respectivamente y  $V$  es el volumen molar de la mezcla.

La expresión anterior puede reescribirse teniendo en cuenta la densidad de la mezcla  $\rho$ , y las masas molares  $M_i$  y densidades  $\rho_i$  de los componentes puros.

$$V^E = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^2 x_i * M_i - \sum_{i=1}^2 \frac{x_i * M_i}{\rho_i} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

De la ecuación anterior puede concluirse que el volumen de exceso será determinado teniendo en cuenta la densidad de la mezcla que se determinará experimentalmente, las masas moleculares y densidades de los componentes puros y las fracciones molares de cada punto a analizar.

De manera análoga, pueden plantearse 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 dinámica,  $\Delta\eta$ .

$$\Delta\rho = \rho - \sum_{i=1}^2 x_i * \rho_i \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde  $\rho$  representa la densidad de la mezcla y  $\rho_i$  la densidad del componente  $i$  puro.

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^2 x_i * \sigma_i \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde  $\sigma$  representa la tensión superficial de la mezcla y  $\sigma_i$  la tensión superficial del componente  $i$  puro.

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^2 x_i * \eta_i \quad \text{Ecuación 2.7}$$

De igual forma,  $\eta$  representa la viscosidad dinámica de la mezcla y  $\eta_i$  la viscosidad dinámica del componente  $i$  puro.

Las ecuaciones anteriores muestran cómo, la desviación, ya sea tensión superficial como viscosidad, se determinará teniendo en cuenta el valor de la propiedad para la mezcla, determinado experimentalmente y el valor de la propiedad para la sustancia pura afectado por la fracción molar.

## 2.1.2 SISTEMA TERNARIO

La nomenclatura utilizada en este caso será:

1. Ester: Propanoato de etilo
2. Alcano 1: Heptano
3. Alcano 2: Octano

Las ecuaciones planteadas para el sistema binario siguen siendo válidas, salvo que ahora la cantidad de componentes,  $n$ , será 3.

$$V^E = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^3 x_i * M_i - \sum_{i=1}^3 \frac{x_i * M_i}{\rho_i} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$\Delta\rho = \rho - \sum_{i=1}^3 x_i * \rho_i \quad \text{Ecuación 2.9}$$

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^3 x_i * \sigma_i \quad \text{Ecuación 2.10}$$

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^3 x_i * \eta_i \quad \text{Ecuación 2.11}$$

## 2.2 MODELOS TEÓRICOS

### 2.2.1 TEORÍA DE EYRING

El transporte de cantidad de movimiento en sistemas líquidos puede ser estudiado a partir de la teoría mecánico-estadística propuesta por Eyring (Eyring, 1936).

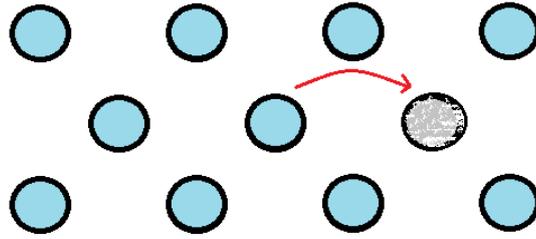


Figura 2.1: Representación del movimiento molecular en el fenómeno de difusión

Según la teoría de Agujeros y la Ley de Diámetros Rectilíneos publicada por Eyring, se asume que el líquido se encuentra ordenado como una estructura cristalina. Las moléculas del líquido se mueven desde una posición inicial hacia una posición de la red que se encuentre vacía mediante el fenómeno de difusión. Ese movimiento se encuentra representado en la Figura 2.1, la molécula representada en celeste se trasladará hacia el sitio vacío representado en gris. Este transporte de las moléculas ocurre cuando se supera la barrera de la energía de activación. Esta teoría considera a la viscosidad como una reacción en la que una molécula adquiere la energía de activación necesaria para romper una barrera de energía potencial y moverse a la siguiente posición de equilibrio.

Luego, la viscosidad cinemática para líquidos queda expresada según:

$$\nu = \frac{N * h}{M} * 10^{E_0/k*T} = \frac{N * h}{M} * 10^{\Delta G/R*T} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Considerando que la viscosidad cinemática ( $\nu$ ) puede expresarse en términos de la viscosidad dinámica ( $\eta$ ) y la densidad ( $\rho$ ):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

De la misma manera, puede expresarse la viscosidad dinámica según:

$$\eta = \frac{N*h}{V} * 10^{\Delta G/R*T} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Donde:

- N es el número de Avogadro, h la constante de Planck, V el volumen molar, M la masa molecular de la mezcla, k la constante de Boltzmann,  $E_0$  es la energía de activación que debe superar la molécula para moverse y  $\Delta G$  es la energía libre.

Los resultados de esta teoría se usan para el modelado de viscosidad propuesto por McAllister (McAllister, 1960). Para este modelo se deben tener en cuenta los tipos de interacciones posibles entre las moléculas del sistema binario. Para ello, el autor considera que la mezcla está compuesta solo por dos tipos de moléculas: las moléculas de tipo 1 y las moléculas de tipo 2. Además, considera que las interacciones son únicamente de tres cuerpos y que éstas tienen lugar en un plano. En la Figura 2.2 pueden observarse las interacciones presentes entre moléculas. La figura (a) corresponde a la energía libre de activación  $\Delta G_1^0$  que está asociada a la presencia del componente puro 1, mientras que la figura (h) corresponde a la energía  $\Delta G_2^0$  asociada al componente puro 2. Las figuras representadas como (b), (c) y (d) corresponden a la energía libre de activación asociada a la presencia de dos moléculas de componente 1 y una molécula de componente 2. Las figuras (e), (f) y (g) corresponden a la energía libre de activación asociada a la presencia de dos moléculas del componente 2 y una molécula del componente 1. En todas las figuras puede visualizarse el movimiento molecular producto de la difusión representado con una flecha.

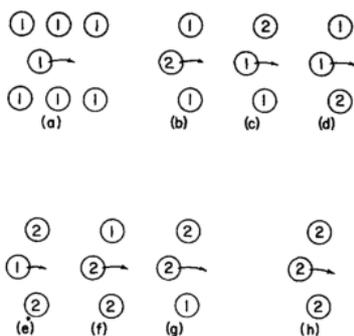


Figura 2.2 : Tipos de interacciones de viscosidad en una mezcla binaria, con modelo de tres cuerpos

En función a los distintos tipos de encuentros moleculares posibles, habrá distintos valores de energía libre de activación. Estas posibilidades se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Valores de energía libre de activación según el tipo de interacción entre moléculas propuesto por McAllister

Tipo de Interacción	1-1-1	1-2-1	2-1-1 1-1-2	2-1-2	2-2-1 1-2-2	2-2-2
Fracción de los casos totales	$x_1^3$	$x_1^2 x_2$	$2x_1^2 x_2$	$x_1 x_2^2$	$2x_1 x_2^2$	$x_2^3$
Energía libre de Activación	$\Delta G_1^0$	$\Delta G_{121}^0$	$\Delta G_{112}^0$	$\Delta G_{212}^0$	$\Delta G_{122}^0$	$\Delta G_2^0$

Se asume que la probabilidad de interacción, asociada a la Figura 2.2 depende de la concentración de las especies y no de la energía libre de Gibbs. Por ese motivo se asocia una energía libre a la mezcla. En el modelo también se introduce la condición de que las energías libres de activación son cantidades aditivas y que la adición se produce en proporción a la fracción de los casos totales para cada interacción. Por ello, se puede asumir que hay una energía libre de activación para la mezcla  $\Delta G^0$ , dada por:

$$\Delta G^0 = x_1^3 \cdot \Delta G_1^0 + x_1^2 \cdot x_2 \cdot \Delta G_{121}^0 + 2 x_1^2 \cdot x_2 \cdot \Delta G_{112}^0 + x_1 \cdot x_2^2 \cdot \Delta G_{212}^0 + 2 x_1 \cdot x_2^2 \cdot \Delta G_{122}^0 + x_2^3 \cdot \Delta G_2^0 \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Ante la imposibilidad de determinar las cuatro constantes arbitrarias que aparecen en la ecuación cúbica (Ecuación 2.15), se hace necesario asumir dos suposiciones adicionales:

$$\Delta G_{121}^0 = \Delta G_{112}^0 \equiv \Delta G_{12}^0 \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$\Delta G_{212}^0 = \Delta G_{122}^0 \equiv \Delta G_{21}^0 \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Tras reemplazar las ecuaciones anteriores en la se obtiene:

$$\Delta G^0 = x_1^3 \cdot \Delta G_1^0 + 3 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot \Delta G_{12}^0 + 3 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot \Delta G_{21}^0 + x_2^3 \cdot \Delta G_2^0 \quad \text{Ecuación 2.18}$$

A cada uno de los distintos tipos de energía de activación mostrados se le puede asignar, en virtud a la Ecuación 2.12, su correspondiente viscosidad cinemática:

$$\text{Para la mezcla:} \quad v = \frac{N \cdot h}{M_{mez}} * 10^{\Delta G^0 / R \cdot T} \quad \text{Ecuación 2.19}$$

$$\text{Para el componente puro 1:} \quad v_1 = \frac{N \cdot h}{M_1} * 10^{\Delta G_1^0 / R \cdot T} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

$$\text{Para el componente puro 2:} \quad v_2 = \frac{N \cdot h}{M_2} * 10^{\Delta G_2^0 / R \cdot T} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

$$\text{Para interacciones de tipo: 1-2-1, 2-1-1, 1-1-2} \quad v_{12} = \frac{N \cdot h}{M_{12}} * 10^{\Delta G_{12}^0 / R \cdot T} \quad \text{Ecuación 2.22}$$

$$\text{Para interacciones de tipo: 2-1-2, 1-2-2, 2-2-1} \quad v_{21} = \frac{N \cdot h}{M_{21}} * 10^{\Delta G_{21}^0 / R \cdot T} \quad \text{Ecuación 2.23}$$

Donde

$$M_{mez} = x_1 * M_1 + x_2 * M_2; \quad M_{12} = \frac{2 * M_1 + M_2}{3} \quad ; \quad M_{21} = \frac{M_1 + 2 * M_2}{3} \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Reemplazando las ecuaciones 2.19 a 2.23 en la ecuación 2.18, operando algebraicamente y aplicando logaritmo a todos los miembros finalmente se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln(\eta) = & x_1^3 \cdot \ln(\eta_1) + 3 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot \ln(\eta_{12}) \\ & + 3 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot \ln(\eta_{21}) \\ & + x_2^3 \cdot \ln(\eta_2) + \ln\left(\frac{h \cdot N}{M_{mez}}\right) - x_1^3 \cdot \ln\left(\frac{h \cdot N}{M_1}\right) - 3 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot \ln\left(\frac{h \cdot N}{M_{12}}\right) - 3 \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot \ln\left(\frac{h \cdot N}{M_{21}}\right) - x_2^3 \cdot \ln\left(\frac{h \cdot N}{M_2}\right) \end{aligned}$$

*Ecuación 2.25*

Este modelo de tres cuerpos planteado por McAllister es adecuado de aplicar si la relación entre el tamaño de las moléculas es de hasta 1.5, relación que se cumple para los componentes utilizados en este trabajo.

Cabe destacar que la Ecuación 2.25 solo contiene dos parámetros ajustables a los datos experimentales:  $\eta_{12}$  y  $\eta_{21}$ , es decir que el modelado de la viscosidad de la mezcla requerirá la determinación de, solamente, dos parámetros. Diversos autores aseguran que los parámetros experimentales pueden relacionarse con las interacciones específicas que tienen lugar entre moléculas diferentes.

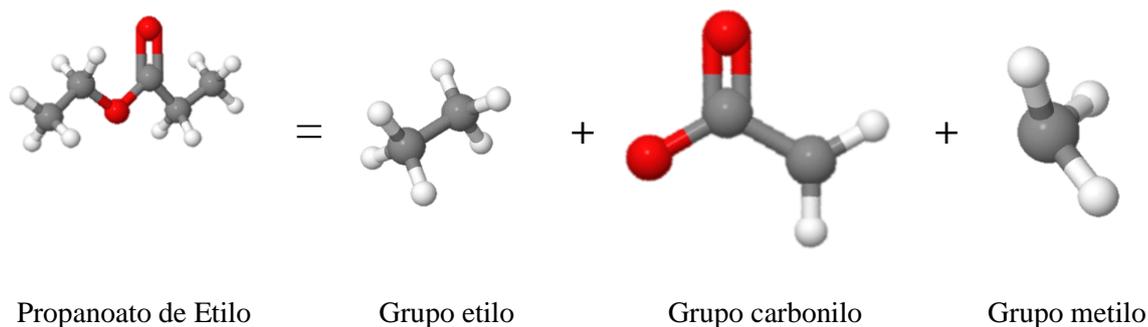
## 2.2.2 MÉTODO DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

La idea fundamental de los modelos de contribución de grupos es que se utilizan datos de equilibrio de fases existentes para sistemas que no cuentan con datos experimentales. Se basa en un criterio de aditividad de contribuciones.

En los métodos de contribución de grupos se considera que cada compuesto está formado por un grupo básico que se modifica por la sustitución de otros grupos que corresponden a los átomos que lo forman. De esta manera, un sistema no electrolítico puede estudiarse como si en realidad se tratara de una mezcla de grupos funcionales, pudiendo ignorarse así el orden estructural que prevalece para las moléculas.

Esto implica que, si se conocen los parámetros asociados a una serie de grupos específicos, pueden realizarse cálculos predictivos para cualquier sistema que pueda generarse a partir de los mismos.

La principal limitación del supuesto de aditividad es que no considera las interacciones entre los grupos en función de su posición dentro de las moléculas. Por este motivo se obtienen predicciones idénticas para compuestos que presenten algún tipo de isometría.



*Figura 2.3 : Descomposición del propanoato de etilo en grupos etilo, carbonilo y metilo según método de contribución de grupos*

Tal como se puede observar en la Figura 2.3, la molécula de propanoato de etilo, según los métodos de contribución de grupos, puede descomponerse en un grupo etilo, un grupo carbonilo y un grupo metilo.

## 2.3 ISOTERMA DE GIBBS

La tensión superficial de un líquido puede explicarse mediante la teoría formulada por Gibbs.

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

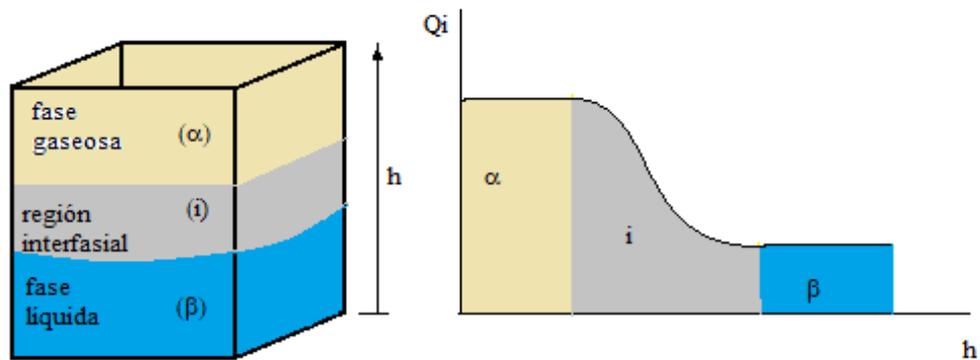


Figura 2.3.1: Representación región interfasial

En la Figura 2.3.1 se observa cómo es la variación de una propiedad intensiva cualquiera ( $Q_i$ ) desde el valor que dicha propiedad adquiere en la región  $\alpha$  hasta el valor en la región  $\beta$ , notándose su variación en la región interfasial.

En el caso del sistema analizado experimentalmente, la fase gaseosa resultó aire a presión atmosférica. A fin de simplificar el estudio de fenómenos de superficie, se considerará que el efecto del aire sobre el líquido es despreciable.

Para empezar a desarrollar la teoría propuesta por Gibbs, se considerará que la región superficial y el seno líquido pueden tratarse termodinámicamente como dos fases diferentes que se encuentran en equilibrio. Debido a esto, los potenciales químicos de ambas fases se encuentran en equilibrio:

$$\mu_i^S = \mu_i \quad \text{Ecuación 2.3.1}$$

Donde el supra índice "s" hace referencia a la región superficial, y la ausencia del mismo hará referencia al seno del líquido. Considerando que los volúmenes molares de los componentes puros en la región de la interfase y en el seno del líquido son iguales, se llega a la ecuación de Sprow y Prausnitz (Sprow & Prausnitz, 1966):

$$\sigma = \sigma_i + \frac{R * T}{A_i} * \ln \frac{x_i^S * \gamma_i^S}{x_i * \gamma_i} \quad \text{Ecuación 2.3.2}$$

Donde  $A_i$  es el área superficial del componente i, que puede ser estimada a partir de una correlación propuesta por Sprow y Prausnitz:

$$A_i = v_i^{2/3} * N_A^{1/3} \quad \text{Ecuación 2.3.3}$$

- $v_i$  es el volumen molar del componente  $i$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$ .

De acuerdo a la modelización líquido-aire propuesta por Gibbs, se reemplaza la región superficial donde las propiedades cambian en forma gradual, por una superficie divisoria de volumen nulo que actúa como una tercera fase del sistema y donde las propiedades cambian de manera abrupta. Esta representación se encuentra en la Figura 2.3.2. Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se definen tal que sus propiedades intensivas sean idénticas a las del sistema real. Además, las propiedades de la superficie divisoria se definen de forma que las propiedades del sistema hipotético coincidan con las del sistema real. Para poder limitar la superficie divisoria, se debe definir:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A^s} \quad \text{Ecuación 2.3.4}$$

Donde:

- $\Gamma_i$  es la concentración superficial de exceso,  $n_i^s = n_i^t - n_i$  es el número de moles en la superficie, que se obtiene como la diferencia del número de moles total en el sistema menos el número de moles en el seno del líquido y  $A^s$  es el área de la interfase.

Tal como puede observarse de la Ecuación 2.3.4, el valor de  $\Gamma_i$  es relativo ya que depende del posicionamiento de la superficie divisoria.

Para evitar esa problemática, se define la adsorción relativa del componente 2 respecto del componente 1, que resulta independiente del posicionamiento:

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2 - \Gamma_1 * \frac{c_2}{c_1} \quad \text{Ecuación 2.3.5}$$

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

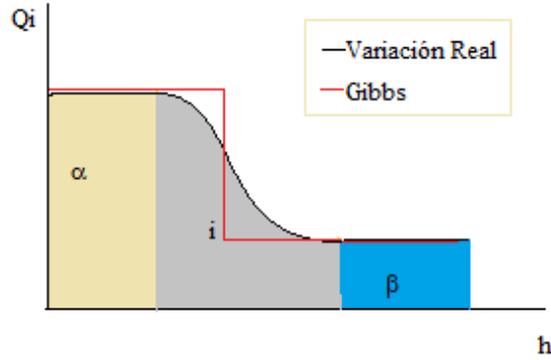


Figura 2.3.2: Comparación entre la variación real y variación según Gibbs de la región interfasial

En la figura anterior se observa cómo la región interfasial es reemplazada por la superficie divisoria propuesta por Gibbs y en ella no existe un cambio paulatino del valor de la propiedad analizada.

El conocimiento del valor de  $\Gamma_2^{(1)}$  permite obtener conclusiones respecto a los fenómenos de superficie. Para calcularlo, se requiere conocer la variación de la tensión superficial del sistema con la composición real  $a_2$ :

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} * \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right) \quad \text{Ecuación 2.3.6}$$

Donde  $a_2$  es la actividad del componente 2 en el seno del líquido, y se calcula según:

$$a_2 = x_2 * \gamma_2 \quad \text{Ecuación 2.3.7}$$

## 2.4 . ECUACIONES DE CORRELACIÓN

Para determinar qué tan acertado fue el uso de las distintas correlaciones empleadas en el procesamiento de los datos se utilizará el error relativo porcentual.

Para las propiedades de exceso:

$$erm\% = \frac{1}{N} \sum_j^N \left| \frac{(Q_j^E)_{exp} - (Q_j^E)_{cal}}{(Q_j^E)_{exp}} \right| * 100\% \quad \text{Ecuación 2.4.1}$$

Donde:

- N es el número total de datos experimentales usados,  $(Q_j^E)_{exp}$  y  $(Q_j^E)_{cal}$  representan la propiedad de exceso determinada experimentalmente y la propiedad calculada a partir del ajuste.

De manera análoga se puede calcular el error relativo para las propiedades.

### 2.4.1 ECUACIÓN DE REDLICH-KISTER

Para una mezcla binaria, la función de exceso de una propiedad termodinámica Q puede ser descrita por la ecuación de Redlich-Kister (Redlich & Kister, 1948):

$$Q^E = x_1 * x_2 * \sum_{k=0} A_k * (x_1 - x_2)^k \quad \text{Ecuación 2.4.2}$$

$x_1$  y  $x_2$  son las fracciones molares de cada componente y  $A_k$  parámetros ajustables que fueron determinados a partir de un análisis de mínimos cuadrados.

Combinando esta ecuación con la definición de propiedad de exceso:

$$Q = x_1 * Q_1 + x_2 * Q_2 + x_1 * x_2 * \sum_{k=0} A_k * (x_1 - x_2)^k \quad \text{Ecuación 2.4.3}$$

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

En la Ecuación 2.4.3 puede notarse como, conociendo los valores de la propiedad para las sustancias puras, es posible estimar el valor de una propiedad en un sistema binario, sin necesidad de determinarla experimentalmente.

### 2.4.2 CORRELACIONES PARA EL SISTEMA TERNARIO

Las propiedades correspondientes a las muestras ternarias fueron analizadas utilizando el software "TERNACTION". Este software realiza la correlación de las propiedades a analizar utilizando diversas correlaciones.

Para realizar las estimaciones del sistema ternario son necesarios los datos experimentales de los tres sistemas binarios constituyentes: *propanoato de etilo + heptano*, *propanoato de etilo + octano* y *heptano + octano*. Como ya se mencionó anteriormente, experimentalmente se determinaron las propiedades de los dos primeros sistemas mencionados. Los valores del sistema binario *heptano +*

*octanos requeridos* por el Software Ternaction para la estimación de las propiedades ternarias serán tomadas de una tesis realizada anteriormente en esta facultad (Véspoli Vega, 2016)

### 2.4.3 ECUACIÓN DE CIBULKA

De acuerdo a lo planteado por (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 en el artículo descripto, se usan valores de sistemas binarios para estimar volumen de exceso y densidad, sin embargo, esos resultados son extrapolables al resto de las propiedades.

En la correlación de los datos se utiliza la siguiente ecuación de ajuste:

$$Q_{123}^E = Q_{bin}^E + \Delta Q_{123} \quad \text{Ecuación 2.4.4}$$

Donde:

- $Q_{123}^E$ : propiedad física de exceso de la mezcla ternaria,  $Q_{bin}^E$ : contribución binaria a la propiedad física de exceso ternaria y  $\Delta Q_{123}$ : representa la contribución ternaria.

La contribución binaria puede escribirse como:

$$Q_{bin}^E = Q_{12}^E + Q_{13}^E + Q_{23}^E \quad \text{Ecuación 2.4.5}$$

Siendo  $Q_{12}^E$ ,  $Q_{13}^E$  y  $Q_{23}^E$  los excesos de las propiedades binarias para los tres componentes (dos a dos).

La contribución ternaria de la Ecuación 2.4.4 puede expresarse como:

$$\Delta Q_{123} = Q_{123}^E - Q_{bin}^E \quad \text{Ecuación 2.4.6}$$

$$\Delta Q_{123} = x_1 x_2 x_3 \Delta_{123} \quad \text{Ecuación 2.4.7}$$

Donde

$$\Delta_{123} = A + B * x_1 + C * x_2 \quad \text{Ecuación 2.4.8}$$

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

Finalmente, la ecuación utilizada para correlacionar las propiedades de exceso según la ecuación de Cibulka, resulta:

$$Q_{123}^E = Q_{12}^E + Q_{13}^E + Q_{23}^E + x_1 x_2 x_3 * (A + Bx_1 + Cx_2) \quad \text{Ecuación 2.4.9}$$

De la misma forma que lo planteado para las propiedades de exceso, para las propiedades resulta:

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + x_1 x_2 x_3 * (A + Bx_1 + Cx_2) \quad \text{Ecuación 2.4.10}$$

En la Ecuación 2.4.10 puede visualizarse entonces cómo es posible estimar el valor de una propiedad para el sistema ternario conociendo los valores experimentales de la propiedad para los sistemas binarios constituyentes.

#### 2.4.4 ECUACIÓN DE NAGATA

En base a lo publicado por (Nagata & Tamura, 1990) se han estudiado las entalpías molares de exceso para diversos sistemas binarios constituyentes de sistemas ternarios. Tras ese estudio se puede extrapolar la expresión para, no solo la entalpia sino también para el resto de las propiedades de exceso.

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

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + x_1 x_2 x_3 * \Delta_{123} \quad \text{Ecuación 2.4.11}$$

Donde

$$\frac{\Delta_{123}}{RT} = B_0 - B_1 x_1 - B_2 x_2 - B_3 x_1^2 - B_4 x_2^2 \quad \text{Ecuación 2.4.12}$$

Donde los  $B_i$  son las constantes de la correlación.

De la Ecuación 2.4.11 puede observarse como solamente es necesario conocer los valores experimentales de la propiedad a analizar para los sistemas binarios constituyentes del sistema ternario, y con eso es posible estimar el valor de la propiedad en el sistema ternario.

### 2.4.5 ECUACIÓN DE SINGH

Conforme lo publicado por (Gupta & Singh, 2001) se analizan los datos experimentales de diversos sistemas binarios, puntualmente se evaluarán las densidades y viscosidades de los sistemas. Tras efectuar ese análisis se busca determinar cuál es la mejor expresión para correlacionar las propiedades de los sistemas ternarios.

Según los autores mencionados entonces, la expresión que mejor correlaciona los resultados es:

$$Q_{123} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + x_1 x_2 x_3 * (A + B x_1 * (x_2 - x_3) + C x_1^2 * (x_1 - x_3)^2) \quad \text{Ecuación 2.4.13}$$

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

Al igual que con los métodos anteriores, resulta visible en la Ecuación 2.4.13 que basta con conocer el valor de la propiedad para los sistemas binarios constituyentes para poder estimar el valor de la propiedad para el sistema ternario.

### 2.4.6 ECUACIÓN DE JACOB-FITZNER

El modelo presentado por Jacob- Fitzner es una de las ecuaciones de predicción empíricas para mezclas ternarias que se mencionarán en este trabajo. El principal objetivo de estas ecuaciones es buscar una relación entre las propiedades de una mezcla multicomponente con las mezclas de orden menor, generalmente binarias, que se pueden establecer entre los componentes que la forman.

Las ecuaciones de predicción pueden clasificarse como simétricas o asimétricas. El modelo de Jacob-Fitzner entra dentro de la clasificación de simétrica. Esto quiere decir que no se tiene en cuenta el orden en que se mezclan los componentes de la mezcla, tratando por igual la contribución de cada una de las mezclas binarias.

La ecuación para este modelo resulta entonces:

$$Q_{123}^E = Q_{bin}^E + Q_{ter}^E \quad \text{Ecuación 2.4.14}$$

Donde  $Q_{bin}^E$  es la suma de las contribuciones binarias a la mezcla ternaria:

$$Q_{bin}^E = Q_{12}^E(x_1, x_2) + Q_{13}^E(x_1, x_3) + Q_{23}^E(x_2, x_3) \quad \text{Ecuación 2.4.15}$$

El segundo término de la Ecuación 2.4.14 corresponde a la contribución ternaria, que se expresa en cada modelo como una función más o menos compleja de las fracciones molares de los componentes de la mezcla.

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

El modelo presentado por Jacob- Fitzner forma parte de los modelos de solución geométrica, que predicen las propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes a partir de datos de las mezclas binarias constituyentes.

Según este modelo, la expresión correspondiente a la correlación de propiedades para el sistema ternario resulta:

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

$$\text{Ecuación 2.4.16}$$

En donde:

- $x_i$ : fracción molar de los componentes del sistema ternario
- $Q^E(x'_i, x'_j)$ : propiedad de exceso medida de una mezcla de composición binaria  $(x'_i, x'_j)$ , donde:

$$x'_i = 1 - x'_j; \quad x'_i - x'_j = x_i - x_j$$

En la Ecuación 2.4.16 se usan los caminos más cortos desde el punto de composición ternario hasta las mezclas binarias constituyentes. Tal como se observa en la Figura 2.4.1, el punto  $Q_{123}^E$  correspondiente al valor de la propiedad para el sistema ternario quedará determinado por el aporte de cada binario  $Q^E(x'_i, x'_j)$  de manera tal que la distancia sea la mínima.

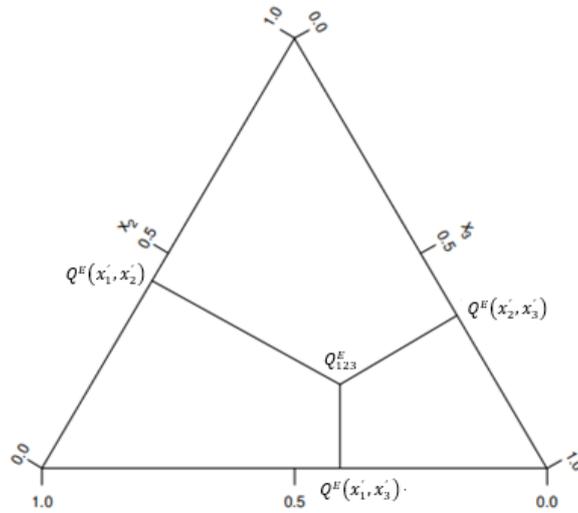


Figura 2.4.1: Esquematización de caminos de composición según el modelo de Jacob-Fitzner

## 2.4.7 ECUACIÓN DE KOHLER

Al igual que en caso anterior, este método también forma parte de los modelos de solución geométrica. La ecuación de predicción es también una ecuación simétrica.

Aunque inicialmente Kohler (1960) propuso la siguiente ecuación para estimar la energía libre de Gibbs de exceso de una mezcla ternaria, puede extenderse a cualquier propiedad de exceso de una disolución tricomponente,  $Q_{123}^E$ :

$$Q_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 Q_{12}^E + (x_1 + x_3)^2 Q_{13}^E + (x_2 + x_3)^2 Q_{23}^E \quad \text{Ecuación 2.4.17}$$

Donde  $Q_{ij}^E$  es la propiedad de exceso de las mezclas binarias a composición  $(x_i^o, x_j^o)$ .

$$Q_{ij}^E = x_i^o x_j^o \sum_{s=0}^n A_s^{ij} (x_i^o - x_j^o)^s \quad \text{Ecuación 2.4.18}$$

Siendo  $A_s^{ij}$  los coeficientes ajustables para la mezcla binaria  $i+j$ , las fracciones molares  $x_i^o$  y  $x_j^o$  pueden ser obtenida como proyecciones de puntos de composición ternaria sobre el eje del respectivo sistema binario en el diagrama triangular. El modelo de Kohler considera una proyección directa, tal como se ve en la Figura 2.4.2.

$$x_i^o = \frac{x_i}{(x_i + x_j)}, \quad x_j^o = 1 - x_i^o = \frac{x_j}{(x_i + x_j)} \quad \text{Ecuación 2.4.19}$$

En la siguiente figura se muestran las mezclas binarias que utiliza Kohler para calcular el valor en el punto de composición ternaria. Puede observarse en la *Figura 2.4.2* que la descomposición de las propiedades de los sistemas binarios se determina de una manera diferente a la que plantea el método anterior.

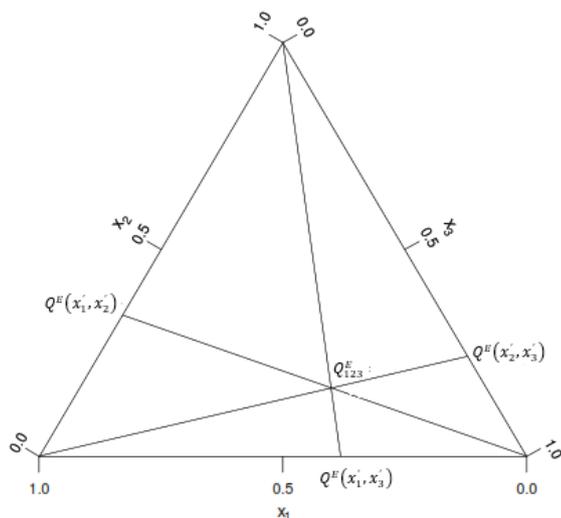


Figura 2.4.2: Esquemización de caminos de composición según el modelo de Kohler

## 2.4.8 ECUACIÓN DE TSAO SMITH

La ecuación presentada por Tsao y Smith forma parte de las ecuaciones de predicción de tipo asimétricas. En este tipo de ecuaciones influye el orden de los componentes de la mezcla, obteniéndose distintos resultados según el orden considerado. Cuando se haga uso de este tipo de ecuaciones es conveniente determinar el orden adecuado para llegar a los mejores resultados.

Tsao y Smith (1953) propusieron una expresión, en donde consideran la mezcla ternaria como una composición pseudobinaria, donde se añade el primer componente a una mezcla binaria de los componentes 2 y 3:

$$Q_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Q_{12}^E(x_1^o, x_2^o) + \frac{x_3}{1-x_1} Q_{13}^E(x_1^o, x_3^o) + (1-x_1) Q_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad \text{Ecuación 2.4.20}$$

en donde:

- $Q_{ij}^E(x_i^o, x_j^o)$  se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a las composiciones  $(x_i^o, x_j^o)$ ,
- $x_i^o = x_1$  para los sistemas binarios 1+2 y 1+3, y
- $x_2^o = \frac{x_2}{x_2+x_3}$  para el sistema binario 2+3.

La Figura 2.4.3 ilustra, en el triángulo de representación de la mezcla ternaria, los  $Q_{ij}^E$  para el modelo de Tsao y Smith. Puede notarse que, si la nomenclatura de los componentes fuese distinta y, por ejemplo, se intercambiaran el componente 1 con el 3, la propiedad resultante del sistema ternario resultaría diferente a la obtenida.

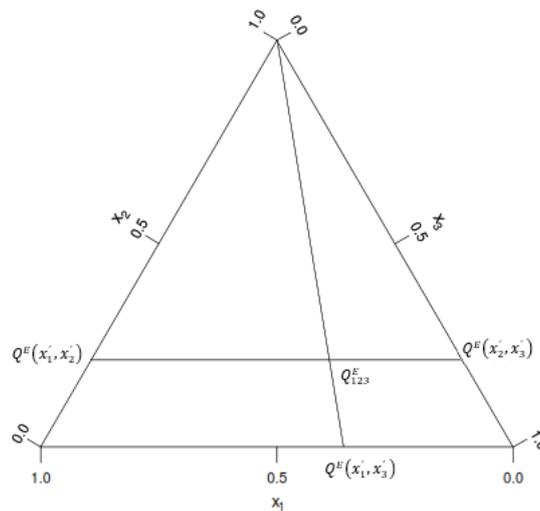


Figura 2.4.3: Esquematización de caminos de composición según el modelo de Tsao-Smith

### 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de esta tesis se determinó la densidad, tensión superficial y viscosidad para dos sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano, y también para el sistema ternario propanoato de etilo+ heptano+ octano. Estas propiedades fueron determinadas a presión atmosférica, en todo el rango de composiciones y para las temperaturas de 288,15 K; 298,15 K y 308,15K.

Los equipos e instrumental utilizados para la determinación de las propiedades se listan en la siguiente tabla:

*Tabla.3.1: Instrumental utilizado en la determinación experimental de las propiedades*

<i>Propiedad</i>	<i>Equipo/Instrumental</i>
<i>Densidad</i>	Analizador de pulsos ultrasónicos ANTON PARA DSA 5000 con controlador interno de temperatura.
<i>Tensión Superficial</i>	Tensiómetro de volumen gota LAUDA TVT2 termostatzado con un baño LAUDA RP 1840.
<i>Viscosidad</i>	Viscosímetro de Cannon-Fenske 75 termostatzado con baño HAAKE FISIONS 5

Un análisis más detallado del funcionamiento de cada equipo será encontrado en la sección 3.1.

#### 3.1 DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

##### 3.1.1 ANALIZADOR DE PULSOS ULTRASÓNICOS ANTON PAAR 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. En la Figura 3.1.1 se encuentra representado el interior del densímetro. En esta imagen pueden observarse las piezas enumeradas anteriormente.

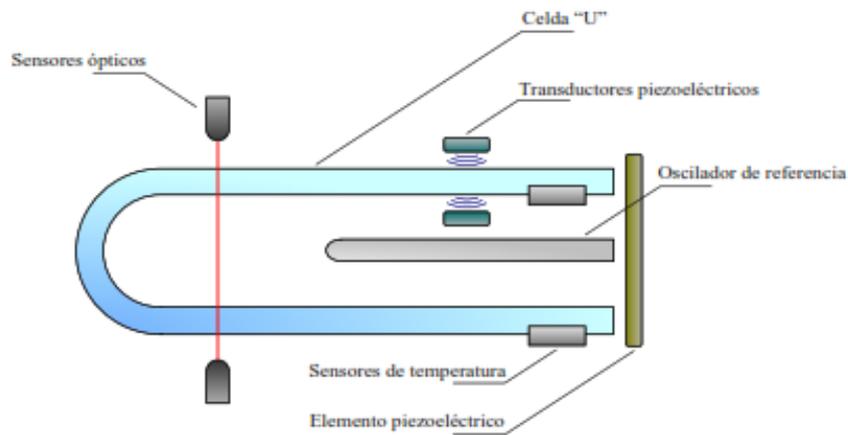


Figura 3.1.1 Representación del interior del densímetro

La precisión en la determinación de la densidad es de  $\pm 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ . El control de la temperatura se realiza con una precisión de  $\pm 10^{-3} \text{ K}$ .

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

De lo planteado anteriormente se destaca lo siguiente: el principio de medida se fundamenta en el cálculo de la frecuencia de resonancia del oscilador mecánico de masa  $m$  que ha sido excitado electrónicamente, con un líquido en su interior cuya densidad  $\rho$  se quiere determinar, la frecuencia del oscilador es dependiente únicamente de la masa de 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 la densidad para estas condiciones de operación, se puede partir de un esquema simplificado del comportamiento del tubo, como por ejemplo un oscilador sin amortiguación. Según esta analogía, el sistema de vibración presenta una frecuencia de oscilación forzada  $\omega$  y un desfase  $\phi$ , 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:

$$F_0 \cos(\omega t + \phi) = -kx + m \frac{dx}{dt^2} \quad \text{Ecuación 3.1.1}$$

Donde  $k$  es 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:

$$x = x_0 \cos(\omega_0 t + \phi_0) \quad \text{Ecuación 3.1.2}$$

Considerando el término no homogéneo, la solución será:

$$x = c * \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 3.1.3}$$

El movimiento real es debido a la superposición de las oscilaciones correspondientes a dos frecuencias,  $\omega$  y  $\omega_0$ . Este resultado corresponde al movimiento armónico donde la amplitud varía con la frecuencia según:

$$c = \frac{F_0/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \text{Ecuación 3.1.4}$$

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

Considerando que  $\omega_0^2 = k/m$  (donde  $m$  es la masa del sistema; es decir, la masa del tubo vacío  $m_0$  más la del fluido con densidad  $\rho$  que ocupa el volumen  $V$  de la celda) y el período  $\tau$  es el inverso de la frecuencia  $\omega$ , se tiene:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{(\rho V)_{muestra} + m_0}{k}} \rightarrow \rho = A\tau^2 - B \quad \text{Ecuación 3.1.5}$$

Donde  $A$  y  $B$  se conocen como constantes del equipo y se determinan a partir de una calibración.

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

$$\rho = Af_1Q^2 - Bf_2 \quad \text{Ecuación 3.1.6}$$

La muestra a analizar es inyectada en un lateral del equipo desde una jeringa plástica. La Figura 3.1.2 muestra el equipo utilizado, y sobre el lateral derecho puede verse la jeringa con la muestra a analizar.



Figura 3.1.2: Densímetro Anton Para DMA 5000

### 3.1.2 TENSÍÓMETRO LAUDA TVT2

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. La cubeta también se conecta al mismo circuito de refrigeración. En la Figura 3.1.3 se muestra la unidad mecánica y la unidad de control electrónica y en la Figura 3.1.4 se muestra el baño termostatzado que se utiliza para regular la temperatura del fluido refrigerante.

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 un 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 a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho * V_c * g * F}{2 * \pi * r_{cap}} \quad \text{Ecuación 3.1.7}$$

Donde

- $r_{cap}$  es el radio del tubo capilar,  $V_c$  es el volumen crítico de la gota,  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidad entre las fases intervinientes: muestra líquida y aire,  $g$  es la aceleración gravitatoria y  $F$  es un factor de corrección.



Figura 3.1.3: Tensiómetro Lauda



Figura 3.1.4: Baño Lauda

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

Cada valor de tensión superficial se obtuvo a partir de una media ponderada de cinco 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.

$$\sigma_{wav} = \frac{\sum_{i=1}^5 \frac{\sigma_i}{\Delta\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^5 \frac{1}{\Delta\sigma_i^2}} \quad \text{Ecuación 3.1.8}$$

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  $\mu m$ . 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, así como también la adquisición de datos se realizó mediante un software proporcionado por LAUDA.

### 3.1.3 VISCOSÍMETRO CANNON FENSKE 75

El viscosímetro de Cannon Fenske consiste en un tubo en forma de “U” con un tubo capilar en su interior. La Figura 3.1.5 muestra este instrumento.

La medición de la viscosidad ( $\eta$ ) se realiza de manera indirecta. Lo que se mide es el tiempo de escurrimiento de una muestra líquida a través del tubo capilar. Luego, el tiempo de escurrimiento entre los aforos (t) puede convertirse en viscosidad según:

$$\frac{\eta}{\rho} = B * t \quad \text{Ecuación 3.1.9}$$

Donde:

- $\rho$  es la densidad de la muestra y B es una constante del viscosímetro, obtenida tras calibrar el mismo con agua destilada.

Para la termostatación de la muestra se utilizó un baño HAAKE FISIONS 5 que se puede visualizar en la Figura 3.1.6. Para la medición de la temperatura se utilizó un termómetro ERTCO HART 850 con una precisión de  $\pm 10^{-3} K$ . Para la medición del tiempo se utilizó un cronómetro con una precisión de  $\pm 10^{-2} s$ .

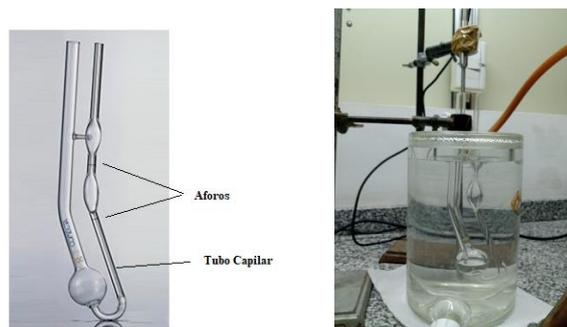


Figura 3.1.5: Viscosímetro de Canon Fenske



Figura 3.1.6: Baño Termostatizador HAAKE FISIONS 5

## 3.2 SUSTANCIAS UTILIZADAS

Durante la determinación experimental de las propiedades ya mencionadas, se utilizaron las siguientes sustancias: heptano (99,5%- Fluka), propanoato de etilo (99%- Aldrich) y octano (99,5%- Fluka). En la Figura 3.2.1 se muestran estas sustancias.



Figura 3.2.1: Sustancias utilizadas

Considerando que uno de los motivos del estudio de estos sistemas es la búsqueda de solventes con efectos menos nocivos para la salud, deben analizarse los riesgos que estas sustancias presentan:

Tabla 3.2.1. Riesgos de las sustancias utilizadas

<i>Sustancia</i>	<i>Efectos, Riesgos o consideraciones</i>
<b>Heptano</b> (Ficha de Seguridad Heptano, 2022)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H225 Líquido y vapores muy inflamables.</li> <li>• H304 Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.</li> <li>• H315 Provoca irritación cutánea.</li> <li>• H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.</li> <li>• H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.</li> </ul>
<b>Octano</b> (Ficha de Seguridad Octano, 2022)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H225 Líquido y vapores muy inflamables.</li> <li>• H304 Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.</li> <li>• H315 Provoca irritación cutánea.</li> <li>• H336 Puede provocar somnolencia o vértigo.</li> <li>• H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.</li> </ul>
<b>Propanoato de Etilo</b> (Ficha de Seguridad Propanoato de Etilo, 2022)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H225 Líquido y vapores muy inflamables.</li> <li>• H315 Provoca irritación cutánea.</li> <li>• H319 Provoca irritación ocular severa</li> <li>• H335 Puede causar irritación respiratoria</li> </ul>

Puede destacarse que el propanoato de etilo tiene ciertos efectos negativos frente a la exposición, pero la gravedad de los mismos es menor que la que se presentaría frente al tolueno, tal como se presentó en la Tabla 1.2.

A fin de evaluar la calidad de las sustancias y la precisión de la determinación experimental, se comparan los valores experimentales con los publicados en literatura para la densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ). Esta comparación se presenta en la Tabla 3.2.2 para el propanoato de etilo, en la Tabla 3.2.3 para el heptano y en la Tabla 3.2.4 para el octano.

Tabla 3.2.2: Propiedades experimentales y de literatura para densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) para el Propanoato de Etilo

T [K]		$\rho$ $g/cm^3$	$\sigma$ $mN/m$	$\eta$ $mPa/s$
288,15	Exp	0,89591	24,91	0,57
	Lit <sup>i</sup>	0,89574	24,82 <sup>1</sup>	0,56
298,15	Exp	0,88452	23,52	0,51
	Lit <sup>i</sup>	0,88400	23,71 <sup>2</sup>	0,50 <sup>2</sup>
308,15	Exp	0,87301	22,05	0,45
	Lit <sup>i</sup>	0,87316 <sup>1</sup>	22,60 <sup>1</sup>	0,44 <sup>1</sup>

Tabla 3.2.3: Propiedades experimentales y de literatura para densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) para el Heptano

T [K]		$\rho$ $g/cm^3$	$\sigma$ $mN/m$	$\eta$ $mPa/s$
288,15	Exp	0,68797	21,25	0,44
	Lit <sup>i</sup>	0,68803 <sup>2</sup>	20,63 <sup>2</sup>	0,43
298,15	Exp	0,67951	19,97	0,42
	Lit <sup>ii</sup>	0,67946	19,65	0,39
308,15	Exp	0,66986	18,84	0,37
	Lit <sup>ii</sup>	0,67083 <sup>2</sup>	18,67 <sup>2</sup>	0,35

<sup>1</sup> Valor Obtenido tras extrapolar datos de literatura

<sup>2</sup> Valor Obtenido tras interpolar datos de literatura

i Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. "Organic Solvents". Wiley-Interscience, 1986

ii Das, A.; Frenkel, M.; Gadalla, N. M.; Marsh, K. N.; Wilhoit, R. C. "TRC Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non-hydrocarbons". Texas A&M University, College Station, 1993

Tabla 3.2.4: Propiedades experimentales y de literatura para densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) para el Octano

T [K]		$\rho$ $g/cm^3$	$\sigma$ $mN/m$	$\eta$ $mPa/s$
288,15	Exp	0,70661	22,00	0,58
	Lit <sup>ii</sup>	0,70670 <sup>2</sup>	22,09 <sup>2</sup>	0,58
298,15	Exp	0,69862	20,87	0,51
	Lit <sup>ii</sup>	0,88400	21,14	0,51
308,15	Exp	0,69043	19,96	0,46
	Lit <sup>ii</sup>	0,69042 <sup>2</sup>	20,19 <sup>2</sup>	0,46

Los sistemas estudiados en esta tesis están constituidos por mezclas no electrolíticas y no reaccionantes formadas por un alcano lineal y un éster en el caso de mezcla binaria, y dos alcanos lineales y un éster para el sistema ternario. En la Figura 3.2.2 se observa la representación de las moléculas utilizadas. En la figura (a) puede apreciarse la molécula de n-heptano, en la (b) la de n-octano y en la (c) la de propanoato de etilo.

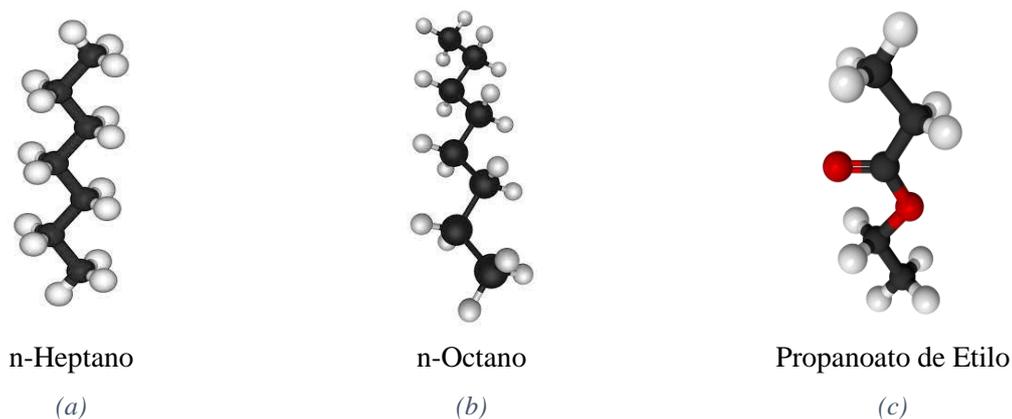


Figura 3.2.2: Representación de las moléculas de las sustancias utilizadas: n-heptano, n-octano y propanoato de etilo

La naturaleza de las sustancias intervinientes y las interacciones moleculares de las mismas permiten explicar ciertas características de las mezclas.

Con respecto a los alcanos, ambos son moléculas lineales, no polares constituidas por enlaces covalentes C-C y C-H de tipo  $\sigma$ .

Debido a la naturaleza de los enlaces, el único tipo de fuerza de atracción que puede darse entre moléculas de alcanos son las fuerzas de London. En este tipo de moléculas, la densidad de los electrones se mueve alrededor de la molécula de una manera probabilística. La densidad electrónica no estará igualmente distribuida, y por eso se crean dipolos. Estos dipolos inducidos interactúan con los dipolos de otra molécula.

A medida que el átomo es mayor, las fuerzas de London se hacen más grandes, ya que la nube electrónica de la molécula será mayor. Por este motivo es de esperar que las fuerzas de London del octano sean mayores a las del heptano.

En relación al propanoato de etilo, se encuentra presente el grupo carbonilo propio de los ésteres. En dicho grupo, tanto el oxígeno como el carbono presentan hibridación  $sp^2$ .

El enlace  $\pi$  formado entre el carbono y el oxígeno se encuentra polarizado debido a la diferencia de electronegatividad entre ambos elementos. Además, el átomo de oxígeno restante en la molécula puede aportar densidad electrónica al grupo carbonilo a través de una conjugación de orbitales. Por ese motivo, el propanoato de etilo se encuentra estabilizado por estructuras resonantes. Dichas estructuras pueden observarse en la Figura 3.2.3: Estructuras resonantes del Propanoato de Etilo

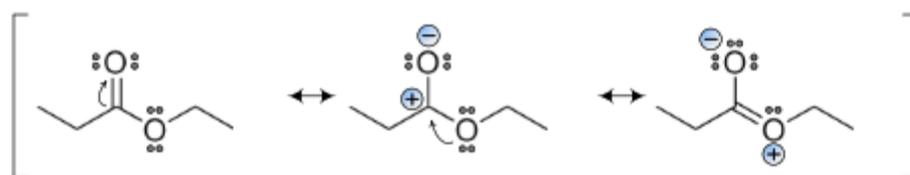


Figura 3.2.3: Estructuras resonantes del Propanoato de Etilo

### 3.3 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

Se trabajó con mezclas de los componentes de composiciones tal que la totalidad del rango sea barrido totalmente, y de una manera más o menos equiespaciada.

En la determinación de la viscosidad se realizaron menos mediciones por un faltante de las drogas utilizadas. De todas maneras, se intentó barrer la totalidad del rango de composiciones.

### 3.3.1 MEZCLAS BINARIAS

Para el caso de las mezclas binarias las concentraciones fueron medidas en términos de fracción molar, en donde el componente 1 será es propanoato de etilo y el componente 2 será el alcanol.

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{Ecuación 3.3.1}$$

El barrido de concentraciones se realizó partiendo de  $x_1 = 0,1$  estimado y se avanzó hacia  $x_1 = 0,9$  con un paso de 0,1.

Para alcanzar la composición deseada se determinó el volumen que debería agregarse de cada componente. Dicho cálculo resultó:

$$V_i = \frac{x_i * \rho_j * V * M_i}{x_j * \rho_i * M_j + x_i * \rho_j * M_i} \quad \text{Ecuación 3.3.2}$$

Donde:

- $x_i$  y  $x_j$  son las fracciones molares que se busca alcanzar de los componentes i y j respectivamente,
- $\rho_i$  y  $\rho_j$  son las densidades tabuladas a temperatura ambiente de los componentes utilizados,
- $M_i$  y  $M_j$  son las masas molares de los componentes i y j respectivamente.
- V es el volumen total de la mezcla que se desea preparar y
- $V_i$  es el volumen de la especie i que se debe emplear para alcanzar la concentración deseada.

Los volúmenes de cada especie fueron agregados utilizando jeringas de precisión “Hamilton”. Las capacidades de las jeringas utilizadas fueron 1ml, 2 ml y 5 ml, dependiendo del volumen a pipetear. En la Figura 3.3.1 pueden observarse las jeringas utilizadas.



Figura 3.3.1: Jeringas Hamilton utilizadas para la preparación de las soluciones

La composición real de la muestra preparada puede determinarse a partir de la masa de los componentes agregada. Para determinarla se utilizó una balanza electrónica AND AR-200, que cuenta con una precisión de  $\pm 10^{-4}g$ . Dicha balanza puede apreciarse en la Figura 3.3.2. La metodología usada consistió en pesar el envase vacío, luego agregar el volumen del componente 1 calculado anteriormente, y registrar el nuevo peso y posteriormente lo mismo tras el agregado del componente 2.



Figura 3.3.2: Balanza AND AR-200

La composición resultante será entonces:

$$x_1 = \frac{\frac{G_1 - G_0}{M_1}}{\frac{G_1 - G_0}{M_1} + \frac{G_2 - G_1}{M_2}} \quad \text{Ecuación 3.3.3}$$

Donde  $G_0$  es la masa del recipiente vacío,  $G_1$  la masa tras el agregado del componente 1 y  $G_2$  la masa del recipiente más ambos componentes.

$M_1$  y  $M_2$  las masas molares de los componentes 1 y 2 respectivamente.

### 3.3.2 MEZCLAS TERNARIAS

Para la preparación de las mezclas ternarias se procedió de manera similar a la explicada anteriormente para mezclas binarias.

En este caso el componente 1 será propanoato de etilo, el 2 heptano y el 3 octano.

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad \text{Ecuación 3.3.4}$$

Para la determinación de los volúmenes a agregar se utilizó la siguiente expresión:

$$V_i = \frac{V * x_i * M_i * \rho_j * \rho_k}{x_i * M_i * \rho_j * \rho_k + x_j * M_j * \rho_i * \rho_k + x_k * M_k * \rho_i * \rho_j} \quad \text{Ecuación 3.3.5}$$

Donde:

- $x_i$ ,  $x_j$  y  $x_k$  son las fracciones molares que se busca alcanzar de los componentes i, j y k respectivamente,
- $\rho_i$ ,  $\rho_j$  y  $\rho_k$  son las densidades tabuladas a temperatura ambiente de los componentes utilizados,
- $M_i$ ,  $M_j$  y  $M_k$  son las masas molares de los componentes i, j y k respectivamente.
- V es el volumen total de la mezcla que se desea preparar y
- $V_i$  es el volumen de la especie i que se debe emplear para alcanzar la concentración deseada.

Luego, la composición real de la muestra será:

$$x_1 = \frac{\frac{G_1 - G_0}{M_1}}{\frac{G_1 - G_0}{M_1} + \frac{G_2 - G_1}{M_2} + \frac{G_3 - G_2}{M_3}} \quad \text{Ecuación 3.3.6}$$

Donde  $G_0$  es la masa del recipiente vacío,  $G_1$  la masa tras el agregado del componente 1,  $G_2$  es la masa del recipiente con los componentes 1 y 2, y  $G_3$  es la masa de todos los componentes y el recipiente.

### 3.4 DETECCIÓN DE OUTLIERS

Los resultados experimentales obtenidos fueron sometidos a un tratamiento de datos para la eliminación de outliers. Quien definió por primera vez este concepto fue Douglas Hawkins (Hawkins, 1980). Según su enunciación, un outlier es una observación que se desvía de las otras al punto de generar sospechas de que la misma haya sido generada por un mecanismo diferente.

Como primera medida, se analizó la dispersión de los datos a partir de las propiedades de exceso: Volumen de exceso ( $V^E$ ), variación de densidad ( $\Delta\rho$ ), variación de viscosidad ( $\Delta\eta$ ) y variación de tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ).

Para dar comienzo a la eliminación de datos anómalos, se graficó la propiedad de exceso en función de la composición de uno de los componentes. Analizando estos gráficos se determinaron las mediciones que debían ser repetidas.

En función a lo publicado (Wisniak, Peralta, Infante, & Cortez, 2005), una buena manera de determinar la calidad de los datos del sistema binario es analizar  $Q^E/x_1x_2$ . Esta función es extremadamente sensible a errores experimentales, particularmente para composiciones muy diluidas, y ayuda en la detección de los outliers.

### 3.5 ESTIMACIÓN DE INCERTEZAS

Toda medición experimental tiene incertezas inherentes. Estas incertezas 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 ni tampoco tratarlas estadísticamente.

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

- a) una deficiente calibración del instrumento de medición
- b) la utilización de un instrumento con error de cero
- c) el empleo de un instrumento apto pero inconveniente para la medición que se realiza
- d) la utilización de una teoría defectuosa

Los datos obtenidos fueron comparados con datos de literatura, y los resultados fueron satisfactorios. Por ese 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 estimarse 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 y fueron informadas en la sección 3.5.1 para los equipos e instrumental usado. Sin embargo, para las magnitudes obtenidas indirectamente mediante cálculos, como puede 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 a la incerteza de una cantidad calculada a partir de esos datos medidos.

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

$$\delta f \leq \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial v_i} \right| * \delta v_i \quad \text{Ecuación 3.5.1}$$

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

$$\delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial v_i} * \delta v_i \right)^2} \quad \text{Ecuación 3.5.2}$$

### 3.5.1 INCERTEZAS DE LAS PROPIEDADES DE ESTUDIO

En la Tabla 3.5.1 se presentan las incertezas ( $\delta v$ ) asociadas a las magnitudes que fueron obtenidas directamente en el laboratorio.

*Tabla 3.5.1: Incertezas en las propiedades medidas: masa, densidad, tensión superficial y viscosidad*

<b>Propiedad</b>	<b>Masa</b>	<b>Densidad</b>	<b>Tensión Superficial</b>	<b>Viscosidad</b>
<b><math>v</math></b>	m	$\rho$	$\sigma$	$\eta$
<b>Unidades</b>	g	$g \cdot cm^{-3}$	$mN \cdot m^{-1}$	$mPa \cdot s$
<b><math>\delta v</math></b>	0,0001	0,00001	0,01	0,01

Para calcular la incerteza asociada a la fracción molar se usa la Ecuación 3.3.3 para el caso de sistemas binarios y la Ecuación 3.3.4 para el caso de sistemas ternarios. De las ecuaciones mencionados se observa entonces que la fracción molar es función de las masas medidas y de las masas molares de los componentes. Por ese 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.

### 3.5.2 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 correspondiente a los componentes puros. Tal como se observa en la Ecuación 2.2, la propiedad de exceso depende de las fracciones molares de cada componente, del valor de la propiedad de exceso para cada componente puro y del valor de la propiedad medido. De esa manera, dependiendo si el sistema analizado es binario o ternario resultará:

$$\text{Sistema Binario} \quad Q^E = Q^E(x_1, x_2, Q_1, Q_2, Q) \quad \text{Ecuación 3.5.3}$$

$$\text{Sistema Ternario} \quad Q^E = Q^E(x_1, x_2, x_3, Q_1, Q_2, Q_3, Q) \quad \text{Ecuación 3.5.4}$$

Dado que las variables mencionadas y mostradas en las ecuaciones anteriores son necesarias 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 3.5.2: Incertezas en las propiedades de exceso: volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad

<i>Propiedad</i>	<i>Volumen de Exceso</i>	<i>Desviación de la Tensión Superficial</i>	<i>Desviación de la Viscosidad</i>
$v$	$V^E$	$\Delta\sigma$	$\Delta\eta$
<b>Unidades</b>	$ml.mol^{-1}$	$mN.m^{-1}$	$mPa * s$
$\delta v$	0,002	0,03	0,03

## 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentarán los resultados experimentales obtenidos y se realizará el análisis de esos resultados.

### 4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la siguiente sección se presentan los resultados experimentales obtenidos para la densidad, tensión superficial y viscosidad, tanto para los sistemas binarios como para el ternario. Además, se presentarán los valores obtenidos para el volumen de exceso, para la desviación de la tensión superficial y desviación de viscosidad. Las ecuaciones utilizadas para la determinación de esos valores serán referenciadas en las secciones para mezclas binarias y ternarias respectivamente.

#### 4.1.1 MEZCLAS BINARIAS

En las Tablas 4.1.1 a 4.1.6 se presentan los valores obtenidos experimentalmente para la densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ). Además, se muestran los resultados de volumen de exceso ( $V^E$ ), la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ). Para estos valores se usaron las ecuaciones 2.4, 2.6 y 2.7 respectivamente.

*Tabla 4.1.1: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) y heptano (2) a 15°C*

$x_1$	$\rho$ $g/cm^3$	$V^E$ $cm^3/mol$	$\sigma$ $mN/m$	$\Delta\sigma$ $mN/m$	$x_1$	$\eta$ $mN \cdot s/m^2$	$\Delta\eta$ $mN \cdot s/m^2$
0,0000	0,68797	0,00000	21,25	0,000	0,0000	0,44	0,00
0,0937	0,70183	0,34699	21,46	-0,13	0,1838	0,45	-0,02
0,1982	0,71864	0,58944	21,76	-0,21	0,3877	0,47	-0,02
0,3089	0,73792	0,72575	22,06	-0,33	0,5837	0,49	-0,02
0,3895	0,75287	0,77094	22,33	-0,35	0,7750	0,52	-0,02
0,5101	0,77668	0,77696	22,59	-0,53	1,0000	0,57	0,00
0,5873	0,79285	0,75127	22,79	-0,61			
0,8036	0,84293	0,49908	23,71	-0,48			
0,9028	0,86826	0,33776	24,24	-0,31			
1,0000	0,89591	0,00000	24,91	0,00			

Tabla 4.1.2: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) y heptano (2) a 25°C

$x_1$	$\rho$ $g/cm^3$	$V^E$ $cm^3/mol$	$\sigma$ $mN/m$	$\Delta\sigma$ $mN/m$	$x_1$	$\eta$ $mN \cdot s/m^2$	$\Delta\eta$ $mN \cdot s/m^2$
0,0000	0,67951	0,00000	19,97	0,00	0,0000	0,42	0,00
0,0937	0,69319	0,34875	20,02	-0,28	0,3877	0,43	-0,02
0,1982	0,70974	0,59968	20,15	-0,53	0,5837	0,45	-0,02
0,3089	0,72867	0,75300	20,33	-0,74	0,7750	0,47	-0,02
0,3895	0,74333	0,81307	20,43	-0,92	1,0000	0,51	0,00
0,5101	0,76679	0,82014	20,64	-1,14			
0,5873	0,78275	0,78995	20,94	-1,12			
0,7031	0,80822	0,69185	21,44	-1,02			
0,8036	0,83220	0,51971	21,98	-0,84			
0,9028	0,85720	0,35114	22,65	-0,52			
1,0000	0,88452	0,00000	23,52	0,00			

Tabla 4.1.3: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) y heptano (2) a 35°C

$x_1$	$\rho$ $g/cm^3$	$V^E$ $cm^3/mol$	$\sigma$ $mN/m$	$\Delta\sigma$ $mN/m$	$x_1$	$\eta$ $mN \cdot s/m^2$	$\Delta\eta$ $mN \cdot s/m^2$
0,0000	0,66986	0,00000	18,84	0,00	0,0000	0,37	0,00
0,0937	0,68437	0,14773	18,95	-0,20	0,2257	0,37	-0,01
0,1982	0,70010	0,54660	19,13	-0,35	0,4215	0,39	-0,01
0,3089	0,71925	0,62691	19,23	-0,60	0,6081	0,40	-0,02
0,3994	0,73564	0,71182	19,41	-0,66	0,8012	0,43	-0,01
0,5101	0,75675	0,75397	19,64	-0,84	1,0000	0,45	0,00
0,5873	0,77253	0,73211	19,84	-0,89			
0,7078	0,79828	0,65772	20,39	-0,71			
0,8036	0,82132	0,49897	20,89	-0,53			
0,9028	0,84600	0,35762	21,46	-0,28			
1,0000	0,87301	0,00000	22,05	0,00			

Tabla 4.1.4: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) octano (3) a 15°C

$x_1$	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> /mol	$\sigma$ mN/m	$\Delta\sigma$ mN/m	$x_1$	$\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>	$\Delta\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>
0,0000	0,70661	0,0000	22,00	0,00	0,0000	0,58	0,00
0,1018	0,71900	0,3532	22,26	-0,04	0,1838	0,56	-0,02
0,2024	0,73204	0,6859	22,49	-0,10	0,3877	0,55	-0,03
0,2991	0,74631	0,8075	22,69	-0,17	0,5837	0,54	-0,03
0,4224	0,76618	0,8935	22,88	-0,35	0,7750	0,54	-0,03
0,5058	0,78085	0,9010	23,03	-0,44	1,0000	0,57	0,00
0,5933	0,79749	0,8547	23,21	-0,52			
0,6961	0,81843	0,8001	23,53	-0,50			
0,8015	0,84224	0,6548	23,86	-0,47			
0,9034	0,86805	0,4010	24,34	-0,28			
1,0000	0,89591	0,0000	24,91	0,00			

Tabla 4.1.5: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) octano (3) a 25°C

$x_1$	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> /mol	$\sigma$ mN/m	$\Delta\sigma$ mN/m	$x_1$	$\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>	$\Delta\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>
0,0000	0,69856	0,0000	20,87	0,00	0,0000	0,52	0,00
0,1018	0,71067	0,3730	20,99	-0,15	0,1838	0,50	-0,01
0,2024	0,72346	0,7139	21,17	-0,23	0,3877	0,49	-0,02
0,2991	0,73743	0,8474	21,36	-0,30	0,5837	0,49	-0,02
0,4224	0,75692	0,9397	21,61	-0,38	1,0000	0,51	0,00
0,5058	0,77133	0,9463	21,77	-0,44			
0,5933	0,78767	0,8996	22,01	-0,43			
0,6961	0,80827	0,8372	22,33	-0,39			
0,8015	0,8317	0,6814	22,71	-0,28			
0,9034	0,85703	0,4251	23,13	-0,13			
1,0000	0,88452	0,0000	23,52	0,00			

Tabla 4.1.6: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) octano (3) a 35°C

$x_1$	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> /mol	$\sigma$ mN/m	$\Delta\sigma$ mN/m	$x_1$	$\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>	$\Delta\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>
0,0000	0,69043	0,00000	19,96	0,00	0,0000	0,47	0,00
0,1018	0,70229	0,41047	20,10	-0,07	0,1838	0,45	-0,01
0,2024	0,71476	0,75061	20,20	-0,18	0,3877	0,44	-0,02
0,2991	0,72847	0,88739	20,35	-0,23	0,5837	0,44	-0,02
0,4224	0,74758	0,98564	20,50	-0,34	0,7750	0,44	-0,01
0,5058	0,76058	0,98600	20,57	-0,43	1,0000	0,45	0,00
0,5933	0,77775	0,94680	20,75	-0,44			
0,6961	0,79797	0,88208	21,04	-0,37			
0,8015	0,82103	0,71239	21,34	-0,30			
0,9034	0,84595	0,44251	21,74	-0,11			
1,0000	0,87301	0,00000	22,05	0,00			

#### 4.1.2. MEZCLAS TERNARIAS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las mezclas ternarias.

En este caso, para la determinación del volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad fueron usadas las ecuaciones 2.8, 2.10 y 2.11 respectivamente.

Tabla 4.1.7: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema ternario compuesto por propanoato de etilo (1), heptano (2) y octano (3) a 15°C

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$V^E$ cm <sup>3</sup> /mol	$\sigma$ mN/m	$\Delta\sigma$ mN/m	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>	$\Delta\eta$ mN * s/m <sup>2</sup>
1,0000	0,0000	0,0000	0,89591	0,00000	25,08	0,00	0,0000	1,0000	0,0000	0,44	0,00
0,0000	1,0000	0,0000	0,68797	0,00000	21,25	0,00	1,0000	0,0000	0,0000	0,58	0,00
0,0000	0,0000	1,0000	0,70661	0,00000	22,13	0,00	0,0000	0,0000	1,0000	0,58	0,00
0,5063	0,3982	0,0955	0,77647	0,87884	22,24	-1,03	0,6556	0,1903	0,1541	0,51	-0,04
0,7051	0,199	0,0959	0,81904	0,77751	23,05	-0,98	0,3320	0,3539	0,3141	0,42	-0,10
0,3008	0,6024	0,0968	0,7378	0,76110	21,76	-0,73					
0,8047	0,0982	0,0971	0,84225	0,69654	23,65	-0,76					
0,1007	0,8008	0,0985	0,70497	0,33364	21,40	-0,33					
0,5990	0,2036	0,1974	0,79657	0,86896	22,74	-0,98					
0,2046	0,5924	0,203	0,72338	0,57848	21,73	-0,48					
0,6935	0,102	0,2045	0,81751	0,74294	22,91	-1,18					
0,3851	0,409	0,2059	0,75493	0,78402	22,10	-0,80					

Continuación Tabla 4.1.7

0,1011	0,5983	0,3006	0,70881	0,32929	21,79	-0,11
0,5035	0,0996	0,3969	0,77945	0,87742	22,72	-0,81
0,2035	0,3944	0,4021	0,72652	0,57936	22,03	-0,35
0,2969	0,2995	0,4036	0,7419	0,75153	22,24	-0,50
0,3960	0,1986	0,4054	0,75908	0,89754	22,57	-0,55
0,2009	0,2005	0,5986	0,72900	0,62792	22,53	-0,01
0,1015	0,2999	0,5986	0,71384	0,38810	22,13	-0,03
0,3002	0,0996	0,6002	0,74536	0,75103	22,87	-0,06
0,1019	0,0989	0,7992	0,71734	0,36939	22,52	0,18

Tabla 4.1.8 Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema ternario compuesto por propanoato de etilo (1), heptano (2) y octano (3) a 25°C

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\rho$ $g/cm^3$	$V^E$ $cm^3/mol$	$\sigma$ $mN/m$	$\Delta\sigma$ $mN/m$
1,0000	0,0000	0,0000	0,88452	0,00000	23,21	0,00
0,0000	1,0000	0,0000	0,67951	0,00000	19,97	0,00
0,0000	0,0000	1,0000	0,69856	0,00000	20,67	0,00
0,1007	0,8008	0,0985	0,69629	0,34994	20,12	-0,24
0,1011	0,5983	0,3006	0,7002	0,35081	20,58	0,07
0,1015	0,2999	0,5986	0,70558	0,36433	21,15	0,44
0,1019	0,0989	0,7992	0,70898	0,38626	21,19	0,33
0,2009	0,2005	0,5986	0,72032	0,65582	21,09	0,05
0,2035	0,3944	0,4021	0,71767	0,61955	21,96	1,05
0,2046	0,5924	0,203	0,71448	0,60705	20,46	-0,32
0,2969	0,2995	0,4036	0,73287	0,78842	21,08	-0,13
0,3002	0,0996	0,6002	0,73641	0,79221	21,19	-0,18
0,3004	0,4007	0,2989	0,73167	0,82193	20,76	-0,40
0,3008	0,6024	0,0968	0,72858	0,79876	20,41	-0,60
0,3851	0,409	0,2059	0,74555	0,82392	20,95	-0,42
0,396	0,1986	0,4054	0,74981	0,93794	21,26	-0,28
0,3996	0,3002	0,3002	0,74939	0,86234	21,28	-0,20
0,5035	0,0996	0,3969	0,76987	0,92239	21,63	-0,25
0,5063	0,3982	0,0955	0,76669	0,91985	20,97	-0,71
0,599	0,2036	0,1974	0,78659	0,91125	21,54	-0,51
0,6935	0,102	0,2045	0,80725	0,78223	21,93	-0,43
0,7051	0,199	0,0959	0,80868	0,81258	21,71	-0,61
0,8047	0,0982	0,0971	0,83189	0,68101	22,28	-0,37

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\eta$ $mN \cdot s/m^2$	$\Delta\eta$ $mN \cdot s/m^2$
0,0000	1,0000	0,0000	0,40	0,00
1,0000	0,0000	0,0000	0,51	0,00
0,0000	0,0000	1,0000	0,52	0,00
0,6556	0,1903	0,1541	0,41	-0,08
0,3320	0,3539	0,3141	0,39	-0,09

Tabla 4.1.9: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema ternario compuesto por propanoato de etilo (1), heptano (2) y octano (3) a 35°C

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\rho$ $g/cm^3$	$V^E$ $cm^3/mol$	$\sigma$ $mN/m$	$\Delta\sigma$ $mN/m$
1,0000	0,0000	0,0000	0,87301	0,00000	21,95	0,00
0,0000	1,0000	0,0000	0,67096	0,00000	18,84	0,00
0,0000	0,0000	1,0000	0,69043	0,00000	19,56	0,00
0,5063	0,3982	0,0955	0,75679	0,96616	19,79	-0,69
0,7051	0,1990	0,0959	0,7982	0,85138	20,67	-0,43
0,3008	0,6024	0,0968	0,71926	0,83904	19,39	-0,45
0,1007	0,8008	0,0985	0,68752	0,36676	19,08	-0,15
0,5990	0,2036	0,1974	0,77649	0,95856	20,38	-0,46
0,2046	0,5924	0,2030	0,70548	0,63856	19,29	-0,33
0,6935	0,1020	0,2045	0,79689	0,82253	20,73	-0,41
0,3851	0,4090	0,2059	0,73603	0,87402	19,79	-0,40
0,3004	0,4007	0,2989	0,72248	0,86111	19,87	-0,12
0,3996	0,3002	0,3002	0,73992	0,90829	19,94	-0,36
0,1011	0,5983	0,3006	0,69151	0,37137	19,72	0,35
0,2035	0,3944	0,4021	0,70883	0,64049	19,63	-0,13
0,5035	0,0996	0,3969	0,76018	0,97185	20,17	-0,52
0,2969	0,2995	0,4036	0,72374	0,82862	19,92	-0,13
0,3960	0,1986	0,4054	0,74042	0,98519	19,92	-0,44
0,2009	0,2005	0,5986	0,71156	0,68330	19,98	0,09
0,1015	0,2999	0,5986	0,69705	0,38055	19,99	0,40
0,3002	0,0996	0,6002	0,72739	0,83120	19,42	-0,78
0,1019	0,0989	0,7992	0,70054	0,40303	20,17	0,44

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\eta$ $mN \cdot s/m^2$	$\Delta\eta$ $mN \cdot s/m^2$
0,0000	1,0000	0,0000	0,36	0,00
1,0000	0,0000	0,0000	0,46	0,00
0,0000	0,0000	1,0000	0,46	0,00
0,6556	0,1903	0,1541	0,42	-0,02
0,332,	0,3539	0,3141	0,39	-0,03

## 4.2 CORRELACIÓN DE PROPIEDADES

Todos los valores experimentales obtenidos fueron analizados en concordancia con su temperatura y composición. Las propiedades experimentales fueron ajustadas mediante la correlación de Redlich-Kister.

### 4.2.2 SISTEMAS BINARIOS

Se determinó el error relativo de estimar la propiedad mediante la correlación mencionada vs el valor obtenido experimentalmente. Para ello se estimó el valor de la propiedad utilizando la correlación de Redlich- Kister (Ecuación 2.4.3) y se comparó el valor obtenido para cada fracción molar con el valor

obtenido experimentalmente. Luego, se determinó el error cometido en esa aproximación con la Ecuación 2.4.1.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos, informándose las constantes del método de Redlich-Kister ( $A_0, A_1$  y  $A_2$ ) y el error relativo medio porcentual ( $e_{rm}\%$ ) para cada temperatura trabajada.

Dichos resultados serán presentados en las tablas 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3 para las propiedades densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) respectivamente.

Tabla 4.2.1: Error obtenido para la densidad ( $\rho$ ) de los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano

Propanoato de Etilo+ Heptano					Propanoato de Etilo+ Octano			
T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$
<b>288,15</b>	-0,0692	-0,0095	-0,0081	<b>0,0066%</b>	-0,08574	-0,01819	-0,0116	<b>0,0126%</b>
<b>298,15</b>	-0,0685	-0,0097	-0,0071	<b>0,0073%</b>	-0,08486	-0,01802	-0,0116	<b>0,0128%</b>
<b>308,15</b>	-0,0643	-0,0132	-0,008	<b>0,0571%</b>	-0,08378	-0,01774	-0,0112	<b>0,0129%</b>

Tabla 4.2.2: Error obtenido para la tensión superficial ( $\sigma$ ) de los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano

Propanoato de Etilo+ Heptano					Propanoato de Etilo+ Octano			
T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$
<b>288,15</b>	-2,094591	-1,563784	-0,445574	<b>0,0864%</b>	-2,42960	-2,9826	-0,5475	<b>0,0421%</b>
<b>298,15</b>	-4,302064	-1,733333	-0,141946	<b>0,0877%</b>	-1,07506	-1,59547	4,96283	<b>0,0562%</b>
<b>308,15</b>	-3,325857	-0,895571	1,227881	<b>0,0977%</b>	-0,94512	-1,88693	5,47373	<b>0,0790%</b>

Tabla 4.2.3: Error obtenido para la viscosidad ( $\eta$ ) de los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano

Propanoato de Etilo+ Heptano					Propanoato de Etilo+ Octano			
T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$
<b>288,15</b>	-0,09392	0,0013	-0,05611	<b>0,0349%</b>	-0,13167	-0,04766	-0,0963	<b>0,0611%</b>
<b>298,15</b>	-0,091114	-0,011784	-0,007430	<b>0,0003%</b>	-0,09711	0,008329	0,04836	<b>0,00001%</b>
<b>308,15</b>	-0,06101	0,00874	0,0161	<b>0,3689%</b>	-0,07561	-0,01139	0,0414	<b>0,2740%</b>

En los gráficos siguientes se presentan los resultados obtenidos para las distintas propiedades en sus valores experimentales y en los valores obtenidos mediante la correlación de Redlich-Kister para las distintas temperaturas.

En los gráficos 4.2.1 y 4.2.2 se presenta la densidad ( $\rho$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para los sistemas binarios propanoato de etilo + heptano y propanoato de etilo + octano respectivamente.

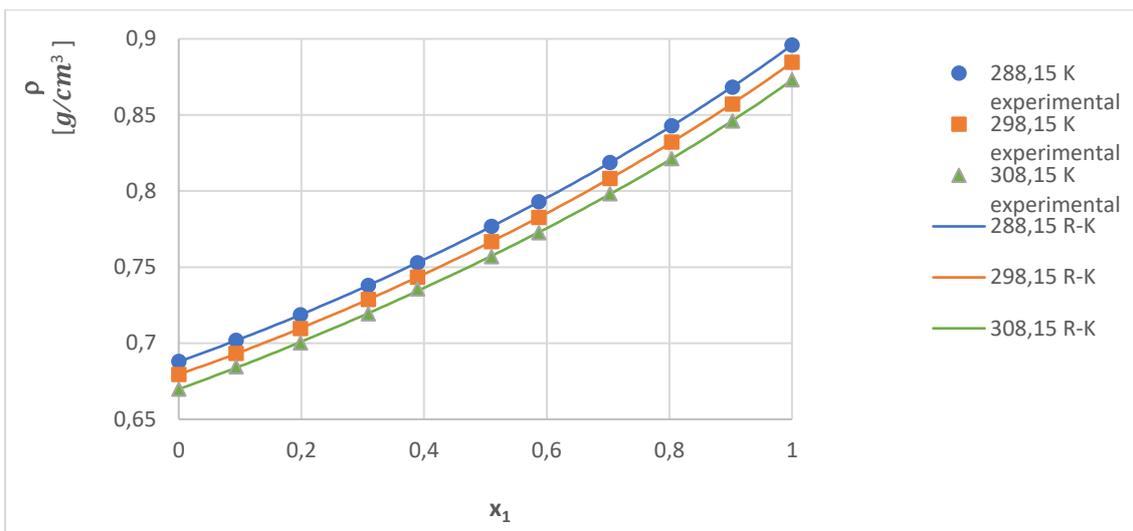


Gráfico 4.2.1 Valores de densidad ( $\rho$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y heptano.

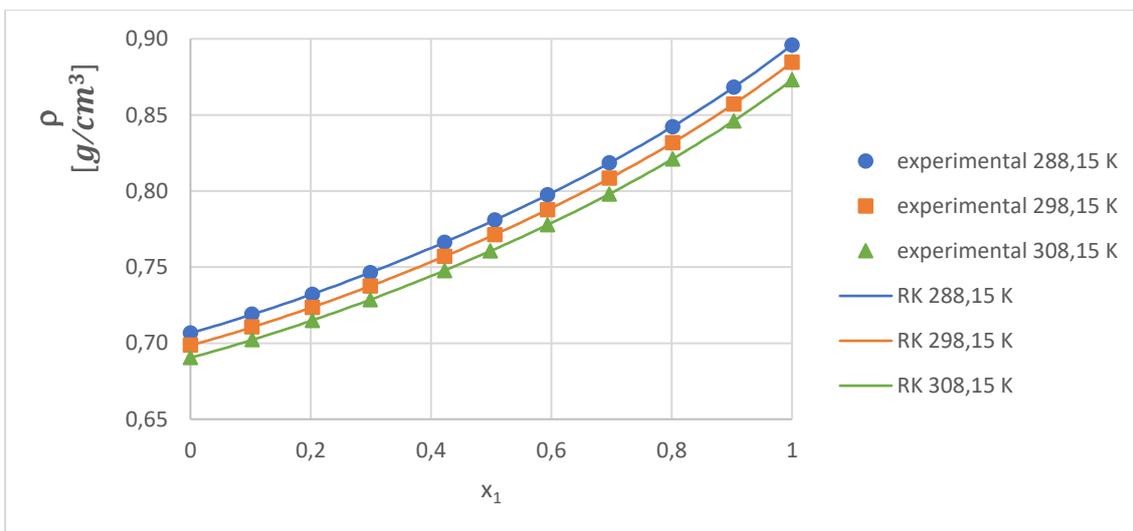


Gráfico 4.2.2 Valores de densidad ( $\rho$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y octano.

De los gráficos presentados puede destacarse que:

- a) La densidad disminuye a medida que aumenta la temperatura en ambos sistemas.
- b) No se observa dispersión en los puntos experimentales ni un error significativo respecto a la correlación de Redlich- Kister en ninguno de los sistemas y para ninguna de las temperaturas.
- c) Los valores de densidad para el sistema de propanoato de etilo+ heptano parten desde un valor más alto al que parten para el sistema formado con octano. Ambos sistemas alcanzan valores de densidad comparables, para cuando la fracción molar del propanoato de etilo es uno.

Lo descrito en el ítem (a) tiene correlación con un proceso isobárico de expansión térmica. Este tipo de proceso puede representarse por la siguiente expresión:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} * \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{x,P} \quad \text{Ecuación 4.2.1}$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión volumétrico.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos para este coeficiente en ambos sistemas.

Tabla 4.2.4: Resultados del coeficiente de expansión volumétrico  $\alpha$  para el sistema propanoato de etilo + heptano

		<i>Propanoato de Etilo + Heptano</i>										
	$x_1$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
<b>288,15 K</b>	$\alpha * 10^3 [K^{-1}]$	1,3160	1,2439	1,2899	1,2650	1,1443	1,2830	1,2815	1,2459	1,2818	1,2819	1,2780
<b>298,15 K</b>	$\alpha * 10^3 [K^{-1}]$	1,3324	1,2594	1,3061	1,2811	1,1590	1,2996	1,2980	1,2620	1,2984	1,2984	1,2945
<b>308,15 K</b>	$\alpha * 10^3 [K^{-1}]$	1,3515	1,2756	1,3241	1,2979	1,1711	1,3168	1,3152	1,2777	1,3156	1,3156	1,3116

Tabla 4.2.5: Resultados del coeficiente de expansión volumétrico  $\alpha$  para el sistema propanoato de etilo + octano

		<i>Propanoato de Etilo + Octano</i>										
	$x_1$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
<b>288,15 K</b>	$\alpha * 10^3 [K^{-1}]$	1,1449	1,1620	1,1803	1,1952	1,2138	1,2979	1,2376	1,2500	1,2591	1,2730	1,2780
<b>298,15 K</b>	$\alpha * 10^3 [K^{-1}]$	1,1581	1,1757	1,1943	1,2096	1,2287	1,3140	1,2531	1,2657	1,2751	1,2893	1,2945
<b>308,15 K</b>	$\alpha * 10^3 [K^{-1}]$	1,1717	1,1897	1,2088	1,2245	1,2440	1,3325	1,2690	1,2820	1,2917	1,3062	1,3116

En función a los resultados obtenidos puede destacarse que todos los valores del coeficiente de expansión volumétrico calculados resultaron positivos. Estos valores indican que al aumentar la temperatura aumenta el volumen de la mezcla, que puede ser explicado por un aumento de la distancia media entre las moléculas del sistema. Esto se traduce en un debilitamiento de las fuerzas

intermoleculares, ya que de acuerdo a lo planteado por London la intensidad de las interacciones es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia intermolecular. A partir de este análisis será esperable entonces que todas las propiedades determinadas disminuyan al aumentar la temperatura; hecho que se verifica en todos los casos.

El ítem (b) está en concordancia con los errores informados en la Tabla 4.2.1. Allí puede observarse como, el error relativo medio de aproximar la densidad utilizando la correlación de Redlich- Kister, no alcanza en ningún caso el 0,1 %. Es decir que no se incurriría en un error si se quisieran estimar los valores de la densidad para estos sistemas utilizando la correlación mencionada.

El ítem (c) se correlaciona con lo esperado en función de la masa molar y del tamaño de los alcanos. Cuanto mayor sea el tamaño de las moléculas, mayor será su densidad, siempre y cuando se comparen moléculas con el mismo tipo de enlaces, tal como se mencionó en la Sección 3.2. En este caso, para ambos sistemas el punto correspondiente a  $x_1 = 0$  está asociado con la presencia del alcano puro. Se espera entonces, que ese valor de densidad en el caso del octano sea mayor. El punto correspondiente a  $x_1 = 1$  está asociado al propanoato de etilo puro. En ambos sistemas, el valor de la propiedad para el éster puro es la misma, por lo que el punto correspondiente a dicha concentración en ambos sistemas debe ser el mismo.

A continuación, en los gráficos 4.2.3 y 4.2.4 se presentarán los valores obtenidos en la determinación de la tensión superficial ( $\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para las distintas temperaturas. Al igual que para la densidad, se presentan los resultados obtenidos experimentalmente y los valores obtenidos tras aplicar la correlación de Redlich- Kister(R-K).

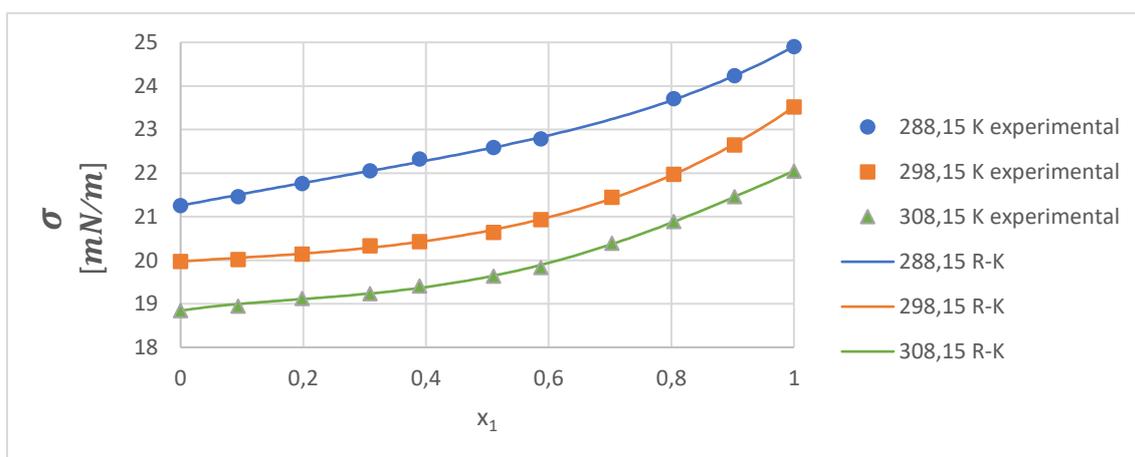


Gráfico 4.2.3: Valores de Tensión Superficial ( $\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) para el sistema binario Propanoato de etilo y heptano.

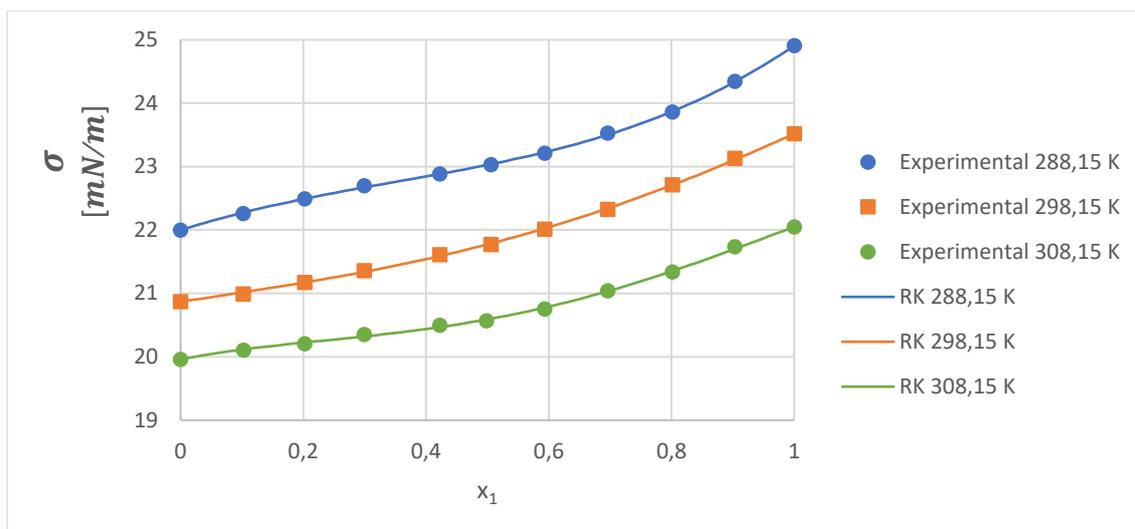


Gráfico 4.2.44: Valores de Tensión Superficial ( $\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) para el sistema binario Propanoato de etilo y octano.

De los gráficos presentados puede destacarse que:

- La tensión superficial disminuye a medida que aumenta la temperatura en ambos sistemas.
- No se observa dispersión en los puntos experimentales ni un error significativo respecto a la correlación de Redlich- Kister en ninguno de los sistemas y para ninguna de las temperaturas
- Los valores de tensión superficial para el sistema de propanoato de etilo+ heptano parten desde un valor más alto al que parten para el sistema formado con octano. Ambos sistemas alcanzan valores de tensión superficial comparables, para cuando la fracción molar del propanoato de etilo es uno.

El ítem (a) puede justificarse ya que al aumentar la temperatura habrá un aumento de la agitación térmica lo que ocasiona una menor intensidad en las fuerzas intermoleculares. El valor de la tensión superficial depende de la magnitud de estas fuerzas en el seno líquido. Cuanto mayor sea la intensidad de las fuerzas de cohesión del líquido, mayor será la tensión superficial.

El ítem (b) tiene correlación con lo presentado en la Tabla 4.2.2. Allí puede observarse nuevamente que en ningún caso el error relativo medio alcanza el 0,1% para ninguna temperatura.

El ítem (c) se explica con los valores de tensión superficial para los elementos puros. El propanoato de etilo tiene una mayor tensión superficial que cualquiera de los alcanos. Tal como se verá en la Sección 4.4, hay una migración preferencial de los alcanos hacia la interfase respecto al éster.

Finalmente, en los gráficos 4.2.5 y 4.2.6 se presenta la relación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para los valores obtenidos experimentalmente y para los obtenidos utilizando la correlación de Redlich-Kister (R.K).

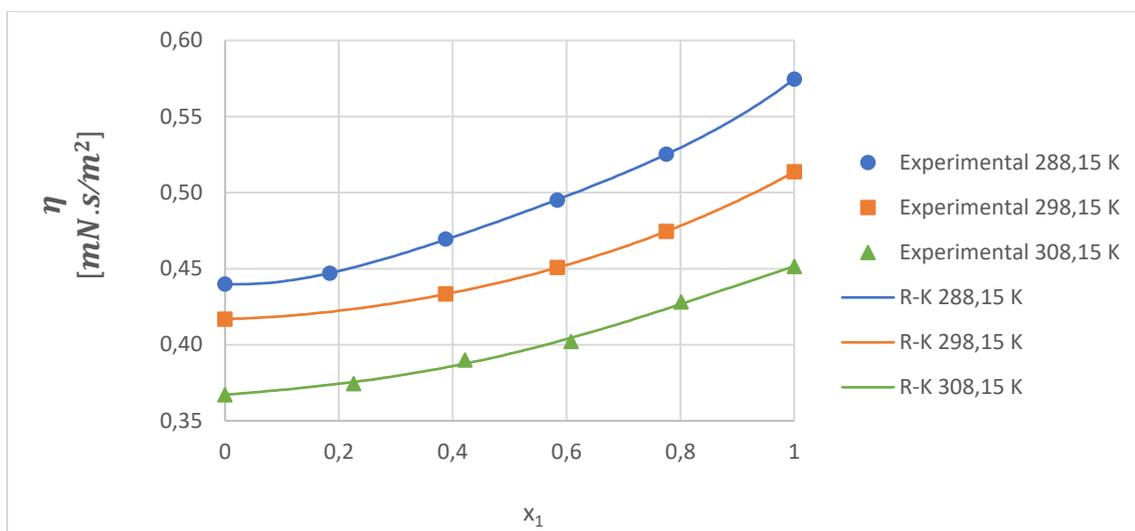


Gráfico 4.2.5: Valores de Viscosidad ( $\eta$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) en función de la fracción molar para el componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y heptano.

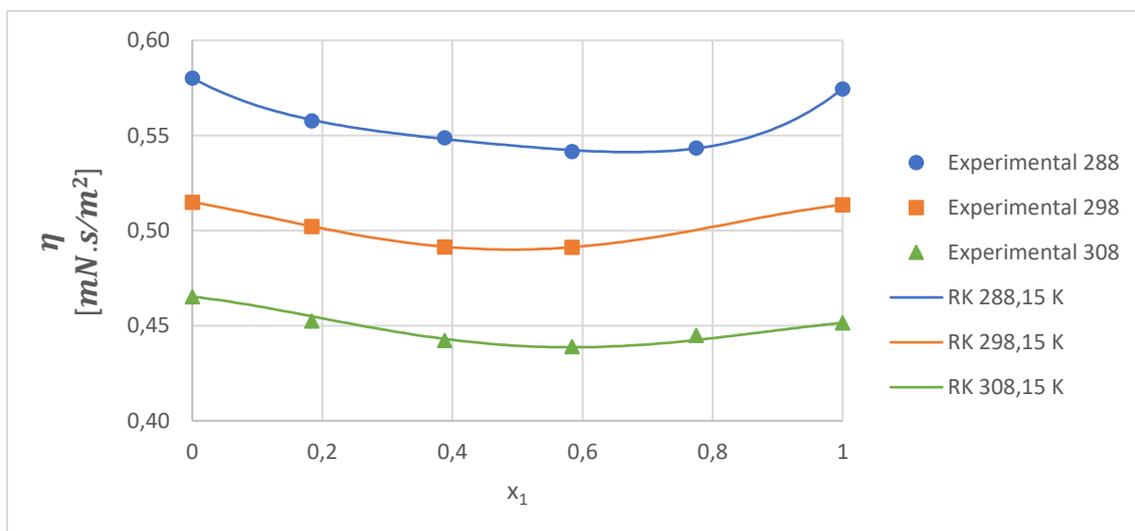


Gráfico 4.2.6: Valores de Viscosidad ( $\eta$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y octano.

De los gráficos presentados puede destacarse que:

- La viscosidad disminuye a medida que aumenta la temperatura en ambos sistemas.
- No se observa dispersión en los puntos experimentales ni un error significativo respecto a la correlación de Redlich-Kister en ninguno de los sistemas y para ninguna de las temperaturas.

- c) En el sistema formado por propanoato de etilo y heptano, la viscosidad aumenta conforme aumenta la concentración del componente 1 para todas las temperaturas.
- d) En el sistema formado por propanoato de etilo y octano, para todas las temperaturas trabajadas, la viscosidad disminuye hasta alcanzar un valor mínimo, conforme aumenta la concentración del propanoato de etilo. Posteriormente aumenta su valor hasta alcanzar el valor correspondiente a la viscosidad para el propanoato de etilo puro.
- e) Los valores de partida en el sistema formado por heptano son notablemente más bajos que los del sistema formado por octano.

El ítem (a) tiene concordancia con lo planteado por el modelo de McAllister para la estimación de la viscosidad (Ecuación 2.14). Allí puede verse como, al aumentar la temperatura, el exponente de la potencia disminuirá, haciendo que la viscosidad disminuya con el aumento de la temperatura.

En términos moleculares, el efecto de la temperatura en la viscosidad puede explicarse ya que, al aumentar la temperatura, aumentará la energía cinética de las moléculas, superando ésta a las fuerzas viscosas.

El ítem (b) se correlaciona con lo presentado en la Tabla 4.2.3, donde puede observarse que en ningún caso el error relativo medio alcanza el 0,5%.

El ítem (c) puede explicarse ya que la viscosidad del heptano es menor que la del propanoato de etilo. De esta forma, la evolución de las curvas desde  $x_1 = 0$  (heptano puro) hasta  $x_1 = 1$  (propanoato de etilo puro) será creciente conforme se avance en la fracción molar.

En el caso del sistema binario formado por propanoato de etilo y octano no ocurre lo mismo ya que la viscosidad del alcano es levemente mayor que la del éster para todas las temperaturas trabajadas. Esto ocasiona que las curvas de evolución de viscosidad en función de la fracción molar del componente 1 sean decrecientes, tal como se había indicado en el ítem (d).

El ítem (e) se puede justificar notando los valores de viscosidad para los alcanos. En el caso del heptano, la viscosidad es notablemente más baja que la del octano para todas las temperaturas. Esto hace que los puntos del gráfico correspondientes a  $x_1 = 0$  sean menores para el heptano.

### 4.3 COMPARACIÓN RESPECTO TOLUENO

Tal como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos de esta tesis es determinar la factibilidad de la utilización del propanoato de etilo como reemplazo al tolueno en la industria, principalmente en aplicación como solvente.

Los solventes son sustancias, generalmente líquidos, capaces de disolver otras sustancias para llevarlas a la forma líquida. En 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, 2012).

Los dos requerimientos principales a la hora de seleccionar un solvente para la industria de recubridores son la solvencia y el ritmo de evaporación. Estas propiedades claves controlan la viscosidad inicial de la pintura desde la aplicación, la viscosidad del recubridor en varias etapas de secado y la apariencia final del recubridor. Los solventes deben evaporarse a un ritmo relativamente rápido durante la etapa inicial de secado a fin de evitar 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.

En el Gráfico 4.3.1 se presentan los valores medidos para la viscosidad ( $\eta$ ) a las distintas temperaturas (T), para el propanoato de etilo puro y para el tolueno (Santos, y otros, 2006). Además, se presentan los datos experimentales para las mezclas binarias conteniendo 0,4 de fracción de propanoato de etilo para ambos alcanos. Se aprovechará también para comparar los valores obtenidos con los del propanoato de propilo obtenidos en una tesis de esta facultad (Véspoli Vega, 2016).

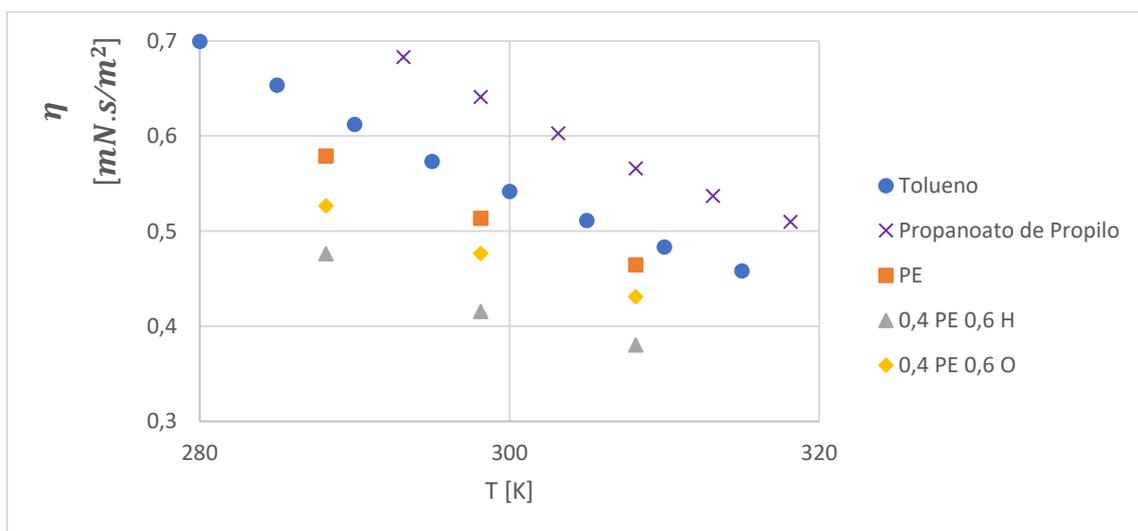


Gráfico 4.3.1: Comparación de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) para tolueno, propanoato de etilo puro (PE) y mezclas binarias conformadas por 0,4 de propanoato de etilo (PE) y 0,6 del alcano (H u O)

La viscosidad del propanoato de etilo es visiblemente más baja que la del tolueno. Se observa que el agregado de heptano u octano no mejora la cercanía con el valor de referencia del tolueno, sino todo lo contrario. Al agregar el binario a la composición de propanoato de etilo planteada, se observa como los valores de viscosidad disminuyen, comparándolos a una misma temperatura. Lo mismo ocurre con el propanoato de propilo, que es la sustancia que presenta mayores valores de viscosidad.

De manera similar, en el siguiente gráfico se comparan los valores de tensión superficial ( $\sigma$ ) obtenidos para distintas temperaturas para el propanoato de etilo y para las mezclas binarias. Estos datos obtenidos se comparan con los proporcionados para el tolueno (Jasper, 1972) y con el propanoato de propilo (Véspoli Vega, 2016).

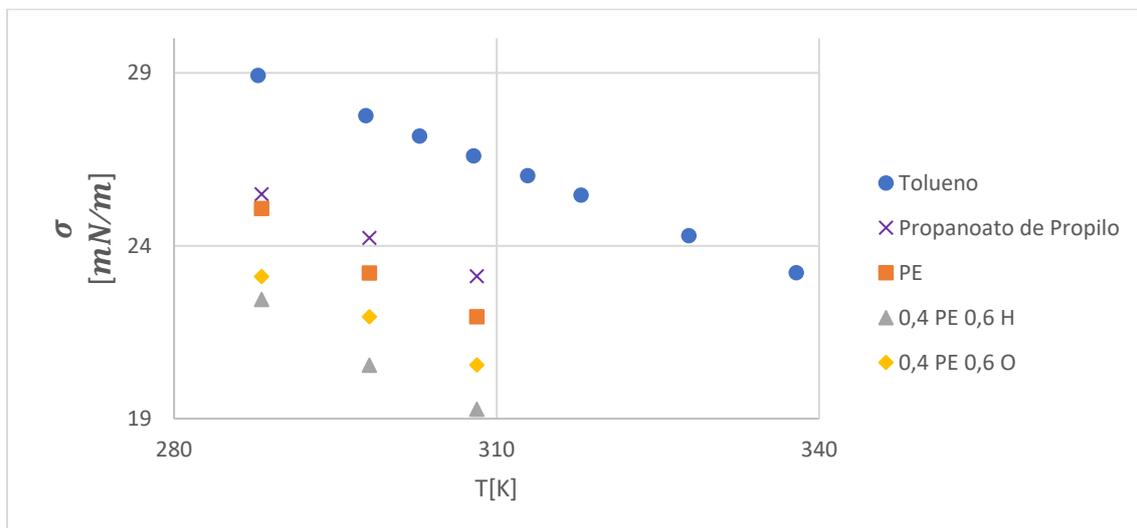


Gráfico 4.3.2: Comparación de la tensión superficial ( $\sigma$ ) en función de la temperatura ( $T$ ) para tolueno, propanoato de etilo puro (PE) y mezclas binarias conformadas por 0,4 de propanoato de etilo (PE) y 0,6 del alcano (H u O)

De igual manera que con la viscosidad, se observa que los valores de tensión superficial del propanoato de etilo son notablemente más bajos que los del tolueno y levemente más bajos que los del propanoato de butilo. El agregado de alguno de los alcanos disminuye aún más el valor de la propiedad.

De acuerdo a los resultados obtenidos y analizando las condiciones que debe cumplir una sustancia para poder ser considerada un buen solvente, puede concluirse que el propanoato de etilo cumple los requisitos para ser un buen solvente.

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 que son utilizadas en las pinturas. Cuanto mayor sea la viscosidad de una sustancia, más se dificultará la interacción con otras moléculas, empeorando así la capacidad de disolver del solvente. En el Gráfico 4.3.1 puede observarse entonces como el propanoato de etilo cumple mejor que el tolueno la condición de solvencia, ya sea analizando al éster puro, como también en los sistemas binarios estudiados.

Por otro lado, la tensión superficial está relacionada con el ritmo de evaporación. Cuanto menor sea la tensión superficial, mayor será el ritmo de evaporación. En función a esto y de acuerdo a los resultados obtenidos indicados en el Gráfico 4.3.2, puede concluirse que el propanoato de etilo cumple con la condición para ser un buen solvente, ya sea puro, como así también en un sistema binario.

Dentro de los sistemas binarios estudiados, aunque ambos son adecuados para cumplir con la finalidad de solvente, aquel que presenta mejores resultados es el sistema formado por propanoato de etilo y heptano.

## 4.4 APLICACIÓN DE LA ISOTERMA DE GIBBS PARA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS SISTEMAS BINARIOS

Se analizará la adsorción relativa  $\Gamma_2^{(1)}$  mediante la isoterma de Gibbs, explicada en la Sección 2.3. Para ello se utilizó la Ecuación 2.3..

Se graficará la adsorción relativa del componente 2 ( $\Gamma_2^{(1)} * 10^4$ ) en función de la fracción molar del componente 2 ( $x_2$ ) para las tres temperaturas trabajadas: 288,15 K; 298,15 K y 308,15 K para ambos sistemas binarios.

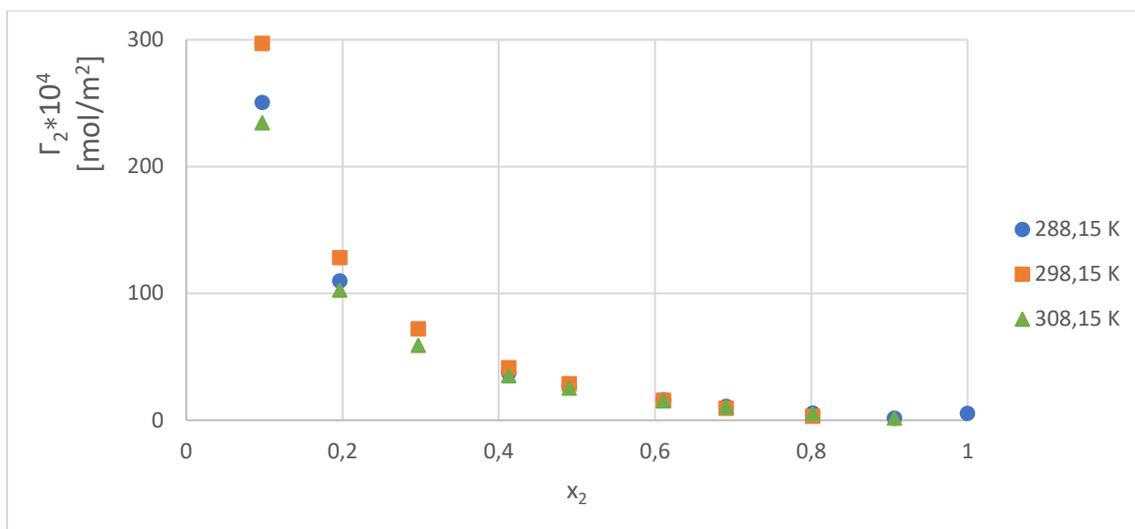


Gráfico 4.4.1: Variación de la adsorción relativa del componente 2  $\Gamma_2^{(1)}$  en función de la fracción molar del componente 2 para el sistema propanoato de etilo + heptano

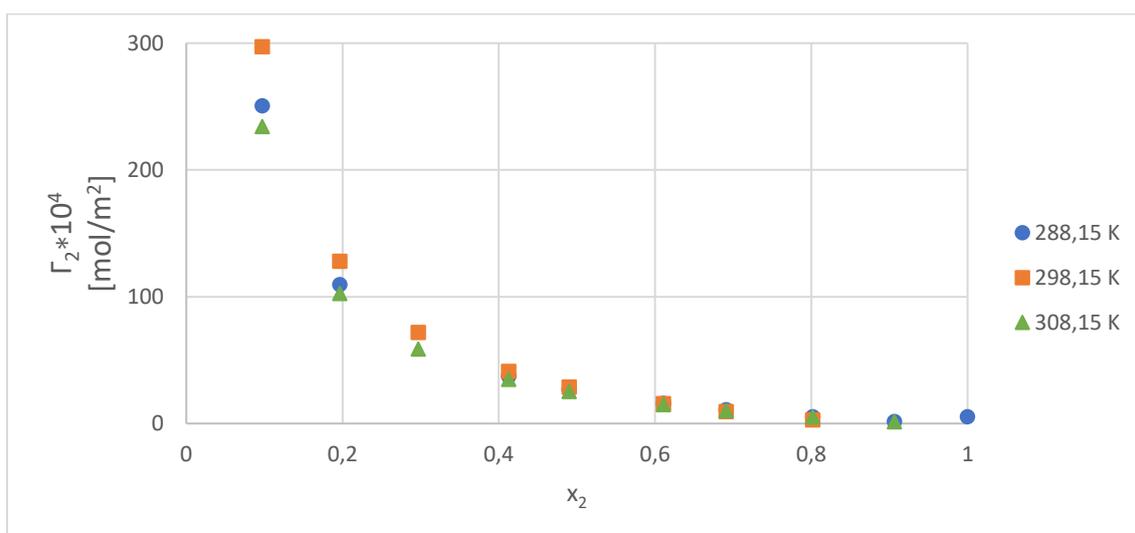


Gráfico 4.4.2: Variación de la adsorción relativa del componente 2  $\Gamma_2^{(1)}$  en función de la fracción molar del componente 2 para el sistema propanoato de etilo + octano

En función a lo observado en los gráficos anteriores puede concluirse que:

- Para ambos sistemas la adsorción relativa del componente 2 en el componente 1 ( $\Gamma_2^{(1)}$ ) es positiva. Esto es indicativo de una migración preferencial del alcano sobre el éster en la superficie.

- Los valores positivos de la adsorción relativa implican también que la adición del alcano a la mezcla produce una disminución de la tensión superficial de la misma, justificándose de esta manera los valores de  $\Delta\sigma$  obtenidos, que serán explicados en la próxima sección.

## 4.5 PROPIEDADES DE EXCESO

Empleando las ecuaciones y correlaciones ya descritas en la sección 2, se determinarán las propiedades de exceso: volumen de exceso ( $V^E$ ), desviación de la densidad ( $\Delta\rho$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) de los sistemas en análisis.

### 4.5.2 MEZCLAS BINARIAS

La no idealidad de las mezclas fue analizada a partir de las funciones de exceso de las propiedades medidas.

De manera análoga a lo realizado en la sección anterior, se presentan los resultados de las correlaciones obtenidos para las propiedades de exceso. Se informan las constantes del método de Redlich- Kister ( $A_0, A_1$  y  $A_2$ ) y el error relativo medio porcentual (*erm* %).

Cabe destacar que los errores esperados en la aproximación a las propiedades de exceso utilizando la correlación mencionada, serán mayores a los obtenidos en la aproximación de las propiedades ya presentados anteriormente. Esto se debe a que las propiedades de exceso no fueron determinadas experimentalmente. La obtención de estas magnitudes se realizó de manera indirecta, empleando la ecuación correspondiente a cada caso, y ese cálculo ya trae consigo un error.

Para la determinación del volumen de exceso ( $V^E$ ) de las mezclas binarias utilizando los valores experimentales se empleó la Ecuación 2.3. Para cada valor de composición medida se calculó el volumen de exceso para cada temperatura en cada uno de los sistemas estudiados. Además, se calculó en cada punto de composición el valor de la propiedad de exceso utilizando la ecuación de Redlich- Kister (Ecuación 2.4.3) y posteriormente se determinó el error relativo utilizando la Ecuación 2.4.1. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.5.1.

*Tabla 4.5.1: Error cometido en la correlación del volumen de exceso ( $V^E$ ) respecto el valor obtenido con Redlich-Kister*

Propanoato de Etilo+ Heptano

Propanoato de Etilo+ Octano

T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$
<b>288,15</b>	3,10770	-0,34182	1,10287	<b>1,3062%</b>	3,59924	-0,00123	1,29615	<b>2,6176%</b>
<b>298,15</b>	3,28011	-0,29205	0,93804	<b>1,4550%</b>	3,77996	-0,00193	1,32957	<b>2,5410%</b>
<b>308,15</b>	3,01812	0,29667	0,30117	<b>9,9950%</b>	3,95625	-0,02818	1,47355	<b>1,9196%</b>

En función a los valores obtenidos en la tabla anterior, se puede concluir que estimar el volumen de exceso con la correlación de Redlich- Kister arroja resultados bastante aceptables. A excepción del resultado obtenido para el propanoato de etilo + heptano en la temperatura de trabajo de 308,15 K, los demás resultados no alcanzan en ningún caso el 3% de error. El resultado obtenido para el propanoato de etilo+ heptano a 308,15 K puede deberse a algún error durante la medición.

En la determinación de la desviación de densidad ( $\Delta\rho$ ) para los valores obtenidos experimentalmente se utilizó la Ecuación 2.5. La aproximación por Redlich Kister y la determinación del error relativo medio se realizó de la misma manera que lo expuesto anteriormente.

*Tabla 4.5.2: Error cometido en la correlación de la desviación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister*

Propanoato de Etilo+ Heptano					Propanoato de Etilo+ Octano				
T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	
<b>288,15</b>	-0,06920	-0,00950	-0,00810	<b>0,5797%</b>	-0,08574	-0,01819	-0,01157	<b>0,8636%</b>	
<b>298,15</b>	-0,06895	-0,00973	-0,00708	<b>0,6329%</b>	-0,08486	-0,01802	-0,01156	<b>0,8778%</b>	
<b>308,15</b>	-0,06430	-0,01324	-0,00836	<b>3,9192%</b>	-0,08378	-0,01774	-0,01124	<b>0,8301%</b>	

En función a los datos presentados en la tabla anterior, se nota como para la variación de la densidad el error, nuevamente exceptuando el sistema PE+H a 308,15 K, no alcanza el 1%. Puede concluirse entonces, que efectuar la aproximación a la desviación de la densidad con la correlación de Redlich-Kister no incurre en un error excesivamente grande.

Para la obtención de los valores de desviación de tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) se utilizó la Ecuación 2.6. La aproximación por Redlich Kister y la determinación del error relativo medio se efectuó de igual manera que para las propiedades ya descriptas.

Tabla 4.5.3: Error cometido en la correlación de la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister

Propanoato de Etilo+ Heptano					Propanoato de Etilo+ Octano			
T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$
<b>288,15</b>	-2,09459	-1,56378	-0,44557	<b>6,8501%</b>	-1,70615	-1,92073	-0,06914	<b>3,1522%</b>
<b>298,15</b>	-4,30206	-1,73333	-0,14195	<b>2,7909%</b>	-1,68405	-0,28833	0,21873	<b>5,3709%</b>
<b>308,15</b>	-3,32586	-0,89557	1,22788	<b>4,5551%</b>	-1,65077	-0,67667	0,81299	<b>9,3551%</b>

En lo que respecta a la variación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), puede observarse que los resultados obtenidos presentan errores un poco mayores a los obtenidos anteriormente, pero aun así los errores obtenidos son aceptables. Los valores mayores de errores pueden atribuirse a errores cometidos durante la determinación experimental de la tensión superficial  $\sigma$ , pero puede concluirse que la correlación de Redlich Kister es apropiada para estimar los valores de la desviación de la tensión superficial.

En la determinación de los valores de desviación de la viscosidad se utilizó la Ecuación 2.7. De igual manera que con las propiedades ya descritas se determinó el valor de la variación de la viscosidad empleando la ecuación de Redlich Kister, y posteriormente se determinó el error cometido.

Tabla 4.5.4: Error cometido en la correlación de la desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister

Propanoato de Etilo+ Heptano					Propanoato de Etilo+ Octano			
T	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$e_{rm}$
<b>288,15</b>	-0,09392	0,00130	-0,05610	<b>0,7899%</b>	-0,13167	-0,04766	-0,09628	<b>1,1412%</b>
<b>298,15</b>	-0,09111	-0,01178	-0,00743	<b>0,0068%</b>	-0,09711	0,00833	0,04836	<b>0,0002%</b>
<b>308,15</b>	-0,06101	0,00874	0,01610	<b>10,4699%</b>	-0,07561	-0,01139	0,04136	<b>9,3709%</b>

Finalmente, para la variación de la viscosidad puede observarse como para el sistema propanoato de etilo y octano, el error cometido tras aproximar la desviación de la viscosidad es aceptable para todas las temperaturas trabajadas. En el caso del sistema formado por propanoato de etilo y heptano, para las dos temperaturas más bajas, el error es aceptable, mientras que, para la temperatura mayor, el error ante la correlación de Redlich- Kister y la estimación de la propiedad con la Ecuación 2.7 es bastante grande. Esto será visible en los gráficos presentados más adelante. Es importante recordar que la determinación de la viscosidad fue realizada tomando menos puntos experimentales por un

faltante en las sustancias empleadas. La disponibilidad de menos puntos para efectuar la correlación trae acarreado un mayor error en dicha aproximación.

En los gráficos 4.5.1 y 4.5.2 se presenta la evolución del volumen de exceso ( $V^E$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) a las distintas temperaturas. Se representan los valores obtenidos utilizando la definición de propiedad de exceso (Ecuación 2.4), indicados en el gráfico como teórico, y la evolución dada por la correlación de Redlich-Kister (RK) (Ecuación 2.4.2).

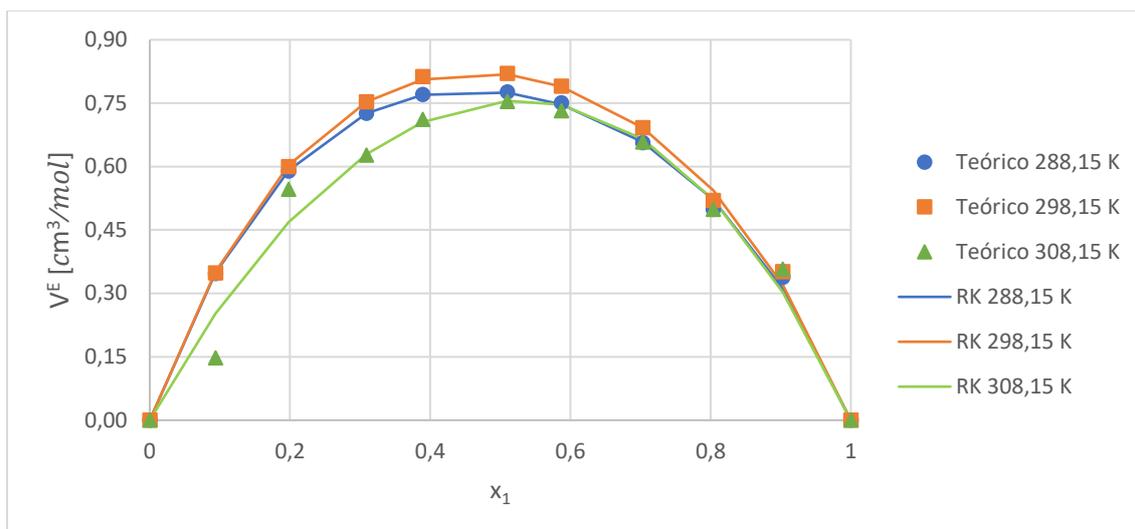


Gráfico 4.5.1: Volumen de Exceso ( $V^E$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema Propanoato de Etilo-Heptano

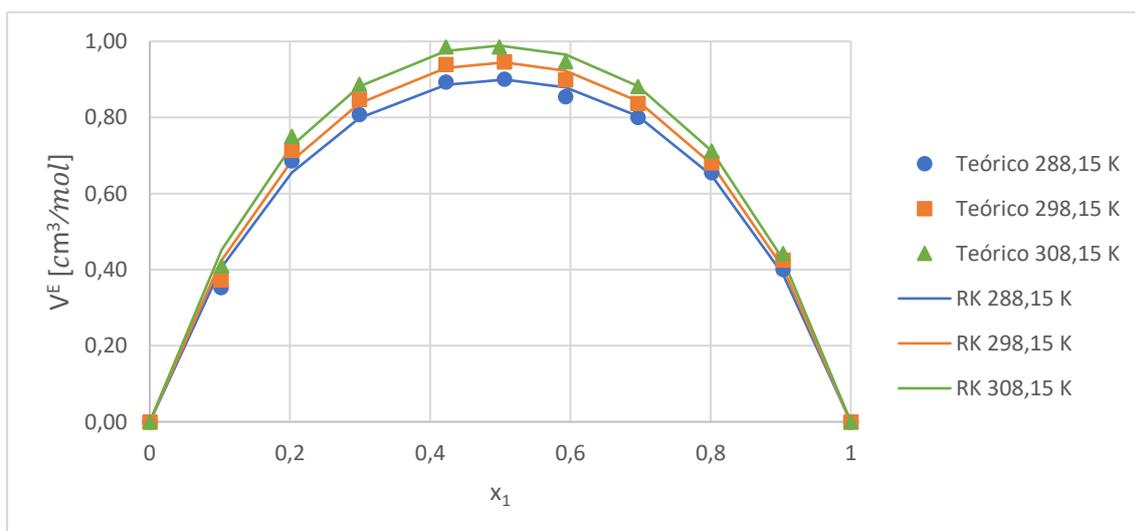


Gráfico 4.5.2: Volumen de Exceso ( $V^E$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema Propanoato de Etilo-Octano

De acuerdo a lo observado en los gráficos anteriores y en función a lo expuesto por (Djordjevic, Radovic, Kijevcanin, Tasic, & Serbanovic, 2009) puede destacarse que:

- En ambos sistemas el volumen de exceso es positivo. Esto puede explicarse ya que los dipolos inducidos originados a causa de las fuerzas de dispersión de London contribuyen de manera positiva al volumen de exceso. Además, las interacciones dipolo-dipolo asociadas al

grupo carbonilo se ven dificultadas ante la presencia de una especie apolar como por ejemplo el heptano u octano y este efecto genera un incremento en el volumen de exceso. Ambos efectos mencionados entonces, resultan en un valor positivo para el volumen de exceso. Puede confirmarse entonces, que existe presencia de interacciones moleculares débiles en el sistema, lo que origina un aumento del volumen de la mezcla.

- A medida que aumenta la temperatura, aumenta la agitación térmica de la mezcla. Esto ocasiona un debilitamiento en las interacciones intermoleculares, produciendo un incremento del volumen de exceso. Este efecto es el que se observa de los resultados experimentales.

Puede mencionarse también, en función a lo observado en el Gráfico 4.5.1, que las determinaciones experimentales y la aproximación realizada con la correlación de Redlich- Kister no presenta una dispersión notable en los datos correspondientes a las temperaturas de 288,15 K y 298,15 K. Si se presenta cierta dispersión en los resultados obtenidos para la temperatura de 308,15 K. Esto tiene concordancia con los resultados de error relativo medio ya informados en la Tabla 4.5.1.

En función a lo observado en el Gráfico 4.5.2 se concluye que no existe dispersión significativa en los resultados experimentales para ninguna de las temperaturas trabajadas, coincidiendo también con lo ya expuesto en la Tabla 4.5.1.

Al igual que lo realizado para el volumen de exceso, en el Gráfico 4.5.3 y en el Gráfico 4.5.4 se presentará la desviación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para las distintas temperaturas de trabajo para los sistemas binarios propanoato de etilo + heptano y propanoato de etilo+ octano respectivamente.

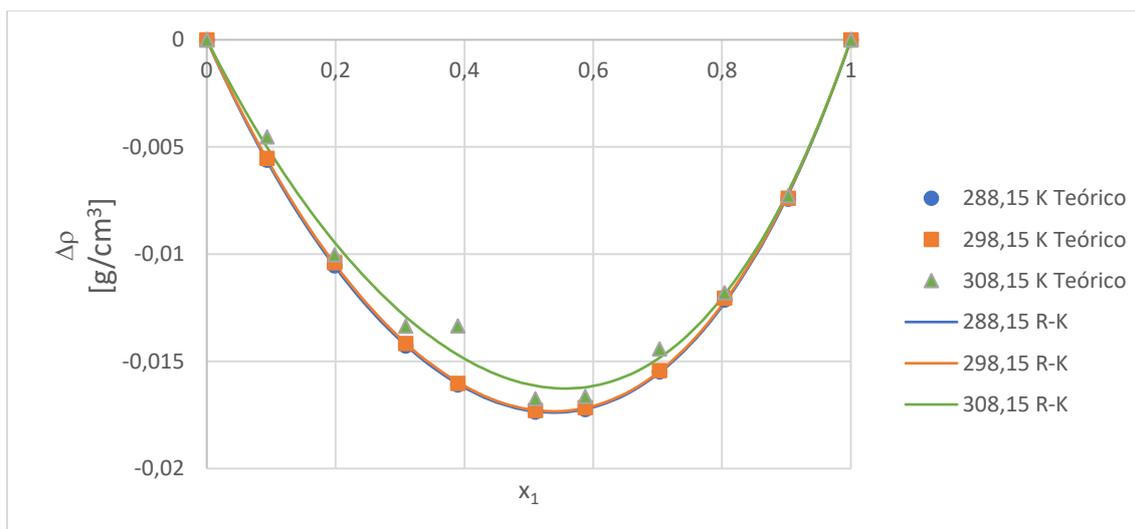


Gráfico 4.5.3: Variación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ heptano

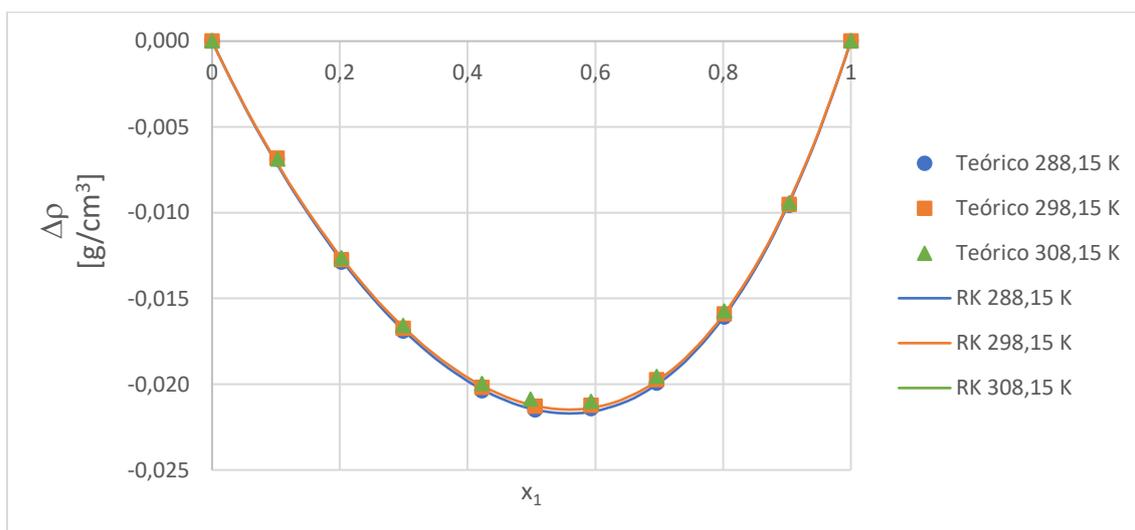


Gráfico 4.5.4: Variación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ octano

De acuerdo a lo presentado en los gráficos anteriores puede resumirse que la desviación de la densidad para ambos sistemas adquiere valores negativos. Además puede destacarse que, a excepción de la variación de densidad para el sistema propanoato de etilo+heptano a 308,15 K, no se visualiza una dispersión muy grande entre los datos. Esto se corresponde con lo presentado en la Tabla 4.5.2.

En los gráficos 4.5.5 y 4.5.6 se presenta la evolución de la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) para las distintas composiciones del propanoato de etilo ( $x_1$ ) a las distintas temperaturas. Se

representan los valores obtenidos por definición (Teórico) (Ecuación 2.6) y la evolución dada por la correlación de Redlich-Kister (RK) (Ecuación 2.4.2)

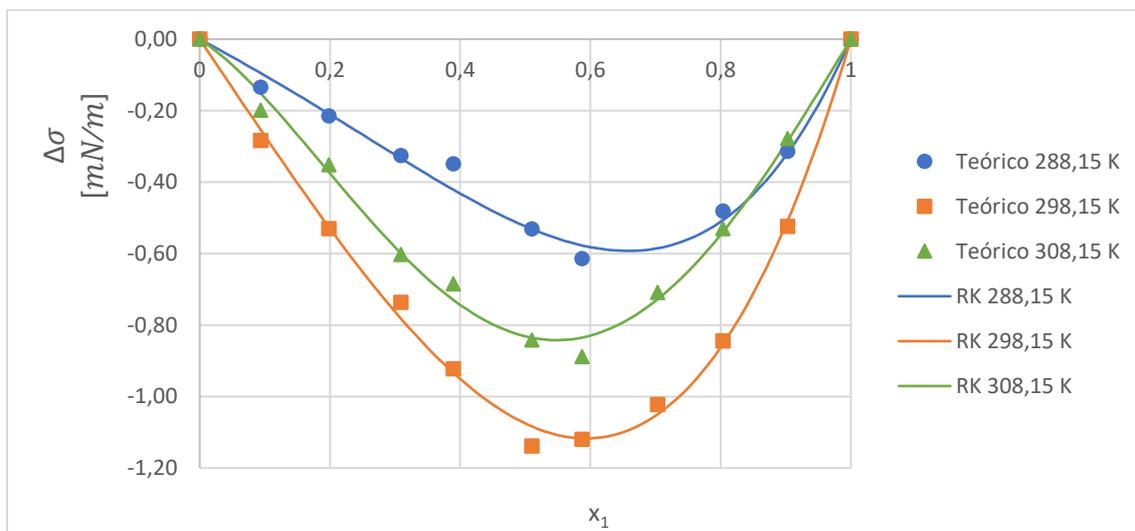


Gráfico 4.5.5: Variación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ heptano

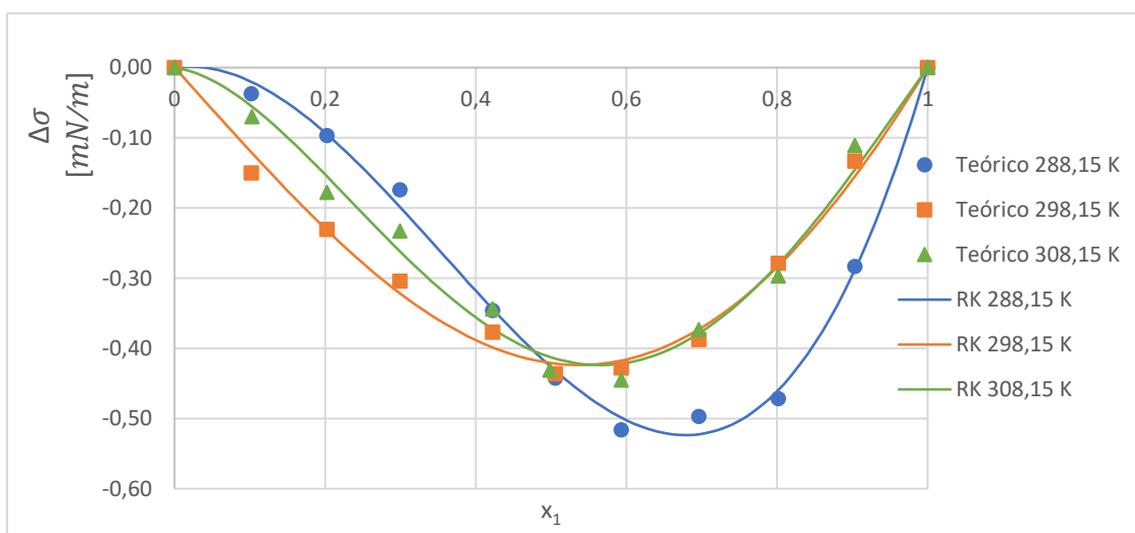


Gráfico 4.5.6: Variación de la tensión superficial en función de la fracción molar del componente 1 para el sistema propanoato de etilo+ octano

Respecto a lo observado en los gráficos anteriores, y en función a lo planteado por (Tsierkezos & Filippou, 2006):

- Ambos sistemas presentan solamente valores negativos para la propiedad analizada, en todo el rango de composiciones y para todas las temperaturas.

- La desviación de la tensión superficial respecto a la idealidad ocurre tanto en el seno del líquido como en la región interfásial.
- Respecto a la desviación negativa, (Tsierkezos & Filippou, 2006) proponen que esto ocurre por una distribución asimétrica entre los componentes del seno del líquido y la interfase líquido-vapor, habiendo un enriquecimiento interfásial del componente con menor tensión interfásial. En este caso, el componente con menor tensión para ambos sistemas binarios es el alcano correspondiente en cada caso. Es decir que, según lo propuesto por estos autores, el alcano migrará a la interfase.
- Puede observarse en ambos gráficos una asimetría, siendo la zona más rica en propanoato de etilo aquella que presenta mayor desviación respecto a la idealidad para la tensión superficial. Esto surge por la tendencia del propanoato de etilo de permanecer en el seno del líquido, mientras el alcano migra hacia la interfase. Esta tendencia de permanecer en el seno líquido puede atribuirse a que los ésteres presentan interacciones dipolo- dipolo que son más intensas que los enlaces que presentan los alcanos. Esta mayor intensidad de las interacciones hace que sea más difícil para los ésteres vencer las fuerzas cohesivas de sus moléculas para así migrar a la interfase.
- Puede destacarse, además, que el sistema formado por propanoato de etilo y heptano presenta mayores desviaciones a la idealidad ya que los resultados obtenidos para este sistema, en valor absoluto, son mayores a los obtenidos para el sistema formado por octano.

En función a lo observado en ambos gráficos, debe mencionarse que existe una dispersión evidente en los resultados presentados. En los Gráfico 4.5.5 y 4.5.6 se observa que para todas las temperaturas de trabajo hay mayor o menor dispersión entre los valores y en algunos casos es visible el alejamiento entre los valores puntuales y lo estimado mediante la correlación de Redlich- Kister. Esto tiene concordancia con lo presentado en la Tabla 4.5.3.

De igual manera que para las propiedades anteriores, en los gráficos 4.5.1 y 4.5.2. Se representan los valores obtenidos experimentalmente (Teórico) (Ecuación 2.7) y la evolución dada por la correlación de Redlich-Kister (RK)( Ecuación 2.4.2).

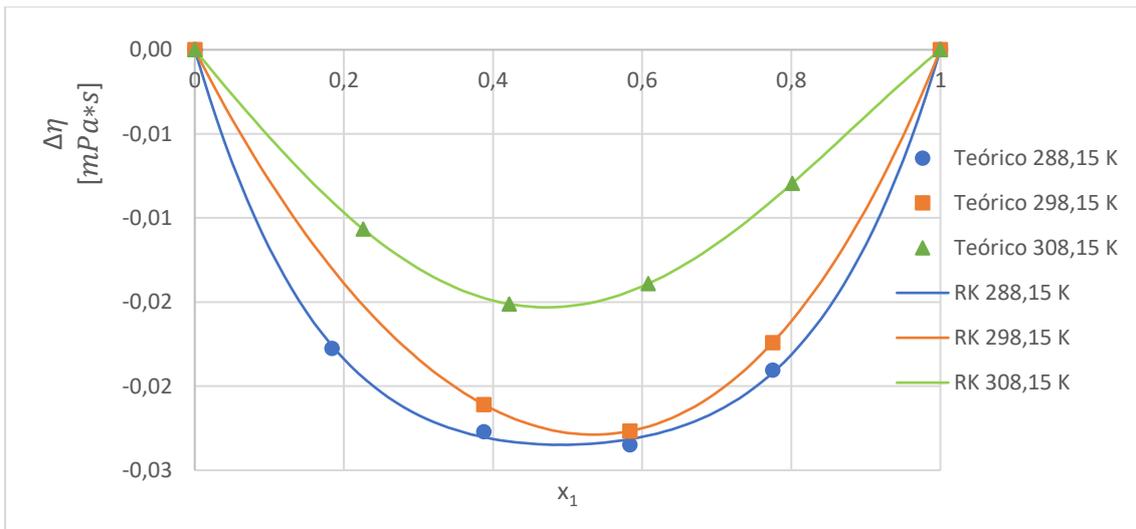


Gráfico 4.5.7. Desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ heptano

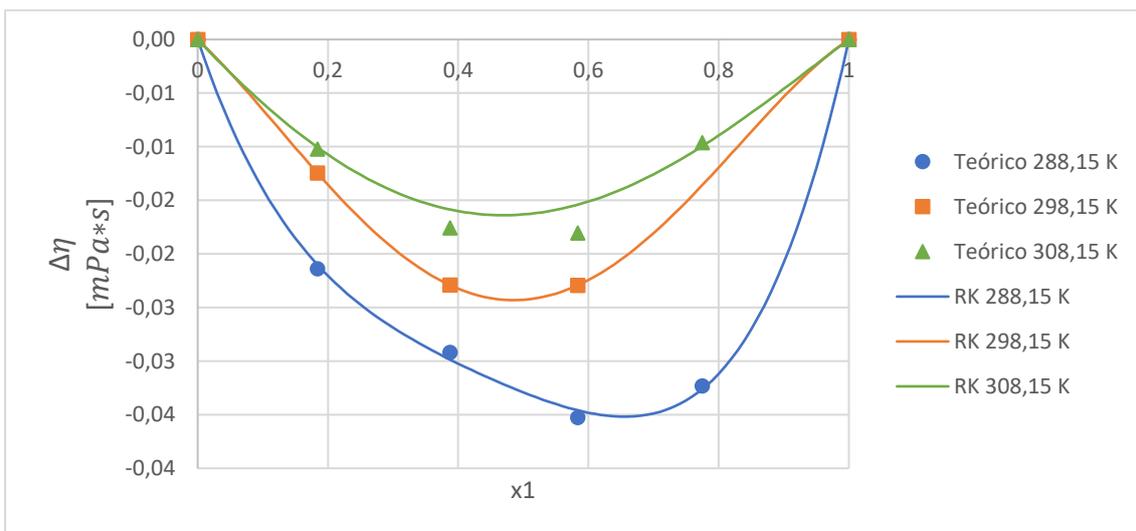


Gráfico 4.5.8. Desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ octano

En función a lo observado en los gráficos anteriores puede resumirse que:

- Para ambos sistemas, la desviación de la viscosidad es negativa. De acuerdo a lo planteado por (Fort & Moore, 1965), la variación de la viscosidad tiende a convertirse menos negativa y posteriormente aumentar positivamente a medida que la fuerza de interacción entre moléculas diferentes aumenta, y la variación de la viscosidad es aproximadamente

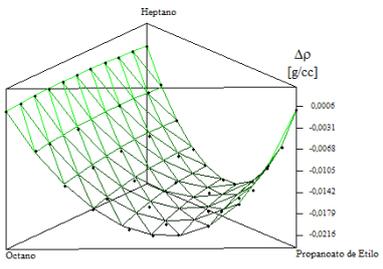
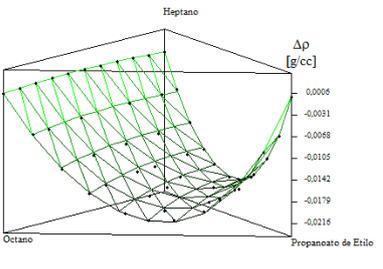
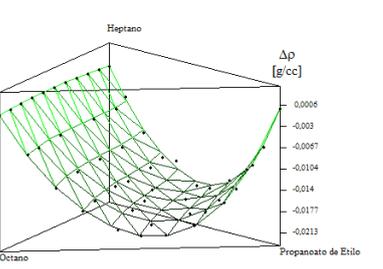
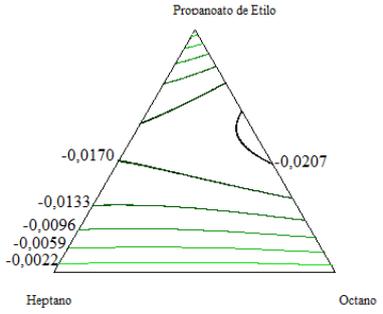
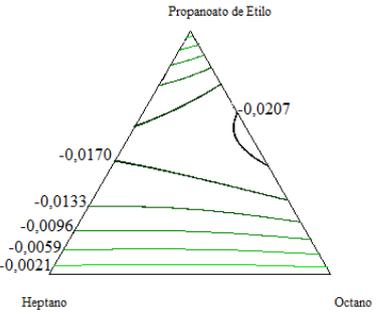
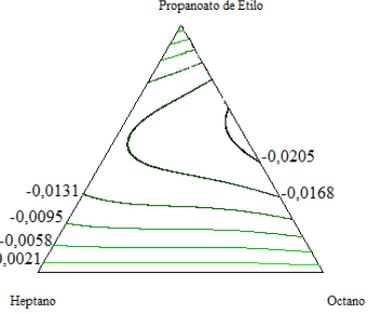
proporcional a la fuerza de la interacción. Según su planteo, las desviaciones negativas sugieren que las fuerzas de dispersión son predominantes. Esto es coherente con el hecho que el establecimiento de las interacciones dipolo-dipolo en el éster, ante la presencia del alcano, se ve dificultado.

- Tal como puede verse en el Gráfico 4.5.7, los valores obtenidos mediante la utilización de la Ecuación 2.7 no presentan demasiada dispersión ni se alejan visiblemente de la curva obtenida tras la aplicación de la correlación de Redlich Kister. En el Gráfico 4.5.8 si se observa cierta dispersión para algunos valores experimentales.

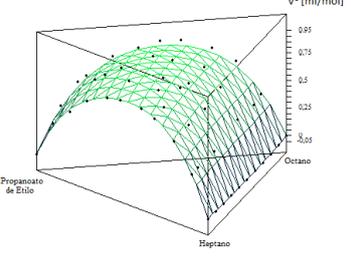
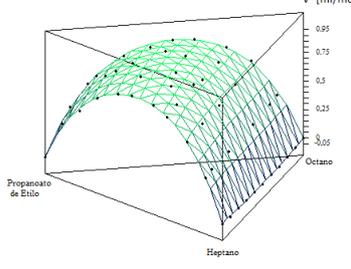
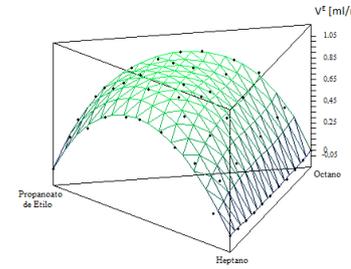
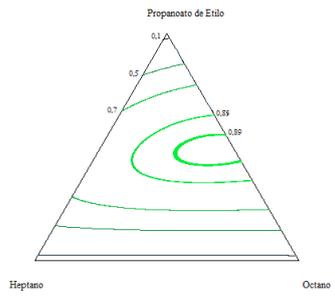
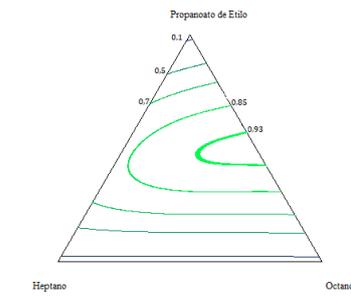
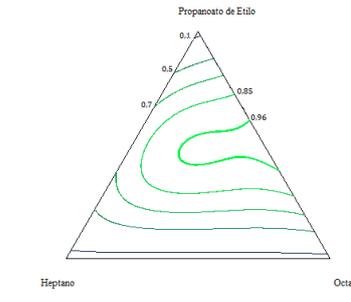
### 4.5.3 SISTEMA TERNARIO

Tal como se mencionó en la sección 2.4.2 existen diversos modelos para estimar las propiedades del sistema ternario.

A continuación, se presentan las superficies y curvas de nivel para desviación de la densidad ( $\Delta\rho$ ), volumen de exceso ( $V^E$ ) y desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), todas obtenidas mediante la ecuación de Cibulka (Ecuación 2.4.9), utilizando el software “TERNACTION”. No se presentarán gráficos de la viscosidad o su desviación pues la cantidad de determinaciones experimentales para esta propiedad no es suficiente para realizar una correlación.

			<i>. Desviación de la Densidad (<math>\Delta\rho</math>)</i>		
<b>Cibulka</b>					
	<i>Figura 4.5.1: Desviación de Densidad (<math>\Delta\rho</math>) 15°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.2: Desviación de Densidad (<math>\Delta\rho</math>) 25°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.3: Desviación de Densidad (<math>\Delta\rho</math>) 35°C. Cibulka</i>		
					
	<i>Figura 4.5.4: Curvas de nivel. Desviación de la Densidad. 15°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.5: Curvas de nivel. Desviación de la Densidad. 25°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.6: Curvas de nivel. Desviación de la Densidad. 35°C. Cibulka</i>		

De las figuras 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3 puede destacarse que la desviación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) para el sistema ternario toma valores negativos, de igual forma que lo hacían los sistemas binarios constituyentes. Algunos puntos presentan una leve desviación de la correlación, pero resulta despreciable el efecto. Más adelante se presentarán los resultados de las constantes de la correlación, el desvío estándar y el factor de correlación obtenido para este caso.

			<i>Volumen de Exceso (<math>V^E</math>)</i>		
<b>Cibulka</b>					
	<i>Figura 4.5.7: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 15°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.8: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 25°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.9: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 35°C. Cibulka</i>		
					
	<i>Figura 4.5.10: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 15°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.11: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 25°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.12: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 35°C. Cibulka</i>		

De las figuras anteriores puede destacarse que el volumen de exceso ( $V^E$ ) para el sistema ternario presenta valores positivos de la misma forma que lo hacían los sistemas binarios constituyentes. Además, cabe destacar que no se visualiza demasiada dispersión entre los datos experimentales y la curva de correlación obtenida con el software.

<i>Desviación de la Tensión Superficial</i>			
<b>Cibulka</b>			
	<i>Figura 4.5.13: Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>). 15°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.14: Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>). 25°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.15: Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>). 35°C. Cibulka</i>
	<i>Figura 4.5.16: Curva de Nivel Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>). 15°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.17: Curva de Nivel Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>). 25°C. Cibulka</i>	<i>Figura 4.5.18: Curva de Nivel Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>). 35°C. Cibulka</i>

Los gráficos anteriores muestran que la desviación de la tensión superficial para el sistema ternario presenta valores negativos. Esto se correlaciona con lo expresado anteriormente para los sistemas binarios constituyentes. La justificación teórica de esto se puede dar nuevamente según lo planteado por (Tsierkezos & Filippou, 2006). De la misma forma que lo presentado para los sistemas binarios, puede observarse cierta dispersión entre los datos experimentales y la superficie de la correlación.

A continuación, se presentará un resumen de los resultados obtenidos mediante la correlación de Cibulka para el sistema ternario, para las propiedades ya ilustradas en las figuras 4.4.1 a 4.4.18.

A, B y C son las constantes de la correlación de Cibulka. SD es el desvío estándar y r el factor de correlación, todos datos informados por el software “TERNACTION”:

Tabla 4.5.5: Resultados de constantes del método de Cibulka (A, B y C), desvío estándar (SD) y factor de correlación (r) obtenidos utilizando la ecuación de Cibulka para el sistema ternario para las propiedades de desviación de densidad ( $\Delta\rho$ ), Volumen de Exceso ( $V^E$ ) y Desviación de tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ )

Parámetros de la Ecuación de Cibulka									
	Desviación de la Densidad ( $\Delta\rho$ )			Volumen de Exceso ( $V^E$ )			Desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ )		
	288,15 K	298,15 K	308,15 K	288,15 K	298,15 K	308,15 K	288,15 K	298,15 K	308,15 K
A	0,01515	0,02311	0,04383	1,02952	0,67725	-2,50364	28,04097	25,44127	20,02488
B	0,00875	0,01408	-0,02407	1,08489	0,65413	5,69733	-66,36829	-13,57082	-27,64247
C	-0,00143	-0,01987	-0,09338	0,30587	2,00803	12,27482	-46,83104	-29,3267	-10,92504
SD	0,00015	0,00015	0,00031	0,02390	0,02101	0,03299	0,06229	0,08366	0,09674
r	0,999827	0,999818	0,999209	0,99784	0,998485	0,99640	0,98594	0,97457	0,953806

Analizando el factor de correlación informado, puede concluirse que la aproximación de las propiedades de desviación de densidad ( $\Delta\rho$ ) y volumen de exceso ( $V^E$ ) resultó muy satisfactorio. Para el caso de la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) no resultó tan satisfactoria la aplicación de la correlación. Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, en el análisis de los resultados para los sistemas binarios ya resultó visible la dispersión en los datos de esta variable. Por ello no sería erróneo suponer que la mala correlación se deba a la calidad de los datos experimentales de tensión superficial ( $\sigma$ ) y no a la aplicabilidad de la correlación para el sistema en estudio.

En esta sección solo se presentarán los gráficos de la correlación de Cibulka. En la Sección 6 se presentarán los gráficos obtenidos tras utilizar el resto de las correlaciones explicadas en la sección 2.5. Solo serán presentados los gráficos para las propiedades de: volumen de exceso y variación de la tensión superficial.

Un resumen de las constantes de los métodos y del desvío estándar y factor de correlación será presentado a continuación para todos los métodos.

Tabla 4.5.6: Resultados obtenidos en Ternaction para el Volumen de Exceso ( $V^E$ ) con las correlaciones de Nagata y Singh para el sistema Ternario

<b>Volumen de Exceso <math>V^E</math></b>							
<b>Nagata</b>				<b>Singh</b>			
	288,15 K	298,15 K	308,15 K		288,15 K	298,15 K	308,15 K
delta	1,29667	1,49003	3,37884	A	1,29667	1,49004	3,37884
				B	3,10708	5,06092	20,10032
				C	13,01627	5,70351	8,27074
SD	0,02413	0,02135	0,03991	SD	0,02249	0,02031	0,03265
r	0,997798	0,998435	0,994723	r	0,998088	0,998584	0,996473

Tabla 4.5.7: Resultados obtenidos en Ternaction para el Volumen de Exceso ( $V^E$ ) con los métodos predictivos: Jacob-Fiztner, Kohler y Tsao- Smith para el sistema Ternario

<b>Volumen de Exceso <math>V^E</math></b>											
<b>Modelos de Predicción</b>											
<b>Jacob-Fiztner</b>				<b>Kohler</b>				<b>Tsao Smith</b>			
	288,15	298,15	308,15		288,15	298,15	308,15		288,15	298,15	308,15
SD	0,02994	0,0303	0,06378	SD	0,02552	0,02644	0,987178	SD	0,03068	0,02794	0,06446
r	0,996337	0,996605	0,985356	r	0,997341	0,997416	0,05971	r	0,996154	0,997114	0,985039

Tabla 4.5.8: Resultados obtenidos en Ternaction para la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) con las correlaciones de Nagata y Singh para el sistema Ternario

<b>Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>)</b>							
<b>Nagata</b>				<b>Singh</b>			
	288,15 K	298,15 K	308,15 K		288,15 K	298,15 K	308,15 K
$\Delta$	-8,39539	10,53183	7,22672	A	-8,39538	10,53184	7,22673
				B	-47,53464	-31,51479	4,00241
				C	-126,1801	45,29458	-24,65457
SD	0,13266	0,10008	0,10955	SD	0,09120	0,09065	0,1085
r	0,93455	0,96340	0,94036	r	0,96962	0,97008	0,94153

Tabla 4.5.9: Resultados obtenidos en Ternaction para la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) con los métodos predictivos: Jacob- Fiztner, Kohler y Tsao- Smith para el sistema Ternario

<b>Desviación de la Tensión Superficial (<math>\Delta\sigma</math>)</b>											
Métodos Predictivos											
<b>Jacob-Fiztner</b>				<b>Kohler</b>				<b>Tsao Smith</b>			
	<b>288,15</b>	<b>298,15</b>	<b>308,15</b>		<b>288,15</b>	<b>298,15</b>	<b>308,15</b>		<b>288,15</b>	<b>298,15</b>	<b>308,15</b>
SD	0,18313	0,18444	0,14581	SD	0,17409	0,18897	0,13974	SD	0,23107	0,15210	0,11511
r	0,85917	0,85770	0,881982	r	0,87371	0,84999	0,892186	r	0,76363	0,90565	0,928206

A continuación, se presentará un resumen comparativo de los resultados de las correlaciones que permitan determinar cuál es la ecuación que ajusta mejor a los datos experimentales. Los valores presentados serán el factor de correlación ( $r^2$ ), el desvío estándar (SD) y el error relativo medio porcentual (erm%), todos valores obtenidos del software Ternaction. Se utiliza una escala de colores para resaltar los mejores y peores resultados. Para el factor  $r^2$ , se resaltarán con verde el valor más alto y con rojo el más bajo, pasando los valores intermedios por la escala intermedia de colores. Para el SD y para el erm% se usa el criterio inverso de colores ya que, en estos casos, el menor valor es el que indica una mejor correlación.

Tabla 4.5.10: Comparación de correlaciones para el volumen de exceso  $V^E$  a 288,15 K

	<b>Volumen de Exceso <math>V^E</math></b>					
	288,15 K					
	Cibulka	Nagata	Singh	Jacob-Fiztner	Kohler	Tsao Smith
$r^2$	0,99568	0,99561	0,99618	0,99269	0,99469	0,99231
SD	0,02390	0,02413	0,02249	0,02994	0,02552	0,03068
erm%	7,0394%	7,0395%	6,9123%	7,6374%	7,2536%	7,6301%

Puede observarse como, la correlación que mejor se ajusta a los datos experimentales es la correlación de Singh ya que es la que presenta el coeficiente de correlación  $r^2$  más cercano a 1, así como también es la que presenta menor desvío estándar y menor error relativo porcentual. Otra correlación que presenta muy buen ajuste en función a los resultados obtenidos es la correlación de Cibulka. Puede destacarse como, los métodos predictivos Jacob- Fiztner, Kohler y Tsao-Smith presentan los peores valores frente a la correlación

Tabla 4.5.11: Comparación de correlaciones para el volumen de exceso  $V^E$  a 298,15 K

	<b>Volumen de Exceso <math>V^E</math></b>					
	298,15 K					
	Cibulka	Nagata	Singh	Jacob-Fiztner	Kohler	Tsao Smith
$r^2$	0,99696	0,99688	0,99716	0,99321	0,99485	0,99423
$SD$	0,02101	0,02135	0,02031	0,03030	0,02644	0,02794
$erm\%$	5,1333%	5,0607%	4,9703%	6,0667%	5,5185%	5,7724%

Nuevamente se destaca que la ecuación que mejor ajusta los valores experimentales es la ecuación de Singh, seguida por Cibulka y Nagata. Una vez más, los métodos predictivos son los que peor ajustan esta propiedad.

Tabla 4.5.12: Comparación de correlaciones para el volumen de exceso  $V^E$  a 308,15 K

	<b>Volumen de Exceso <math>V^E</math></b>					
	308,15 K					
	Cibulka	Nagata	Singh	Jacob-Fiztner	Kohler	Tsao Smith
$r^2$	0,99281	0,98947	0,99295	0,97093	0,97452	0,97030
$SD$	0,03299	0,03991	0,03265	0,06378	0,05971	0,06446
$erm\%$	7,1396%	7,9698%	7,1220%	10,4691%	10,0357%	10,1735%

Al igual que para las temperaturas anteriores, las correlaciones que mejor se ajustan a los datos son las de Singh seguida de Cibulka. Los métodos predictivos nuevamente dan valores muy alejados de los resultados que proporcionan las correlaciones que mejor ajustan.

Tabla 4.5.13: Comparación de correlaciones para la desviación de la tensión superficial  $\Delta\sigma$  a 288,15 K

	<b>Desviación de la Tensión Superficial <math>\Delta\sigma</math></b>					
	288,15 K					
	Cibulka	Nagata	Singh	Jacob-Fiztner	Kohler	Tsao Smith
$r^2$	0,97208	0,87338	0,94016	0,73817	0,76337	0,58313
$SD$	0,06229	0,13266	0,09120	0,18313	0,17409	0,23107
$erm\%$	9,6621%	17,2377%	13,8238%	25,2517%	25,4569%	31,5047%

En este caso puede visualizarse como la correlación que mejor se ajusta a los datos experimentales es la correlación de Cibulka. Nuevamente los métodos predictivos son los que peor ajustan, siendo las diferencias entre los errores obtenidos para estos métodos y Cibulka enormes.

Tabla 4.5.14: Comparación de correlaciones para la desviación de la tensión superficial  $\Delta\sigma$  a 298,15 K

<b>Desviación de la Tensión Superficial <math>\Delta\sigma</math></b>						
298,15 K						
	Cibulka	Nagata	Singh	Jacob-Fiztner	Kohler	Tsao Smith
$r^2$	0,94979	0,92814	0,94105	0,73565	0,72248	0,82020
$SD$	0,08366	0,10008	0,09065	0,18444	0,18897	0,15210
$erm\%$	24,8791%	26,4868%	22,6716%	66,1966%	67,0852%	54,3388%

Nuevamente la correlación que mejor ajusta todos los parámetros es la ecuación de Cibulka, seguida por la de Singh. Al igual que en los casos anteriores, los métodos predictivos no proporcionan buenos resultados para este ajuste.

Tabla 4.5.15: Comparación de correlaciones para la desviación de la tensión superficial  $\Delta\sigma$  a 308,15 K

<b>Desviación de la Tensión Superficial <math>\Delta\sigma</math></b>					
308,15 K					
Cibulka	Nagata	Singh	Jacob-Fiztner	Kohler	Tsao Smith
0,90975	0,88428	0,88648	0,77789	0,79600	0,86157
0,09674	0,10955	0,10850	0,14581	0,13974	0,11511
22,8843%	23,8894%	24,0610%	40,1843%	38,4696%	28,9543%

Nuevamente la correlación que mejor ajusta todos los parámetros es la ecuación de Cibulka. Los peores ajustes están dados por los métodos predictivos de Jacob-Fiztner y Kohler.

Se tomarán a continuación a modo de resumen, los valores de error relativo medio ( $erm\%$ ) obtenidos para los sistemas binarios y para el sistema ternario utilizando la ecuación de Cibulka y se presentarán en las siguientes tablas:

Tabla 4.5.16: Resumen error relativo medio (*erm*) obtenido en la determinación del Volumen de Exceso  $V^E$  para los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+octano y para el sistema ternario propanoato de etilo + heptano + octano

<b>Volumen de Exceso <math>V^E</math></b>									
	288,15 K			298,15 K			308,15 K		
	Propanoato De Etilo + Heptano	Propanoato De Etilo+ Octano	Ternario	Propanoato De Etilo + Heptano	Propanoato De Etilo+ Octano	Ternario	Propanoato De Etilo + Heptano	Propanoato De Etilo+ Octano	Ternario
<i>erm</i> %	1,31 %	2,62%	7,04 %	1,45%	2,54%	5,13%	9,99%	1,92%	7,14 %

Tabla 4.5.17: Resumen error relativo medio (*erm*) obtenido en la determinación de la desviación de la tensión superficial  $\Delta\sigma$  para los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+octano y para el sistema ternario propanoato de etilo + heptano + octano

<b>Desviación de la Tensión Superficial <math>\Delta\sigma</math></b>									
	288,15 K			298,15 K			308,15 K		
	Propanoato De Etilo + Heptano	Propanoato De Etilo+ Octano	Ternario	Propanoato De Etilo + Heptano	Propanoato De Etilo+ Octano	Ternario	Propanoato De Etilo + Heptano	Propanoato De Etilo+ Octano	Ternario
<i>erm</i> %	6,85 %	3,15%	9,66 %	2,79%	5,37%	24,88 %	4,55%	9,35%	22,88 %

Puede observarse como la aproximación del sistema ternario es la que presenta un mayor error en todos los casos.

Los errores cometidos en los sistemas binarios tendrán un efecto sobre los resultados del sistema ternario, pero no serán la única causa de error del sistema ternario. Esto es visible si se analiza el volumen de exceso para las dos temperaturas inferiores. Allí puede verse que, en la manipulación de datos binarios para ambos sistemas, el error cometido fue pequeño, sin embargo, el error del sistema ternario es mucho mayor. Esto es coherente con lo realizado experimentalmente, ya que para efectuar la correlación de los sistemas ternarios se utilizan los datos de los sistemas binarios, pero también se utilizan las mediciones experimentales obtenidas para este sistema.

También puede concluirse que la desviación de la tensión superficial es más sensible a errores cometidos durante la medición de los datos experimentales ya que para todos los sistemas y temperaturas presenta peores resultados.

## 5. CONCLUSIONES

Este trabajo consistió en la caracterización de los sistemas binarios *propanoato de etilo + heptano* y *propanoato de etilo + octano*, y del sistema ternario *propanoato de etilo + heptano + octano* a través del estudio de sus propiedades.

En función a los objetivos planteados en la sección 1.2 puede concluirse que:

- La determinación experimental de la densidad para los tres sistemas en estudio fue satisfactoria en las tres temperaturas de trabajo: 288,15 K; 298,15 K y 308,15 K.
- Algunos de los resultados obtenidos para la tensión superficial presentan mucha dispersión. Esto puede atribuirse a un error en la técnica de medición, asociado a la manipulación del equipo. Los mayores errores fueron observados para las temperaturas de 298,15 K y 308,15 K.
- La determinación experimental de la viscosidad presentó resultados satisfactorios para las tres temperaturas de trabajo para el sistema binario *propanoato de etilo + heptano* y para el sistema *propanoato de etilo + octano*. Cierta dispersión fue presente en los datos, pero puede atribuirse a errores durante la medición, asociados principalmente al tipo de instrumental utilizado. Respecto a los resultados de viscosidad para el sistema ternario, no puede darse ninguna conclusión ya que se determinaron solamente 2 puntos de la mezcla, cantidad que resulta insuficiente para realizar correlación alguna.
- Todas las propiedades fueron correlacionadas de manera satisfactoria con la ecuación de Redlich Kister para sistemas binarios. Comparando los errores obtenidos al realizar esta correlación, podría obtenerse de manera cualitativa cual de los dos sistemas, si es que alguno, presentará una mayor desviación. Con ello se podría determinar cual de los dos sistemas binarios presenta un mayor error experimental. Tal es el caso de la densidad, donde los errores obtenidos por la aproximación para el sistema formado por el éster y el octano son de alrededor del doble que los del otro sistema. En el resto de las propiedades no se observa una diferencia significativa entre los errores para ambos sistemas.
- Tiene coherencia que los errores en la medición de la densidad hayan resultado los menores frente a los obtenidos en la medición de la tensión superficial y la determinación de la viscosidad pues las incertezas asociadas al equipamiento de medición de la densidad son dos órdenes de magnitud más pequeñas. Esto denota que la precisión de los datos de densidad fue mucho mayor que la de las restantes propiedades.

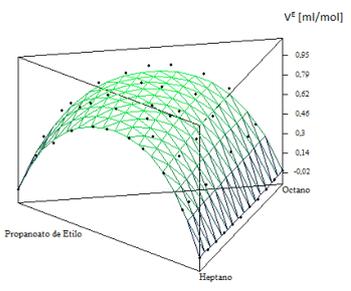
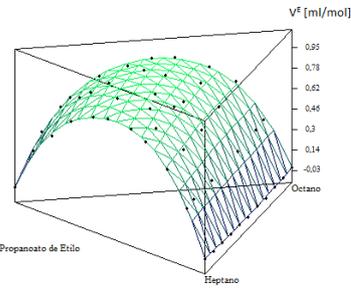
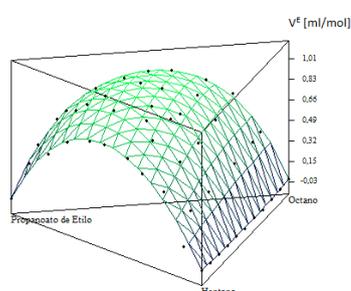
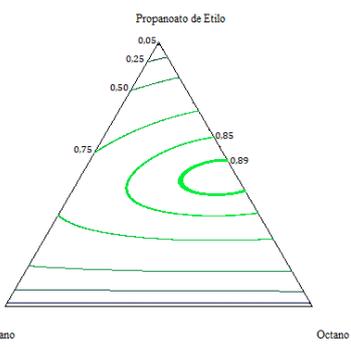
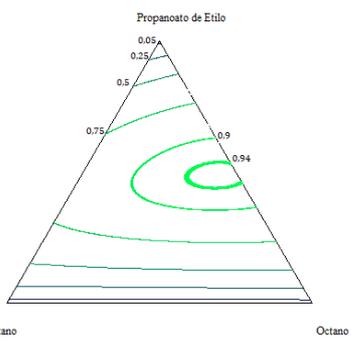
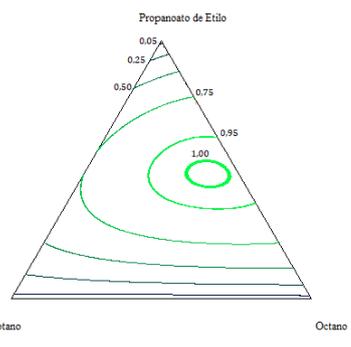
- Para el sistema ternario no se analizaron errores de la aproximación de las propiedades medidas. Solo se realizó este análisis para las propiedades derivadas.
- Se calcularon los volúmenes de exceso para ambos sistemas binarios y para el sistema ternario a partir de las determinaciones experimentales de densidad. En todos los sistemas, para todo rango de composición y temperaturas, se obtuvieron valores positivos. Esto es indicativo de un debilitamiento de las interacciones intermoleculares para la mezcla. Este debilitamiento puede ser explicado por los procesos de expansión.
- La densidad medida para los sistemas binarios fue utilizada para calcular el coeficiente de expansión volumétrico. El análisis de los resultados obtenidos para este coeficiente permite explicar los fenómenos a nivel molecular que ocurren y que justifican los valores positivos del volumen de exceso. El coeficiente de expansión positivo muestra que, al aumentar la temperatura, aumenta el volumen de la mezcla. Esto puede explicarse pues el aumento de la temperatura produce un aumento de la distancia media de las moléculas del sistema. En los sistemas analizados, las interacciones moleculares presentes son fuerzas de London. La intensidad de dichas interacciones varía de manera inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia intermolecular.
- Se calcularon las propiedades de desviación para la tensión superficial y para la viscosidad, tanto en los sistemas binarios como en el ternario. Todas esas propiedades resultaron negativas, siendo consistentes de esa manera con los resultados del coeficiente de dilatación y el debilitamiento de las fuerzas intermoleculares.
- Con los valores de tensión superficial determinados para los sistemas binarios se calculó la adsorción relativa media del alcano en el propanoato de etilo, para cada uno de los alcanos. Con esos resultados puede explicarse que la migración preferencial hacia la interfase en el sistema binario ocurrirá por el alcano. Este enriquecimiento en alcano del área interfásica se puede traducir como un empobrecimiento del seno líquido, justificando de esa manera los valores negativos obtenidos para la desviación de tensión superficial.
- La comparación de las correlaciones empleadas para el sistema ternario muestra que aquellas correlaciones que presentan mejores resultados para este sistema son las de Cibulka y la de Singh. Los errores obtenidos con la ecuación de Cibulka para la estimación de las propiedades de exceso del sistema son más que aceptables, considerando las dificultades en la medición ya explicadas.
- Finalmente, esta tesis tenía como objetivo determinar la factibilidad de la utilización del propanoato de etilo como reemplazo del tolueno para la utilización como solvente en la

industria de recubridores. En función a los resultados obtenidos, principalmente de viscosidad y tensión superficial, puede confirmarse la factibilidad de la aplicación del éster con ese fin. Tal como fue mencionado, en la búsqueda de un solvente se intenta que la evaporación de la sustancia ocurra de manera rápida tras la aplicación. Este efecto tiene relación con una tensión superficial baja, condición que se cumple para el propanoato de etilo. Además, para la utilización de una sustancia como solvente, se busca que solvencia de la misma sea la adecuada. Este efecto se correlaciona con la viscosidad, y se busca que la misma sea cercana o menor a la del tolueno; condición que es cumplida. Los resultados obtenidos para el propanoato de etilo muestran valores inferiores a los del tolueno e incluso a los del propanoato de butilo, indicando de esta manera que el éster en análisis será un buen solvente.

## 6. ANEXOS

En la siguiente sección se presentarán los gráficos de las superficies y curvas de nivel obtenidos para las propiedades de volumen de Exceso  $V^E$  y desviación de la tensión superficial  $\Delta\sigma$  para todas las ecuaciones presentadas en la sección 2.4.2.

### 6.1. NAGATA

		<i>Volumen de Exceso (<math>V^E</math>)</i>		
Nagata				
		<i>Figura 6.1: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 15°C. Nagata</i>	<i>Figura 6.2: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).25°C. Nagata</i>	<i>Figura 6.3: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).35°C. Nagata</i>
				
		<i>Figura 6.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).15°C. Nagata</i>	<i>Figura 6.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).25°C. Nagata</i>	<i>Figura 6.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).35°C. Nagata</i>

Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ )

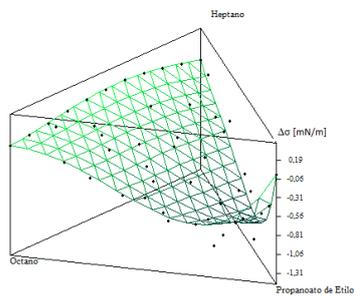


Figura 6.7: Variación de la Tensión Superficial 15°C. Nagata

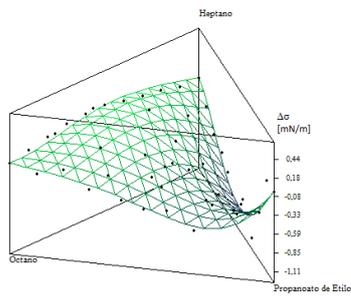


Figura 6.8: Variación de la Tensión Superficial 25°C. Nagata

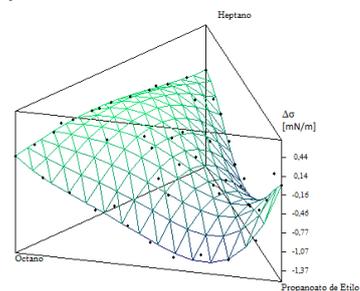


Figura 6.9: Variación de la Tensión Superficial 35°C. Nagata

Nagata

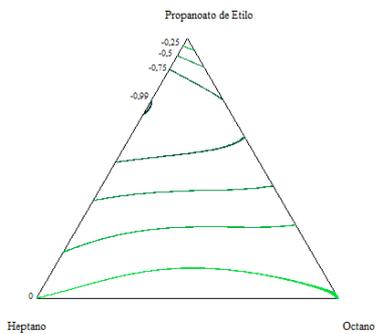


Figura 6.10: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial 15°C. Nagata

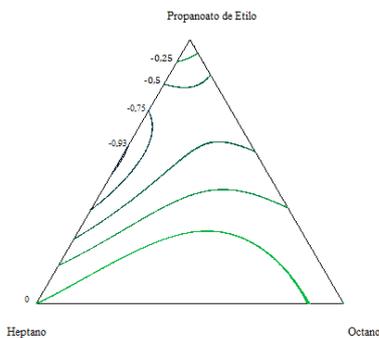


Figura 6.11: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial 25°C. Nagata

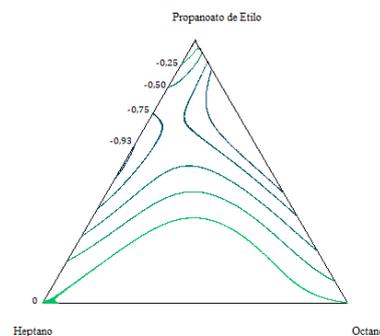
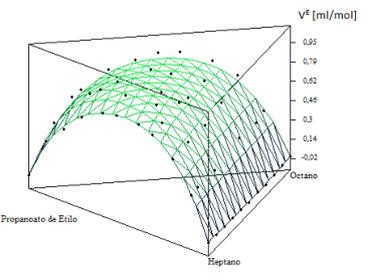
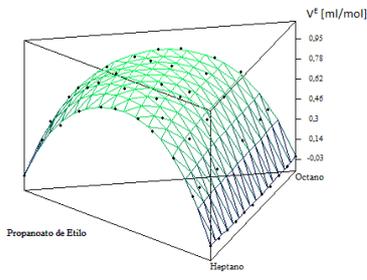
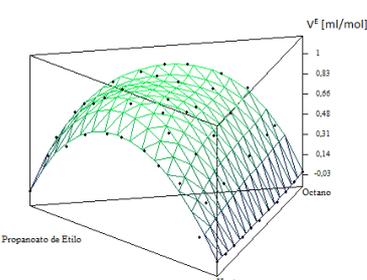
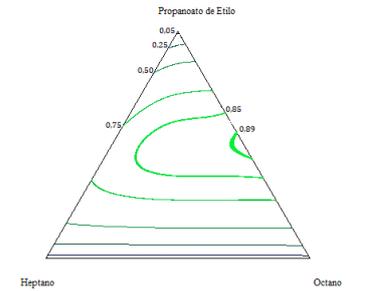
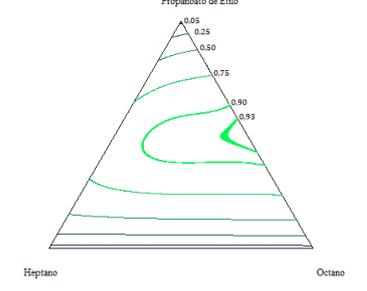
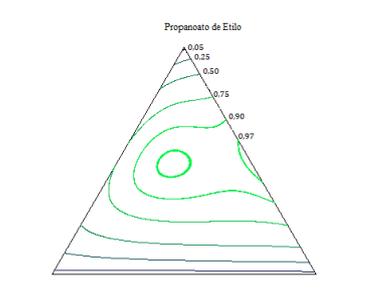


Figura 6.12: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial 35°C. Nagata

## 6.2. SINGH

		<i>Volumen de Exceso <math>V^E</math></i>		
Singh				
		<i>Figura 6.2.1: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 15°C. Singh</i>	<i>Figura 6.2.2: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 25°C. Singh</i>	<i>Figura 6.2.3: Volumen de Exceso (<math>V^E</math>) 35°C. Singh</i>
		<p style="text-align: center;">Volumen de exceso ml/mol</p> 	<p style="text-align: center;">Volumen ml/mol</p> 	<p style="text-align: center;">Volumen de exceso ml/mol</p> 
		<i>Figura 6.2.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).15°C. Singh</i>	<i>Figura 6.2.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).25°C. Singh</i>	<i>Figura 6.2.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso (<math>V^E</math>).35°C. Singh</i>

Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ )

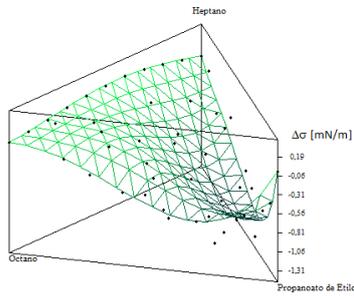


Figura 6.2.7: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Singh

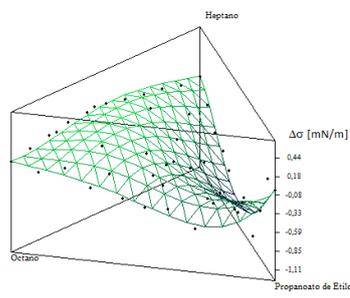


Figura 6.2.8 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Singh

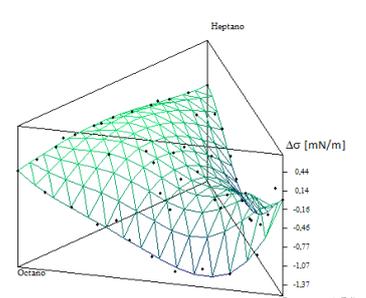


Figura 6.2.9 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Singh

Singh

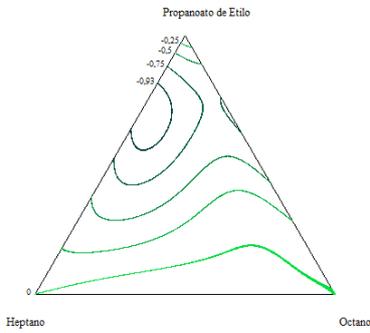


Figura 6.2.10: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C.

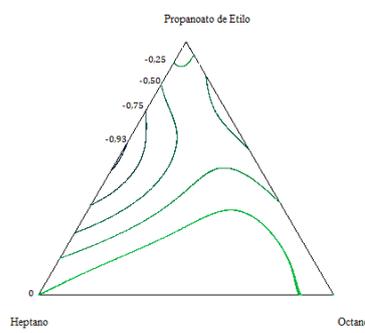


Figura 6.2.11: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C.

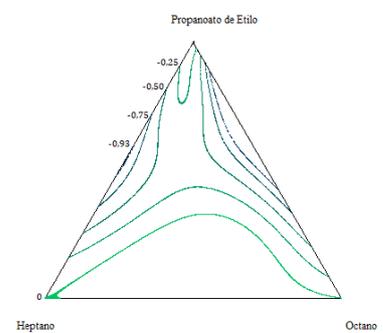
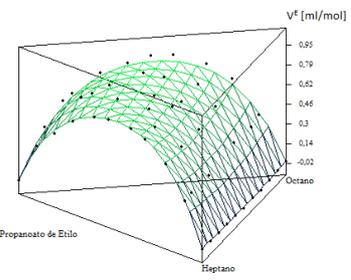
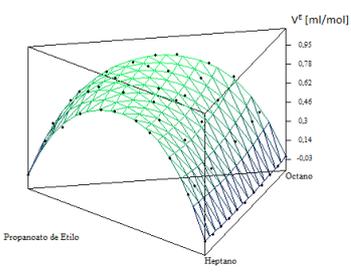
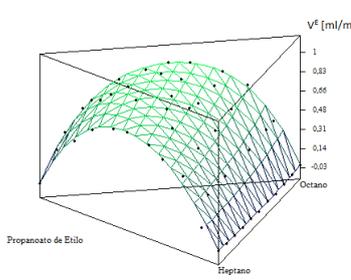
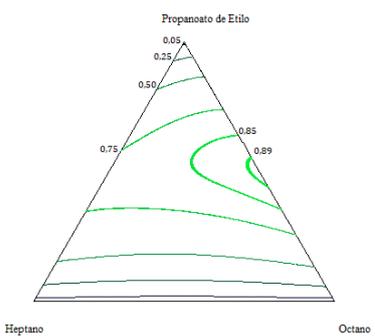
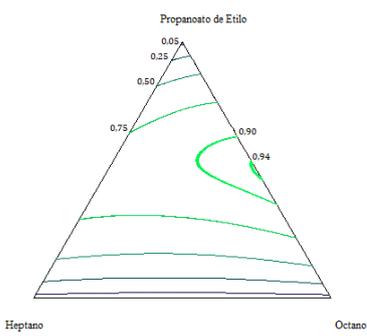
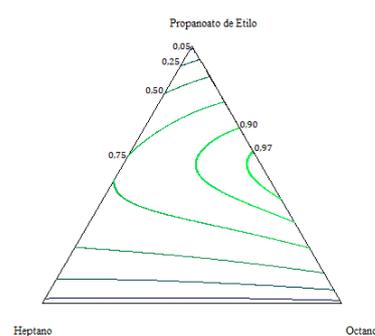


Figura 6.2.12: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C.

### 6.3. JACOB-FIZTNER

		<i>Volumen de Exceso <math>V^E</math></i>		
Jacob-Fiztner				
		<i>Figura 6.3.1: Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 15°C. Jacob-Fiztner</i>	<i>Figura 6.3.2 : Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 25°C. Jacob-Fiztner</i>	<i>Figura 6.3.3: Volumen de Exceso <math>V^E</math> 35°C. Jacob-Fiztner</i>
				
		<i>Figura 6.3.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math> 15°C. Jacob-Fiztner</i>	<i>Figura 6.3.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 25°C. Jacob-Fiztner</i>	<i>Figura 6.3.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 35°C. Jacob-Fiztner</i>

Variación de la Tensión Superficial  $\Delta\sigma$

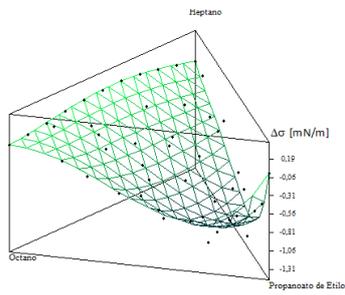


Figura 6.3.7: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Jacob-Fiztner

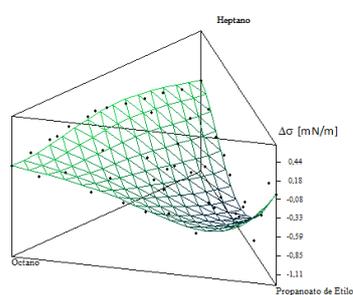


Figura 6.3.8: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Jacob-Fiztner

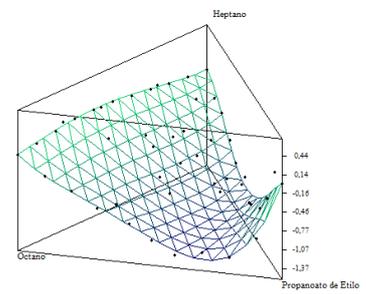


Figura 6.3.9: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Jacob-Fiztner

Jacob-Fiztner

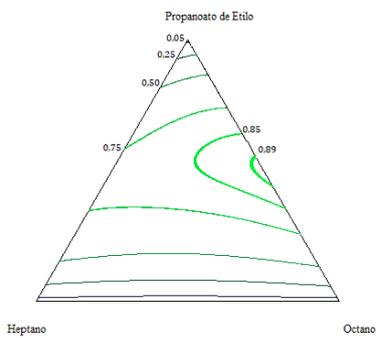


Figura 6.3.10: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C.

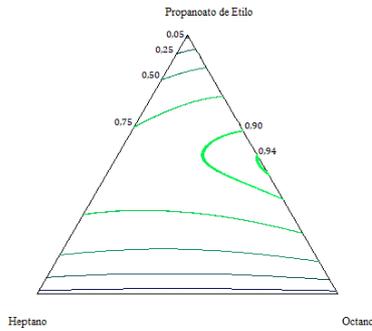


Figura 6.3.11: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C.

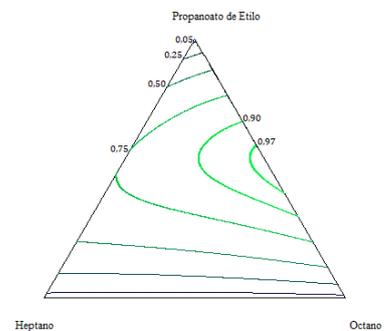
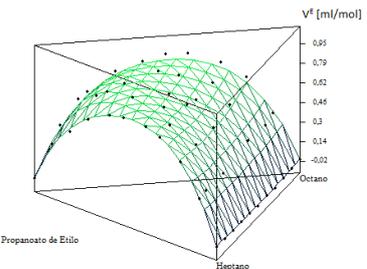
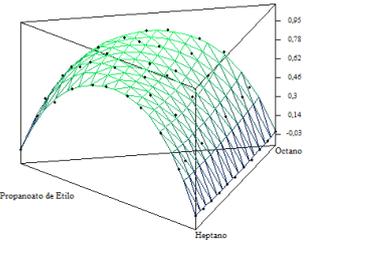
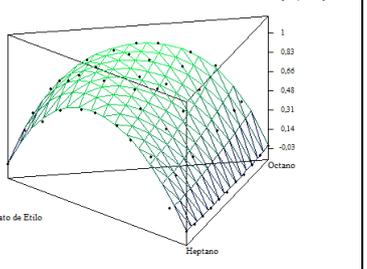
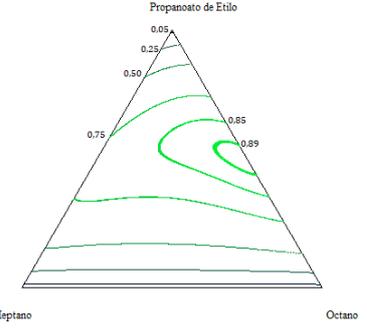
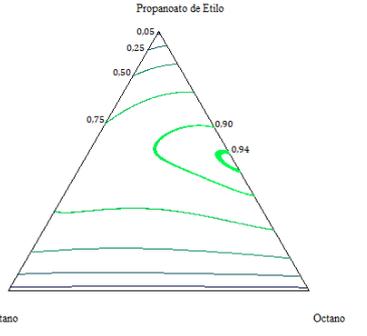
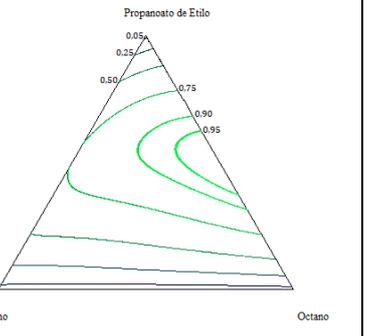


Figura 6.3.12: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C.

## 6.4. KOHLER

		<i>Volumen de Exceso <math>V^E</math></i>		
<b>Kohler</b>		 <p style="text-align: center;"><i>Figura 6.4.1: Volumen de Exceso <math>V^E</math>.15°C. Kohler</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>Figura 6.4.2: Volumen de Exceso <math>V^E</math>.25°C. Kohler</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>Figura 6.4.3: Volumen de Exceso <math>V^E</math>.35°C. Kohler</i></p>
		 <p style="text-align: center;"><i>Figura 6.4.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>.15°C. Kohler</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>Figura 6.4.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>.25°C. Kohler</i></p>	 <p style="text-align: center;"><i>Figura 6.4.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>.35°C. Kohler</i></p>

Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ )

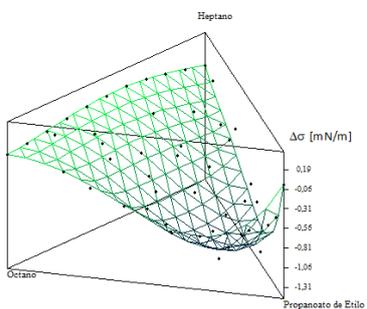


Figura 6.4.7: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Kohler

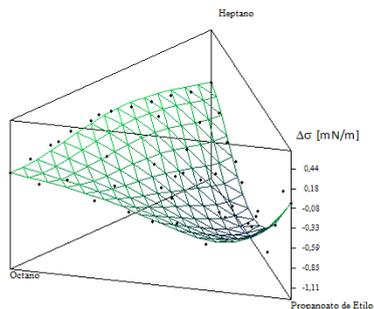


Figura 6.4.8 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Kohler

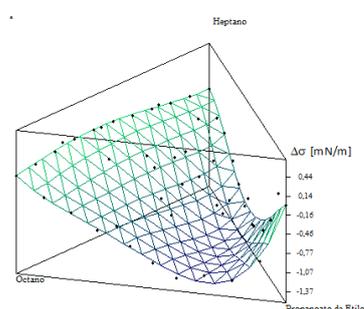


Figura 6.4.9 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Kohler

Kohler

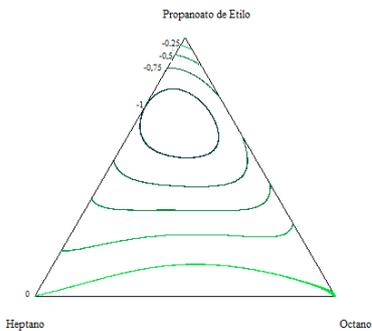


Figura 6.4.10 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Kohler

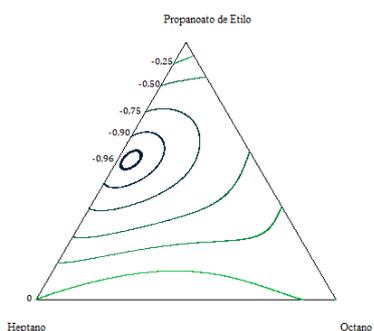


Figura 6.4.11 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Kohler

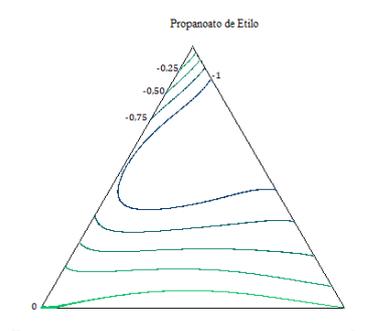
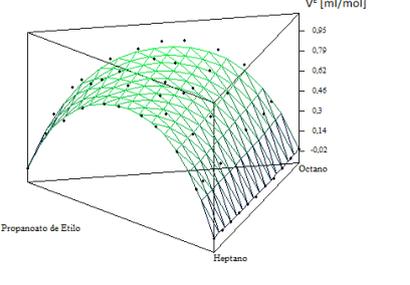
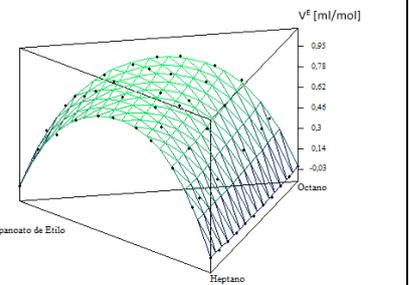
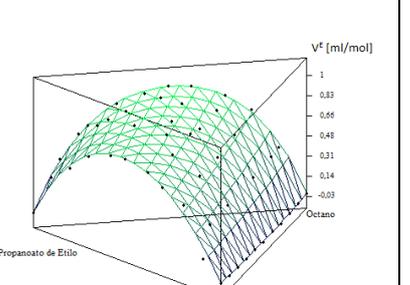
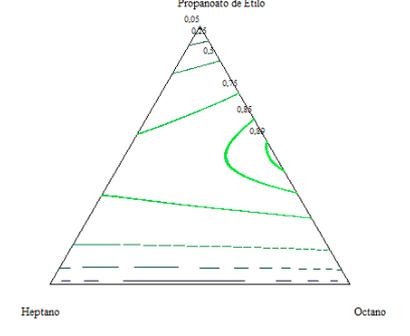
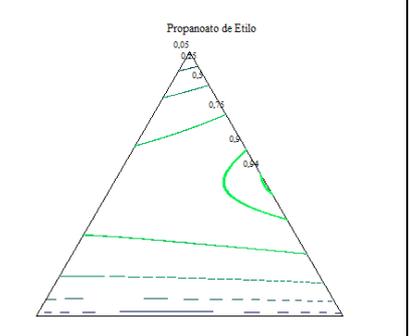
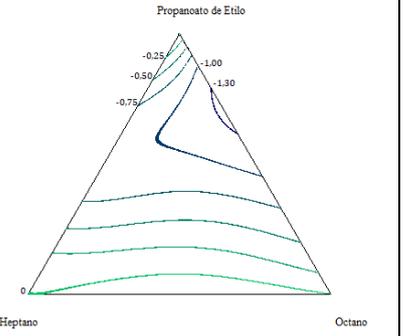


Figura 6.4.12 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Kohler

## 6.5. TSAO -SMITH

			<i>Volumen de Exceso <math>V^E</math></i>			
Tsaο Smith				<p><i>Figura 6.5.1 Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 15°C. Tsaο Smith</i></p>	<p><i>Figura 6.5.2 Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 25°C. Tsaο Smith</i></p>	<p><i>Figura 6.5.3 Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 35°C. Tsaο Smith</i></p>
				<p><i>Figura 6.5.4 Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 15°C. Tsaο Smith</i></p>	<p><i>Figura 6.5.5 Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 25°C. Tsaο Smith</i></p>	<p><i>Figura 6.5.6 Curvas de Nivel. Volumen de Exceso <math>V^E</math>. 35°C. Tsaο Smith</i></p>

Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ )

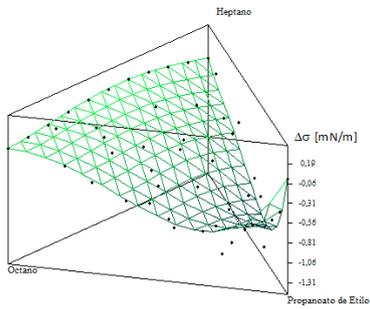


Figura 6.5.7 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Tsao Smith

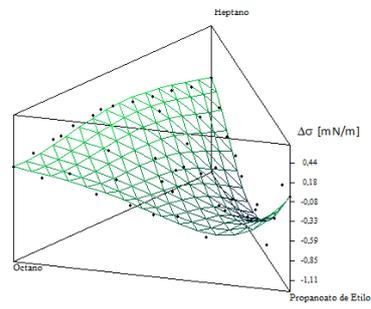


Figura 6.5.8 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Tsao Smith

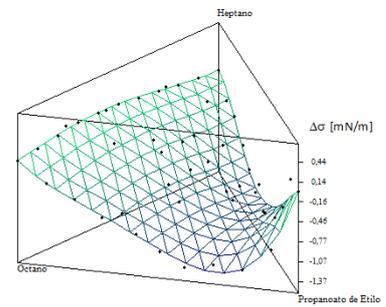


Figura 6.5.9: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Tsao Smith

Tsao Smith

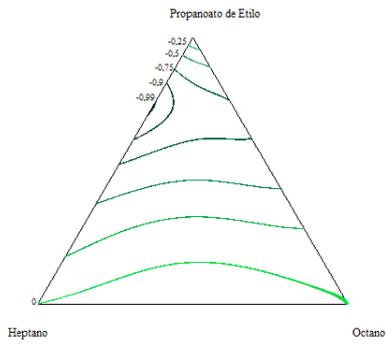


Figura 6.5.10 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Tsao-Smith

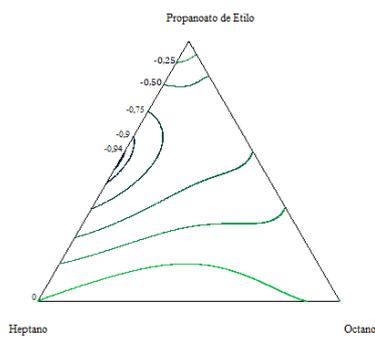


Figura 6.5.11 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Tsao-Smith

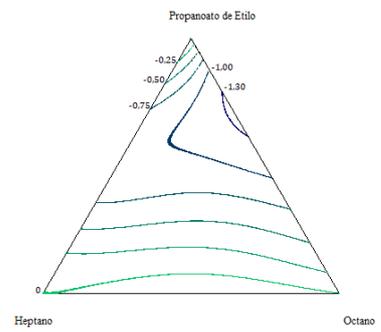


Figura 6.5.12 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Tsao-Smith

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- AAGE FREDENSLUNG, R. L. (1975). Group Contributions Estimation of Activity coefficients in non ideal liquid Mixtures. *AICh Journal Vol 21, No 6*, 1086-1099.
- Cibulka, I. (1982). Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data. *Czechoslovak Chemical Communications*, 1414-1419.
- 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. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 477-491.
- Eastman Chemical Company. (2013). A non HAP replacement for toluene in solventborne coatings. *Eastman Chemical Company, TT-69*.
- Eastman Chemical Company. (2013). Challenges and solutions - solvent technology for present and future air quality regulations. *Eastman Chemical Company, M-310*.
- EPA. (2022). EPA. Obtenido de Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/toluene.pdf>
- Eyring, H. (1936). Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.*, 4, 283-291.
- Ficha de Seguridad Heptano.* (2022). Obtenido de Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/sds/sigald/34873>
- Ficha de Seguridad Octano.* (2022). Obtenido de Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/sds/sial/296988>
- Ficha de Seguridad Propanoato de Etilo.* (2022). Obtenido de Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/sds/aldrich/112305>
- Ficha de Seguridad Tolueno.* (2022). Obtenido de Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/AR/es/sds/sial/244511>
- Fort, R. J., & Moore, W. R. (1965). Viscosities of Binary Liquid Mixtures. *Polymer Research Laboratories, Dept. of Chemical Technology, Bradford Institute*, 1112-1119.

- Gupta, P. C., & Singh, M. (2001). Density and viscosity of binary mixtures of methyl ethanoate with aromatic hydrocarbons at 298.15 K vis-a-vis molecular interactions. *Journal of Indian Chemistry Society*, 133-136.
- Hawkins, D. M. (1980). *Identification of Outliers*. Chapman and Hall.
- IARC. (2022). IARC. Obtenido de International Agency for Research of Cancer: <https://incchem.org/documents/iarc/vol71/030-toluene.html>
- Jasper, J. J. (1972). The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1, 841.
- Koleske, J. V. (2012). *Paint and Coating Testing Manual* (15va ed.). ASTM International.
- McAllister, R. A. (1960). The viscosity of liquid mixtures. *Ch.E. Journal*, 6, 427-431.
- Nagata, I., & Tamura, K. (1990). Excess molar Enthalpies of {methanol or ethanol + (2-butanone + benzene)} at 298,15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 279-283.
- NFPA. (2022). NFPA. Obtenido de Asociación Nacional de Protección contra el Fuego de Estados Unidos: <https://webwiser.nlm.nih.gov/substance?substanceId=157&catId=56>
- Radojkovic, N., Tasic, A., Grozdanic, D., Djordjevic, B., & Malic, D. (1977). Excess Volumes of acetone+ benzene, acetone + cyclohexane and acetone + benzene+cyclohexane at 298,15 K. *Journal Chemist Thermodynamics*, 349-356.
- Redlich, O., & Kister, A. (1948). Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345-348.
- Santos, F. J., Nieto de Castro, C. A., Dymond, J. H., Dalaouti, N. K., Assael, M. J., & Nagashima, A. (2006). Standard reference data for the viscosity of toluene. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, 1-8.
- Sprow, F. B., & Prausnitz, J. M. (1966). Surface tension of simple liquid mixtures. *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1105-1111.
- 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. Thermodynamics* 38, 952-961.
- Véspoli Vega, I. N. (2016). Proyecto Integrador Profesional. *Caracterización de las mezclas binarias formadas por propionato de propilo, heptano y octano*.

Wisniak, J., Peralta, R., Infante, R., & Cortez, G. (2005). Densities and derived thermodynamics properties of the binary systems of 1,1-dimethylethyl methyl ether with allyl methacrylate, butyl methacrylate, methacrylic acid, and vinyl acetate at  $T=(298,15 \text{ and } 308,15) \text{ K}$ . *Journal of Chemical Thermodynamics*, 729-736.

## REFERENCIAS DE FIGURAS, GRÁFICOS Y TABLAS

### EMPLEADOS

Figura 2.1: Representación del movimiento molecular en el fenómeno de difusión.....	8
Figura 2.2 : Tipos de interacciones de viscosidad en una mezcla binaria, con modelo de tres cuerpos	9
Figura 2.3 : Descomposición del propanoato de etilo en grupos etilo, carbonilo y metilo según método de contribución de grupos.....	12
Figura 2.3.1: Representación región interfásial .....	13
Figura 2.3.2: Comparación entre la variación real y variación según Gibbs de la región interfásial ..	15
Figura 2.4.1: Esquematización de caminos de composición según el modelo de Jacob-Fiztner.....	21
<i>Figura 2.4.2: Esquematización de caminos de composición según el modelo de Kohler.....</i>	<i>22</i>
Figura 2.4.3: Esquematización de caminos de composición según el modelo de Tsao-Smith.....	23
Figura 3.1.1 Representación del interior del densímetro .....	25
Figura 3.1.2: Densímetro Anton Para DMA 5000 .....	27
Figura 3.1.3: Tensiómetro Lauda.....	28
Figura 3.1.4: Baño Lauda.....	28
Figura 3.1.5: Viscosímetro de Canon Fenske .....	30
Figura 3.1.6: Baño Termostatizador HAAKE FISIONS 5 .....	30
Figura 3.2.1: Sustancias utilizadas.....	30
Figura 3.2.2: Representación de las moléculas de las sustancias utilizadas: n-heptano, n-octano y propanoato de etilo.....	33
Figura 3.2.3: Estructuras resonantes del Propanoato de Etilo .....	34
Figura 3.3.1: Jeringas Hamilton utilizadas para la preparación de las soluciones.....	36
Figura 3.3.2: Balanza AND AR-200.....	36
Figura 4.5.1: Desviación de Densidad ( $\Delta\rho$ ) 15°C. Cibulka .....	69
Figura 4.5.2: Desviación de Densidad $\Delta\rho$ 25°C. Cibulka .....	69
Figura 4.5.3: Desviación de Densidad $\Delta\rho$ 35°C. Cibulka .....	69
Figura 4.5.4: Curvas de nivel. Desviación de la Densidad. 15°C. Cibulka .....	69
Figura 4.5.5: Curvas de nivel. Desviación de la Densidad. 25°C. Cibulka .....	69
Figura 4.5.6: Curvas de nivel. Desviación de la Densidad. 35°C. Cibulka .....	69
Figura 4.5.7: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 15°C. Cibulka .....	70
Figura 4.5.8: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 25°C. Cibulka .....	70
Figura 4.5.9: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 35°C. Cibulka .....	70

Figura 4.5.10: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ) 15°C. Cibulka .....	70
Figura 4.5.11: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ) 25°C. Cibulka .....	70
Figura 4.5.12: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ) 35°C. Cibulka .....	70
Figura 4.5.13: Desviación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ). 15°C. Cibulka .....	71
Figura 4.5.14: Desviación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ). 25°C. Cibulka .....	71
Figura 4.5.15: Desviación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ). 35°C. Cibulka.....	71
Figura 4.5.16: Curva de Nivel Desviación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ). 15°C. Cibulka .....	71
Figura 4.5.17: Curva de Nivel Desviación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ). 25°C. Cibulka .....	71
Figura 4.5.18: Curva de Nivel Desviación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ). 35°C. Cibulka .....	71
Figura 6.1: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 15°C. Nagata.....	81
Figura 6.2: Volumen de Exceso ( $VE$ ).25°C. Nagata.....	81
Figura 6.3: Volumen de Exceso ( $VE$ ).35°C. Nagata.....	81
Figura 6.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ).15°C. Nagata.....	81
Figura 6.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ).25°C. Nagata.....	81
Figura 6.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ).35°C. Nagata.....	81
Figura 6.7: Variación de la Tensión Superficial 15°C. Nagata .....	82
Figura 6.8: Variación de la Tensión Superficial 25°C. Nagata .....	82
Figura 6.9: Variación de la Tensión Superficial 35°C. Nagata .....	82
Figura 6.10: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial 15°C. Nagata .....	82
Figura 6.11: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial 25°C. Nagata .....	82
Figura 6.12: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial 35°C. Nagata .....	82
Figura 6.2.1: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 15°C. Singh.....	83
Figura 6.2.2: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 25°C. Singh.....	83
Figura 6.2.3: Volumen de Exceso ( $VE$ ) 35°C. Singh.....	83
Figura 6.2.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ).15°C. Singh.....	83
Figura 6.2.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ).25°C. Singh.....	83
Figura 6.2.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso ( $VE$ ).35°C. Singh.....	83
Figura 6.2.7: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Singh .....	84
Figura 6.2.8 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Singh .....	84
Figura 6.2.9 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Singh .....	84
Figura 6.2.10: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C.....	84
Figura 6.2.11: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C.....	84
Figura 6.2.12: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C.....	84

Figura 6.3.1: Volumen de Exceso $VE$ .15°C. Jacob-Fiztner.....	85
Figura 6.3.2 : Volumen de Exceso $VE$ .25°C. Jacob-Fiztner.....	85
Figura 6.3.3: Volumen de Exceso $VE$ 35°C. Jacob-Fiztner.....	85
Figura 6.3.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ 15°C. Jacob-Fiztner.....	85
Figura 6.3.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .25°C. Jacob-Fiztner.....	85
Figura 6.3.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .35°C. Jacob-Fiztner.....	85
Figura 6.3.7: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Jacob-Fiztner.....	86
Figura 6.3.8: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Jacob-Fiztner.....	86
Figura 6.3.9: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Jacob-Fiztner.....	86
Figura 6.3.10: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C.....	86
Figura 6.3.11: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C.....	86
Figura 6.3.12: Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C.....	86
Figura 6.4.1: Volumen de Exceso $VE$ .15°C. Kohler .....	87
Figura 6.4.2: Volumen de Exceso $VE$ .25°C. Kohler .....	87
Figura 6.4.3: Volumen de Exceso $VE$ .35°C. Kohler .....	87
Figura 6.4.4: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .15°C. Kohler .....	87
Figura 6.4.5: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .25°C. Kohler .....	87
Figura 6.4.6: Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .35°C. Kohler .....	87
Figura 6.4.7: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Kohler.....	88
Figura 6.4.8 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Kohler.....	88
Figura 6.4.9 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Kohler.....	88
Figura 6.4.10 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Kohler.....	88
Figura 6.4.11 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Kohler.....	88
Figura 6.4.12 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ )35°C. Kohler.....	88
Figura 6.5.1 Volumen de Exceso $VE$ .15°C. Tsao Smith .....	89
Figura 6.5.2 Volumen de Exceso $VE$ .25°C. Tsao Smith .....	89
Figura 6.5.3 Volumen de Exceso $VE$ .35°C. Tsao Smith .....	89
Figura 6.5.4 Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .15°C. Tsao Smith .....	89
Figura 6.5.5 Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .25°C. Tsao Smith .....	89
Figura 6.5.6 Curvas de Nivel. Volumen de Exceso $VE$ .35°C. Tsao Smith .....	89
Figura 6.5.7 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C. Tsao Smith.....	90
Figura 6.5.8 Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C. Tsao Smith.....	90
Figura 6.5.9: Variación de la Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C. Tsao Smith.....	90

Figura 6.5.10 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 15°C.Tsao-Smith .....	90
Figura 6.5.11 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 25°C.Tsao-Smith .....	90
Figura 6.5.12 Curvas de Nivel. Variación de Tensión Superficial ( $\Delta\sigma$ ) 35°C.Tsao-Smith .....	90

Gráfico 4.2.1 Valores de densidad ( $\rho$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister(R-K) en función de la fracción molar del componente 1( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y heptano.....	48
Gráfico 4.2.2 Valores de densidad ( $\rho$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) en función de la fracción molar del componente 1( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y octano.....	48
Gráfico 4.2.3: Valores de Tensión Superficial ( $\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) para el sistema binario Propanoato de etilo y heptano.....	50
Gráfico 4.2.44: Valores de Tensión Superficial ( $\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) para el sistema binario Propanoato de etilo y octano.....	51
Gráfico 4.2.5: Valores de Viscosidad ( $\eta$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister (R-K) en función de la fracción molar para el componente 1 $x_1$ para el sistema binario Propanoato de etilo y heptano.....	52
Gráfico 4.2.6: Valores de Viscosidad ( $\eta$ ) obtenidos experimentalmente y su correlación de Redlich-Kister(R-K) en función a la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema binario Propanoato de etilo y octano.....	52
Gráfico 4.3.1:Comparación de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la temperatura (T) para tolueno, propanoato de etilo puro (PE) y mezclas binarias conformadas por 0,4 de propanoato de etilo (PE) y 0,6 del alcano (H u O).....	55
Gráfico 4.3.2: Comparación de la tensión superficial ( $\sigma$ ) en función de la temperatura (T) para tolueno, propanoato de etilo puro (PE) y mezclas binarias conformadas por 0,4 de propanoato de etilo (PE) y 0,6 del alcano (H u O) .....	55
<i>Gráfico 4.4.1: Variación de la adsorción relativa del componente 2 <math>\Gamma_2(1)</math> en función de la fracción molar del componente 2 para el sistema propanoato de etilo + heptano .....</i>	<i>57</i>
Gráfico 4.4.2: Variación de la adsorción relativa del componente 2 $\Gamma_2(1)$ en función de la fracción molar del componente 2 para el sistema propanoato de etilo + octano .....	57

Gráfico 4.5.1: Volumen de Exceso ( $VE$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema Propanoato de Etilo-Heptano .....	62
Gráfico 4.5.2: Volumen de Exceso ( $VE$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema Propanoato de Etilo -Octano .....	62
Gráfico 4.5.3: Variación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ heptano .....	64
Gráfico 4.5.4: Variación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ octano .....	64
Gráfico 4.5.5: Variación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ heptano .....	65
Gráfico 4.5.6: Variación de la tensión superficial en función de la fracción molar del componente 1 para el sistema propanoato de etilo+ octano .....	65
Gráfico 4.5.7. Desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ heptano .....	67
Gráfico 4.5.8: Desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) en función de la fracción molar del componente 1 ( $x_1$ ) para el sistema propanoato de etilo+ octano .....	67
Tabla 1.1: Rombo de Seguridad para el tolueno indicado por la NFPA.....	2
Tabla 1.2: Advertencias del Tolueno .....	3
Tabla 2.1: Valores de energía libre de activación según el tipo de interacción entre moléculas propuesto por McAllister .....	9
Tabla.3.1: Instrumental utilizado en la determinación experimental de las propiedades .....	24
Tabla 3.2.1. Riesgos de las sustancias utilizadas .....	31
Tabla 3.2.2: Propiedades experimentales y de literatura para densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) para el Propanoato de Etilo .....	32
Tabla 3.2.3: Propiedades experimentales y de literatura para densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) para el Heptano .....	32
Tabla 3.2.4: Propiedades experimentales y de literatura para densidad ( $\rho$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) para el Octano .....	33
Tabla 3.5.1: Incertezas en las propiedades medidas: masa, densidad, tensión superficial y viscosidad .....	39

Tabla 3.5.2: Incertezas en las propiedades de exceso: volumen de exceso, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad .....	40
Tabla 4.1.1: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) y heptano (2) a 15°C.....	41
Tabla 4.1.2: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) y heptano (2) a 25°C .....	42
Tabla 4.1.3: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) y heptano (2) a 35°C .....	42
Tabla 4.1.4: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) octano (3) a 15°C .....	43
Tabla 4.1.5: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) octano (3) a 25°C .....	43
Tabla 4.1.6: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema propanoato de etilo (1) octano (3) a 35°C .....	44
Tabla 4.1.7: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema ternario compuesto por propanoato de etilo (1), heptano (2) y octano (3) a 15°C .....	44
Tabla 4.1.8 Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema ternario compuesto por propanoato de etilo (1), heptano (2) y octano (3) a 25°C .....	45
Tabla 4.1.9: Resultados Experimentales de densidad ( $\rho$ ), volumen de exceso ( $VE$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ), viscosidad ( $\eta$ ) y desviación de la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) para el sistema ternario compuesto por propanoato de etilo (1), heptano (2) y octano (3) a 35°C .....	46
Tabla 4.2.1: Error obtenido para la densidad ( $\rho$ ) de los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano .....	47

Tabla 4.2.2: Error obtenido para la tensión superficial ( $\sigma$ ) de los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano.....	47
Tabla 4.2.3:Error obtenido para la viscosidad $\eta$ de los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+ octano.....	47
Tabla 4.2.4: Resultados del coeficiente de expansión volumétrico $\alpha$ para el sistema propanoato de etilo + heptano .....	49
Tabla 4.2.5: Resultados del coeficiente de expansión volumétrico $\alpha$ para el sistema propanoato de etilo + octano .....	49
Tabla 4.5.1: Error cometido en la correlación del volumen de exceso ( $VE$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister .....	58
Tabla 4.5.2: Error cometido en la correlación de la desviación de la densidad ( $\Delta\rho$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister .....	59
Tabla 4.5.3: Error cometido en la correlación de la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister .....	60
Tabla 4.5.4: Error cometido en la correlación de la desviación de la viscosidad( $\Delta\eta$ ) respecto el valor obtenido con Redlich- Kister .....	60
Tabla 4.5.5: Resultados de constantes del método de Cibulka (A, B y C), desvío estándar (SD) y factor de correlación (r) obtenidos utilizando la ecuación de Cibulka para el sistema ternario para las propiedades de desviación de densidad $\Delta\rho$ , Volumen de Exceso( $VE$ ) y Desviación de tensión Superficial $\Delta\sigma$ .....	72
Tabla 4.5.6: Resultados obtenidos en Ternaction para el Volumen de Exceso ( $VE$ ) con las correlaciones de Nagata y Singh para el sistema Ternario .....	73
Tabla 4.5.7: Resultados obtenidos en Ternaction para el Volumen de Exceso ( $VE$ ) con los métodos predictivos: Jacob- Firtner, Kohler y Tsao- Smith para el sistema Ternario.....	73
Tabla 4.5.8: Resultados obtenidos en Ternaction para la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) con las correlaciones de Nagata y Singh para el sistema Ternario.....	73
Tabla 4.5.9: Resultados obtenidos en Ternaction para la desviación de la tensión superficial ( $\Delta\sigma$ ) con los métodos predictivos: Jacob- Firtner, Kohler y Tsao- Smith para el sistema Ternario .....	73
Tabla 4.5.10: Comparación de correlaciones para el volumen de exceso $VE$ a 288,15 K .....	74
Tabla 4.5.11: Comparación de correlaciones para el volumen de exceso $VE$ a 298,15 K .....	75
Tabla 4.5.12: Comparación de correlaciones para el volumen de exceso $VE$ a 308,15 K .....	75
Tabla 4.5.13: Comparación de correlaciones para la desviación de la tensión superficial $\Delta\sigma$ a 288,15 K .....	75

Tabla 4.5.14: Comparación de correlaciones para la desviación de la tensión superficial $\Delta\sigma$ a 298,15 K .....	76
Tabla 4.5.15: Comparación de correlaciones para la desviación de la tensión superficial $\Delta\sigma$ a 308,15 K .....	76
Tabla 4.5.16: Resumen error relativo medio (erm) obtenido en la determinación del Volumen de Exceso $VE$ para los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+octano y para el sistema ternario propanoato de etilo + heptano + octano.....	77
Tabla 4.5.17: Resumen error relativo medio (erm) obtenido en la determinación de la desviación de la tensión superficial $\Delta\sigma$ para los sistemas binarios propanoato de etilo+ heptano y propanoato de etilo+octano y para el sistema ternario propanoato de etilo + heptano + octano.....	77