

DENSIDAD, VELOCIDAD DEL SONIDO Y VISCOSIDAD DEL SISTEMA BINARIO ACETATO DE METILO + ACETATO DE BUTILO ENTRE 288,15 Y 318,15 K

DENSITY, SPEED OF SOUND AND VISCOSITY FOR THE BINARY SYSTEM METHYL ACETATE + BUTYL ACETATE BETWEEN 288.15 AND 318.15 K

Alejandra Mariano*, Rubén Tabarozzi, Salvador Canzonieri y Miguel Postigo*
Universidad Nacional del Comahue, Facultad de Ingeniería (*Investigador CONICET),
Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén - Argentina
(e-mail: amariano@uncoma.edu.ar)

Recibido: 07/07/2010 - Evaluado: 25/08/2010 - Aceptado: 15/09/2010

RESUMEN

Fueron determinadas las densidades, velocidades del sonido y viscosidades de la mezcla binaria acetato de metilo + acetato de butilo a 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 y 318,15 K y a presión atmosférica. A partir de la información experimental se calculó el volumen molar de exceso, V^E , la desviación de la velocidad del sonido, Δu , la desviación de la viscosidad, $\Delta \eta$, y el exceso de energía de activación por flujo viscoso, ΔG^{*E} , ajustando estos resultados con la ecuación polinomial de Redlich y Kister. La mezcla binaria presentó valores positivos de V^E y de ΔG^{*E} , mientras que Δu y $\Delta \eta$ resultaron negativos. Se realizó la predicción de la velocidad del sonido con los modelos propuestos por Nomoto, Van Dael y Ernst et al. Las viscosidades de la mezcla se correlacionaron con las ecuaciones de Mc Allister y Katti-Chaudrhi y se aplicaron modelos de contribución de grupos. Se puede concluir que los resultados obtenidos son aceptables.

ABSTRACT

Densities, speeds of sound and viscosities of the binary mixture methyl acetate + butyl acetate were determined at 288.15; 293.15; 298.15; 303.15; 308.15; 313.15 and 318.15 K and at atmospheric pressure. From experimental information, excess molar volume, V^E , speed of sound deviation, Δu , viscosity deviation, $\Delta \eta$ and excess energy of activation of viscous flow, ΔG^{*E} , were calculated; these results were fitted with the polynomial equation of Redlich and Kister. The binary mixture presented positive values of V^E and ΔG^{*E} , while as Δu and $\Delta \eta$ were negative. The prediction of the speed of sound by the models proposed by Nomoto, Van Dael and Ernst et al. was realized. The viscosities of the mixture were correlated with McAllister and Katti-Chaudrhi equations, and group contributions models were applied. It can be concluded, the research work's results are acceptable.

Palabras clave: densidad; viscosidad; desviación; modelos
Keywords: density; viscosity; deviation; models

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades físicas, tanto de compuestos puros como de mezclas de fluidos, ha sido y sigue siendo el centro de interés de muchas investigaciones en los campos de la Física, de la Química-Física y de la Ingeniería Química. Una de las razones más importantes de estos estudios fue y continúa siendo, la necesidad de poseer un mayor conocimiento sobre la eficacia científico-técnica, e incluso económica, de procesos de separación y purificación de compuestos. Otra razón es puramente científica, dirigida a intentar conseguir valores teóricos para las propiedades de fluidos puros y también de sus mezclas. Los resultados obtenidos sobre la precisión o exactitud con que ciertos modelos predicen el comportamiento termodinámico de las mezclas, depende fundamentalmente de las consideraciones realizadas sobre las ecuaciones de estado utilizadas, del amplio conocimiento que se tenga sobre las fuerzas intermoleculares de las sustancias que intervienen, de la dependencia de la temperatura y presión, y de la disponibilidad de datos experimentales fiables.

Si bien en la literatura se encuentra un importante número de publicaciones para sistemas con hidrocarburos normales con diversos tipos de moléculas, no ocurre lo mismo para el caso de los compuestos aromáticos. En base a ello, nuestro grupo de investigación, inició hace algunos años un estudio experimental y teórico sobre mezclas binarias y ternarias de compuestos aromáticos (benceno y tolueno) con ésteres lineales (Mariano et al., 2006-2007, Mariano et al., 2007; Postigo et al., 2008; Postigo et al., 2009). Además del interés científico que se refleja en este tipo de mezclas, son también de importancia a nivel industrial ya que se encuentran presentes en un gran número de procesos. El estudio de las mezclas ternarias formadas por hidrocarburos aromáticos y ésteres lineales y la aplicación de modelos predictivos, requiere de información experimental de mezclas binarias conformadas solo por ésteres lineales. El conocimiento de las propiedades de la mezcla de ésteres y sobre todo de sus desviaciones de la idealidad, permiten analizar y predecir como se verán afectadas las propiedades de la mezcla ternaria por la presencia de una determinada mezcla de ésteres lineales.

En particular, en este trabajo se presentan datos de densidad, ρ , velocidad del sonido, u , y viscosidad, η , de la mezcla binaria acetato de metilo + acetato de butilo en todo el rango de composición, a las temperaturas de 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 y 318,15 K y a presión atmosférica. El aporte de estos nuevos datos experimentales permite también su utilización en la comprobación, perfeccionamiento y obtención de parámetros de modelos semiempíricos y teóricos, los cuales tienen una importante aplicación en el diseño y construcción de equipos industriales.

METODOLOGÍA

Los productos químicos utilizados en este trabajo de investigación fueron acetato de metilo (> 99,0 %), provisto por Merck y acetato de butilo (> 98,0 %) suministrado por Aldrich. Ambos compuestos fueron tratados previamente a su utilización, fueron desgasificados con un equipo de ultrasonido, y posteriormente se les añadió tamiz molecular de Fluka tipo 0,3 nm, producto desecante para reducir al mínimo la presencia de humedad.

En la Tabla 1 se comparan los valores experimentales de densidad, velocidad del sonido y viscosidad de las sustancias puras a las distintas temperaturas con los datos disponibles en la literatura; en general, el grado de concordancia obtenido es bueno.

La composición de las mezclas fue determinada por pesada, utilizando una balanza electrónica ANDHR-200 de precisión $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. La incertidumbre en la composición de las mezclas se estimó en $\pm 2 \times 10^{-4}$.

Las mediciones de densidad y velocidad del sonido se realizaron con un densímetro y analizador de pulsos ultrasónicos Anton Paar modelo DSA-48. Este dispositivo incorpora una célula de medida de densidad conectada en serie con otra de medida de velocidad del sonido, todo el conjunto está rodeado por un termostato que controla la temperatura de la célula con una precisión de $\pm 0,01$ K. La incertidumbre en la estimación de la densidad es menor a $0,01 \text{ kg m}^{-3}$ y en la velocidad del sonido menor a $0,05 \text{ m s}^{-1}$.

Tabla 1: Densidad, velocidad del sonido y viscosidad de las sustancias puras a distintas temperaturas.

| Sustancia | T / (K) | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 |
|-----------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\rho / (\text{kg m}^{-3})$ | | | | | | | | |
| Acetato de metilo | Exp. | 940,52 | 933,97 | 927,36 | 920,70 | 913,97 | 907,17 | 900,32 |
| | Lit. | - | 934,2 ⁽¹⁾ | 927,3 ⁽²⁾ | 920,4 ⁽²⁾ | - | 906,4 ⁽²⁾ | - |
| Acetato de butilo | Exp. | 886,60 | 881,48 | 876,35 | 871,18 | 866,00 | 860,78 | 855,53 |
| | Lit. | 886,52 ⁽¹⁾ | 881,3 ⁽²⁾ | 876,36 ⁽¹⁾ | 871,29 ⁽¹⁾ | 865,3 ⁽³⁾ | 860,0 ⁽³⁾ | 854,8 ⁽³⁾ |
| $u / (\text{m s}^{-1})$ | | | | | | | | |
| Acetato de metilo | Exp. | 1201,7 | 1178,2 | 1154,0 | 1130,3 | 1107,0 | 1083,7 | 1060,5 |
| | Lit. | - | - | 1150,6 ⁽⁴⁾ | - | - | - | - |
| Acetato de butilo | Exp. | 1236,5 | 1215,1 | 1193,1 | 1171,7 | 1150,9 | 1130,1 | 1109,8 |
| | Lit. | - | - | 1201 ⁽³⁾ | 1178 ⁽³⁾ | 1157 ⁽³⁾ | 1136 ⁽³⁾ | 1113 ⁽³⁾ |
| $\eta / (\text{mPa s})$ | | | | | | | | |
| Acetato de metilo | Exp. | 0,403 | 0,382 | 0,363 | 0,345 | 0,328 | 0,313 | 0,298 |
| | Lit. | 0,4034 ⁽⁵⁾ | 0,385 ⁽¹⁾ | 0,364 ⁽¹⁾ | 0,3432 ⁽⁵⁾ | 0,3261 ⁽⁵⁾ | 0,3105 ⁽⁵⁾ | 0,2936 ⁽⁵⁾ |
| Acetato de butilo | Exp. | 0,776 | 0,724 | 0,677 | 0,635 | 0,596 | 0,561 | 0,526 |
| | Lit. | 0,770 ⁽¹⁾ | 0,7375 ⁽¹⁾ | 0,691 ⁽¹⁾ | 0,634 ⁽³⁾ | 0,594 ⁽³⁾ | 0,557 ⁽³⁾ | 0,524 ⁽³⁾ |

⁽¹⁾Riddick y Bunger (1970). ⁽²⁾TRC Tables (1966). ⁽³⁾Aminabhavi et al. (1993). ⁽⁴⁾George y Sastry (2003). ⁽⁵⁾Viswanath y Natarajan (1989).

Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro de bola marca Haake modelo Microvisco 2, automáticamente termostatzado, con una precisión de $\pm 0,01$ K. La incertidumbre en la determinación de las viscosidades resultó inferior a $\pm 0,005$ mPa s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se presentan los valores experimentales de densidad, velocidad del sonido y viscosidad de la mezcla binaria a las distintas temperaturas. A partir de los datos experimentales, se calcularon el volumen molar de exceso, V^E , la desviación de la velocidad del sonido, Δu , la desviación de la viscosidad, $\Delta \eta$, y la energía de exceso de activación por flujo viscoso, ΔG^{*E} , definidos mediante las ecuaciones (1) a (4).

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (1)$$

donde x_i , M_i y ρ_i representan la fracción molar, la masa molar y la densidad del componente i , respectivamente, y ρ es la densidad de la mezcla. La incertidumbre estimada para V^E es $\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$\Delta u = u - \sum_{i=1}^n x_i u_i \quad (2)$$

siendo u la velocidad del sonido de la mezcla y u_i la velocidad del sonido del componente i puro. La incertidumbre en Δu se estima en $\pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$.

$$\Delta \eta = \eta - \sum_{i=1}^n x_i \eta_i \quad (3)$$

donde η es la viscosidad de la mezcla y η_i la viscosidad del componente i puro. La incertidumbre estimada para $\Delta \eta$ es $\pm 0,005$ mPa s.

Tabla 2: Densidad, ρ , velocidad del sonido, u , y viscosidad, η , de la mezcla binaria x_1 acetato de metilo + x_2 acetato de butilo.

| T / (K) | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 |
|---------|--------|--------|--------|-----------------------------|--------|--------|--------|
| x_1 | | | | | | | |
| | | | | $\rho / (\text{kg m}^{-3})$ | | | |
| 0,0897 | 889,38 | 884,18 | 878,95 | 873,71 | 868,43 | 863,12 | 857,80 |
| 0,1816 | 892,51 | 887,21 | 881,89 | 876,54 | 871,16 | 865,75 | 860,31 |
| 0,2906 | 896,49 | 891,09 | 885,65 | 880,19 | 874,69 | 869,15 | 863,57 |
| 0,3879 | 900,45 | 894,92 | 889,38 | 883,79 | 878,17 | 872,53 | 866,83 |
| 0,4866 | 905,05 | 899,41 | 893,74 | 888,02 | 882,26 | 876,47 | 870,63 |
| 0,5856 | 910,10 | 904,32 | 898,50 | 892,64 | 886,75 | 880,80 | 874,82 |
| 0,6854 | 915,94 | 910,00 | 904,04 | 898,01 | 891,94 | 885,84 | 879,67 |
| 0,7967 | 923,41 | 917,27 | 911,10 | 904,88 | 898,61 | 892,29 | 885,92 |
| 0,9078 | 932,06 | 925,74 | 919,34 | 912,90 | 906,44 | 899,84 | 893,21 |
| x_1 | | | | $u / (\text{m s}^{-1})$ | | | |
| 0,0897 | 1233,0 | 1211,6 | 1189,6 | 1168,2 | 1147,2 | 1126,2 | 1105,7 |
| 0,1816 | 1229,2 | 1207,7 | 1185,5 | 1163,9 | 1142,8 | 1121,8 | 1101,0 |
| 0,2906 | 1225,0 | 1203,3 | 1180,9 | 1159,0 | 1137,6 | 1116,4 | 1095,5 |
| 0,3879 | 1221,1 | 1199,2 | 1176,6 | 1154,6 | 1133,1 | 1111,6 | 1090,3 |
| 0,4866 | 1217,2 | 1195,1 | 1172,3 | 1150,0 | 1128,3 | 1106,7 | 1084,9 |
| 0,5856 | 1213,4 | 1191,0 | 1167,9 | 1145,4 | 1123,4 | 1101,5 | 1079,8 |
| 0,6854 | 1209,8 | 1187,2 | 1164,0 | 1141,0 | 1119,0 | 1096,8 | 1074,6 |
| 0,7967 | 1206,2 | 1183,3 | 1159,8 | 1136,7 | 1114,2 | 1091,6 | 1069,2 |
| 0,9078 | 1203,4 | 1180,1 | 1156,4 | 1133,0 | 1110,0 | 1087,0 | 1064,2 |
| x_1 | | | | $\eta / (\text{mPa s})$ | | | |
| 0,0614 | 0,750 | 0,701 | 0,657 | 0,616 | 0,579 | 0,544 | 0,511 |
| 0,1656 | 0,709 | 0,663 | 0,621 | 0,584 | 0,549 | 0,516 | 0,487 |
| 0,2833 | 0,663 | 0,621 | 0,583 | 0,545 | 0,515 | 0,486 | 0,458 |
| 0,3749 | 0,629 | 0,590 | 0,553 | 0,521 | 0,490 | 0,463 | 0,437 |
| 0,4345 | 0,605 | 0,569 | 0,533 | 0,502 | 0,473 | 0,447 | 0,423 |
| 0,4868 | 0,586 | 0,550 | 0,516 | 0,487 | 0,459 | 0,434 | 0,411 |
| 0,5266 | 0,570 | 0,536 | 0,503 | 0,474 | 0,448 | 0,423 | 0,401 |
| 0,5861 | 0,548 | 0,515 | 0,485 | 0,457 | 0,431 | 0,409 | 0,387 |
| 0,6946 | 0,508 | 0,479 | 0,451 | 0,426 | 0,403 | 0,382 | 0,362 |
| 0,7810 | 0,478 | 0,451 | 0,426 | 0,402 | 0,381 | 0,363 | 0,344 |
| 0,8992 | 0,437 | 0,414 | 0,391 | 0,370 | 0,351 | 0,335 | 0,319 |

$$\Delta G^{*E} = RT \left(\ln(\eta V) - \sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_i V_i) \right) \tag{4}$$

siendo R la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, V el volumen molar de la mezcla y V_i es el volumen molar del componente i puro.

Las magnitudes derivadas fueron ajustadas a la ecuación polinomial de Redlich y Kister (1948):

$$Q^E = x_i(1 - x_i) \sum_{k=0}^D a_k (2x_i - 1)^k \tag{5}$$

donde Q^E representa V^E , Δu , $\Delta \eta$ o ΔG^{*E} . Los coeficientes de ajuste, a_k , obtenidos por mínimos cuadrados se dan en la Tabla 3, junto con la desviación estándar, σ , calculada por la ecuación 6.

Tabla 3: Coeficientes de ajuste de la ecuación de Redlich y Kister, a_k , y desviación estándar, σ para las distintas magnitudes y a todas las temperaturas.

| | T / (K) | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 |
|---------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $V^E 10^6 /$ ($m^3 mol^{-1}$) | a_0 | 0,545 | 0,562 | 0,577 | 0,597 | 0,618 | 0,629 | 0,648 |
| | a_1 | 0,164 | 0,166 | 0,158 | 0,167 | 0,153 | 0,156 | 0,162 |
| | a_2 | -0,022 | -0,025 | -0,005 | -0,021 | -0,032 | -0,012 | -0,024 |
| | σ | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| $\Delta u /$ ($m s^{-1}$) | a_0 | -9,7 | -8,5 | -7,6 | -6,8 | -5,5 | -4,0 | -3,5 |
| | a_1 | -8,1 | -8,8 | -8,5 | -9,3 | -8,3 | -8,4 | -8,2 |
| | a_2 | -3,4 | -3,1 | -0,8 | -0,1 | -0,3 | -1,1 | 0,4 |
| | σ | 0,05 | 0,05 | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,07 | 0,06 |
| $\Delta \eta /$ ($mPa s$) | a_0 | -0,037 | -0,031 | -0,032 | -0,028 | -0,027 | -0,026 | -0,020 |
| | a_1 | -0,015 | -0,015 | -0,008 | -0,015 | -0,013 | -0,007 | -0,011 |
| | a_2 | -0,009 | -0,002 | - | - | - | - | - |
| | a_3 | 0,031 | 0,025 | - | - | - | - | - |
| | σ | 0,0002 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0002 | 0,0004 | 0,0003 |
| $\Delta G^{*E} /$ ($J mol^{-1}$) | a_0 | 672,8 | 676,3 | 649,0 | 649,5 | 636,7 | 621,2 | 634,1 |
| | a_1 | 95,5 | 83,6 | 71,7 | 30,8 | 29,6 | 50,0 | 30,3 |
| | σ | 1,9 | 1,9 | 1,7 | 2,2 | 1,2 | 2,3 | 1,8 |

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (V_{(exp)_i}^E - V_{(calc)_i}^E)^2}{n - p} \right]^{1/2} \quad (6)$$

siendo n el número de datos experimentales y p el número de coeficientes de la ecuación. Los subíndices "exp" y "calc" se refieren a los valores experimentales y calculados, respectivamente.

La Figura 1 muestra los valores experimentales de V^E y Δu , junto con los valores obtenidos con la ecuación de ajuste de Redlich y Kister (1948); en función de la fracción molar del componente 1 (acetato de metilo). Los valores de volumen de exceso resultaron positivos para todo el rango de composiciones, en tanto que la desviación de la velocidad del sonido presentó valores negativos para casi todo el rango de composiciones, observándose algunos valores positivos para bajas concentraciones del componente 1. La temperatura produce un efecto significativo sobre los valores del V^E , los cuales aumentan con la temperatura; mientras que Δu se hace menos negativa.

En la Figura 2 se representan los valores experimentales de la desviación de la viscosidad y la energía de exceso de activación por flujo viscoso, junto con los valores obtenidos con la ecuación de ajuste de Redlich y Kister, (1948); en función de la fracción molar del componente 1. Los valores de $\Delta \eta$ resultaron negativos y poco significativos para todas las temperaturas estudiadas, ya que sus valores son cercanos al error experimental.

ΔG^{*E} resultó positiva para todo el rango de composición, mostrando una disminución poco significativa al aumentar la temperatura.

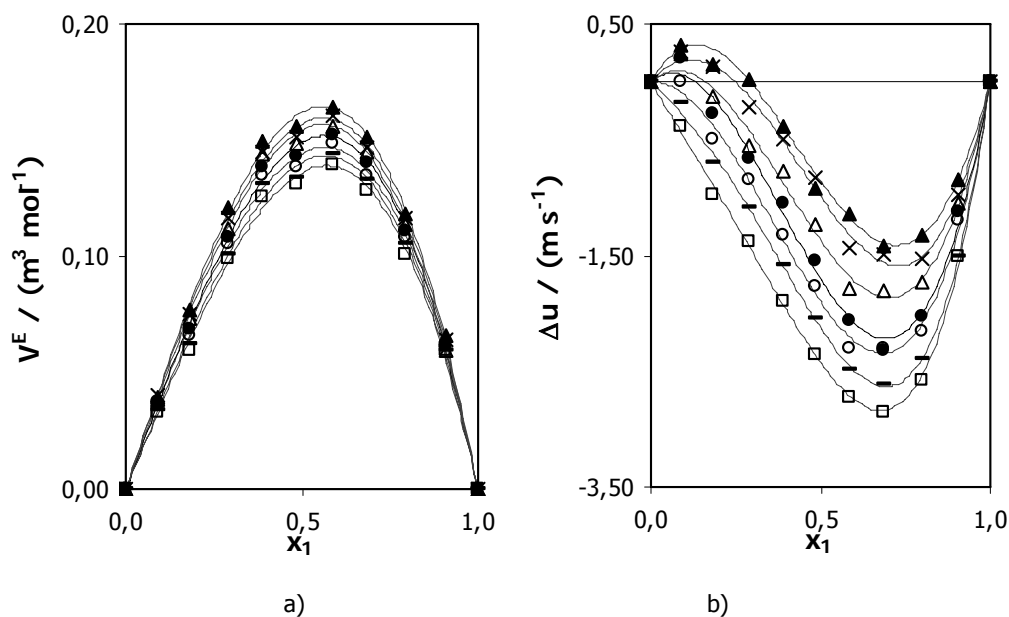


Fig. 1: a) V^E y b) Δu en función de x_1 a: \square 288,15 K; $-$ 293,15 K; \circ 298,15 K; \bullet 303,15 K; Δ 308,15 K; \times 313,15 K; \blacktriangle 318,15 K y ($-$) ajuste con la ecuación polinomial de Redlich y Kister (1948).

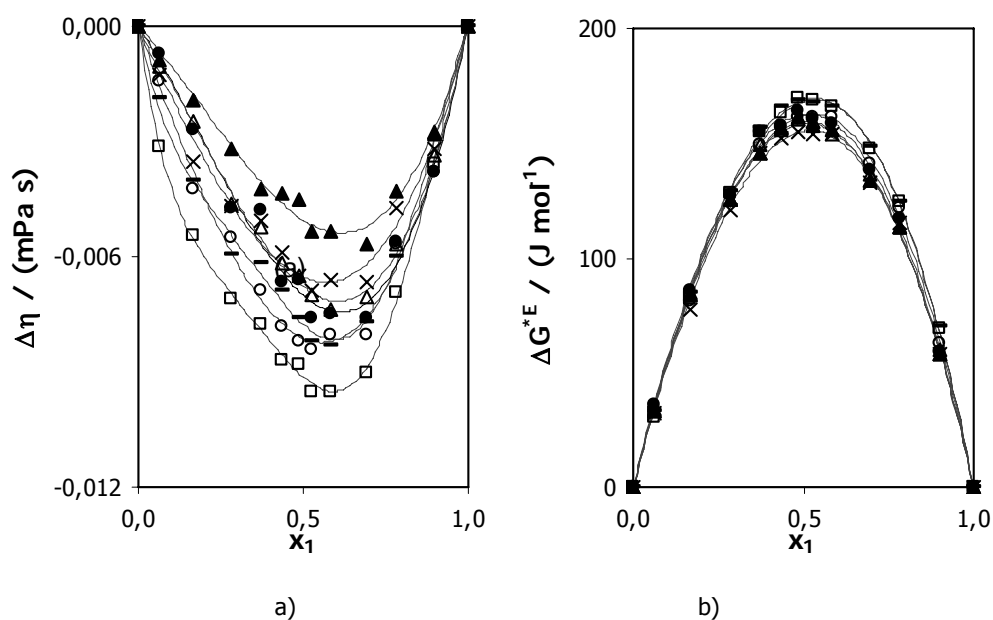


Fig. 2: a) $\Delta \eta$ y b) ΔG^{*E} en función de x_1 a: \square 288,15 K; $-$ 293,15 K; \circ 298,15 K; \bullet 303,15 K; Δ 308,15 K; \times 313,15 K; \blacktriangle 318,15 K y ($-$) ajuste con la ecuación polinomial de Redlich y Kister, 1948.

MODELOS

Velocidad del sonido

Se realizó la predicción de las velocidades del sonido de la mezcla binaria, utilizando información experimental de los componentes puros, con los siguientes modelos predictivos:

Nomoto (1953; 1958):

$$u = [(x_1R_1 + x_2R_2)/(x_1V_1 + x_2V_2)]^3 \tag{7}$$

donde V_1 , V_2 , R_1 y R_2 representan los volúmenes molares y las velocidades de sonido molares de los componentes 1 y 2. La velocidad del sonido molar del componente i se define como: $R_i = (M_i/\rho_i) u^{1/3}$.

Van Dael (1975):

$$u^{-2} = x_1/(u_1^2M_1) + x_2/(u_2^2M_2)(x_1M_1 + x_2M_2) \tag{8}$$

donde u_1 , u_2 , M_1 y M_2 representan las velocidades del sonido y las masas molares del componente 1 y 2.

Ernst et al. (1979):

$$u = u_1u_2/(\varphi_1u_1 + \varphi_2u_2) \tag{9}$$

siendo φ_1 y φ_2 las fracciones en volumen de los componentes 1 y 2, definidas como: $\varphi_1 = x_1V_1/(x_1V_1 + x_2V_2)$ y $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$.

El error relativo de los modelos de predicción se calcula con:

$$E_r \% = \sum_{i=1}^n [(|Q_{exp} - Q_{calc}|/Q_{exp})/n]100 \tag{10}$$

donde Q representa la velocidad del sonido y n el número de datos. En la Tabla 4 se muestra el error relativo promedio porcentual para cada modelo y para cada una de las temperaturas estudiadas.

En la Figura 3 a) se graficó la velocidad del sonido obtenida con los modelos que presentan menor desviación, juntamente con los valores experimentales a 298,15 K para su comparación. En la Figura 3 b) se representó la diferencia entre el valor experimental de la velocidad de sonido y el calculado para los modelos que dan la mejor aproximación a los resultados experimentales. Los modelos de Nomoto (1953; 1958) y Ernst et al. (1979) presentan una diferencia similar en valor absoluto y significativamente menor que el modelo de Van Dael (1975).

Tabla 4: Error relativo promedio porcentual ($E_r\%$), para la predicción de la velocidad del sonido.

| Modelo | T / (K) | | | | | | |
|---------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 |
| Nomoto (1953; 1958) | 0,33 | 0,33 | 0,34 | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,37 |
| Van Dael (1975) | 1,56 | 1,58 | 1,62 | 1,65 | 1,69 | 1,73 | 1,77 |
| Ernst et al. (1979) | 0,33 | 0,34 | 0,33 | 0,33 | 0,34 | 0,34 | 0,35 |

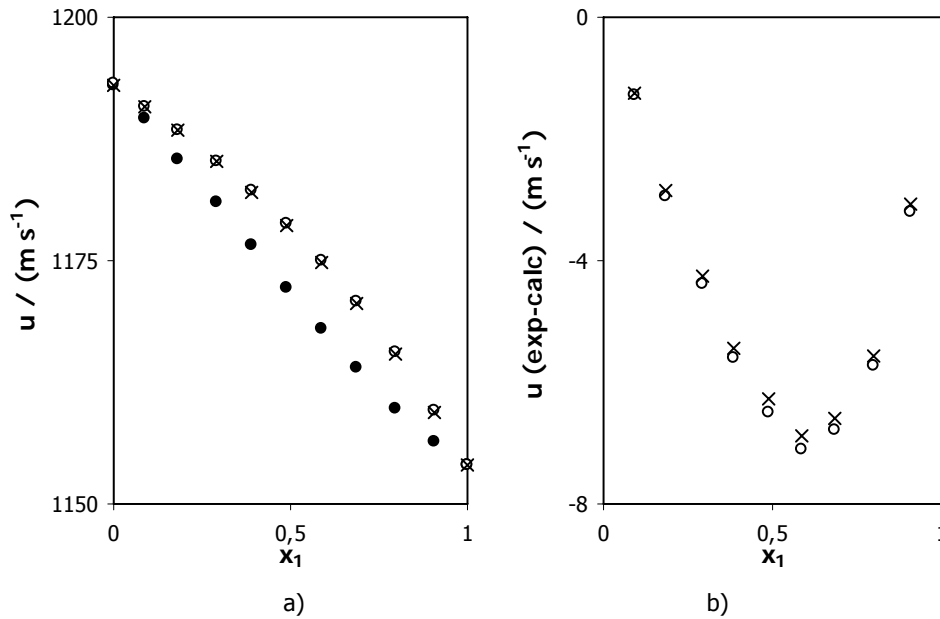


Fig. 3: Velocidad del sonido a 298,15 K. a) ● Valores experimentales y predicción con los modelos de ○ Nomoto y x Ernst. b) Diferencia entre valores experimentales y modelos de predicción ○ Nomoto y x Ernst.

Viscosidad

Se aplicaron algunas expresiones disponibles en la literatura que permiten relacionar las viscosidades de la mezcla binaria con las viscosidades de los componentes puros:

McAllister (1960):

$$\ln(vM) = x_1^3 \ln(v_1M_1) + x_2^3 \ln(v_2M_2) + 3x_1^2x_2 \ln(v_{12}M_{12}) + 3x_1x_2^2 \ln(v_{21}M_{21}) \tag{11}$$

donde v_i es la viscosidad cinemática del componente i , M_i es la masa molar del componente i , $M_{ij} = (2M_i + M_j)/3$, M es la masa molar promedio ($M = x_1M_1 + x_2M_2$), v_{12} y v_{21} son los parámetros ajustables.

Katti y Chaudhri (1964):

$$\ln(vM) = x_1 \ln(v_1M_1) + x_2 \ln(v_2M_2) + x_1x_2C \tag{12}$$

donde $C = W_{\text{visc}}/RT$, siendo W_{visc} un parámetro de interacción.

Los valores de los parámetros de las ecuaciones 11 y 12, obtenidos por ajuste de la viscosidad para las mezclas binarias se dan en la Tabla 5, junto con la desviación estándar calculada con la ecuación 6. Ambas ecuaciones permiten realizar un buen ajuste de los datos experimentales.

Se aplicaron los modelos de contribución de grupos propuestos por Wu (1986) y Cao et al. (1993) para la predicción de las viscosidades de mezclas. El modelo de Wu (1986), utiliza la ecuación para viscosidad propuesta por Eyring y Hirschfelder (1937), para predecir la viscosidad de una mezcla líquida, y propone dos valores para el coeficiente empírico del modelo (A). Esos valores son 1,0 y 2,45. El modelo propuesto por Cao et

al. (1993) es un modelo de contribución de grupos para la predicción de la viscosidad y de los coeficientes de actividad de mezclas líquidas. El modelo es puramente predictivo y combina el modelo termodinámico de viscosidad UNIMOD (Cao et al., 1992) con el concepto de contribución de grupos UNIFAC (Fredenslund et al., 1975). Los parámetros de interacción de grupos se determinan a través de datos de viscosidad, de coeficientes de actividad, o de ambos. Se utilizan directamente los parámetros de interacción de grupos del UNIFAC-ELV, obtenidos del trabajo de Hansen et al. (1991).

Los errores relativos de la predicción, calculados a partir de la ecuación 10, se dan en la Tabla 6. En la Figura 4a) se graficó la viscosidad obtenida con los modelos de contribución de grupos, junto con los valores experimentales a 298,15 K para su comparación. En la Figura 4b) se representó la diferencia entre el valor experimental de la viscosidad y el calculado con los diferentes modelos. En la aplicación del modelo de Wu (1986), al tomar el factor empírico (A) el valor de 2,45 los errores son algo menores. Para todas las temperaturas, el modelo propuesto por Cao et al. (1993) es el que presentó marcadamente el menor error.

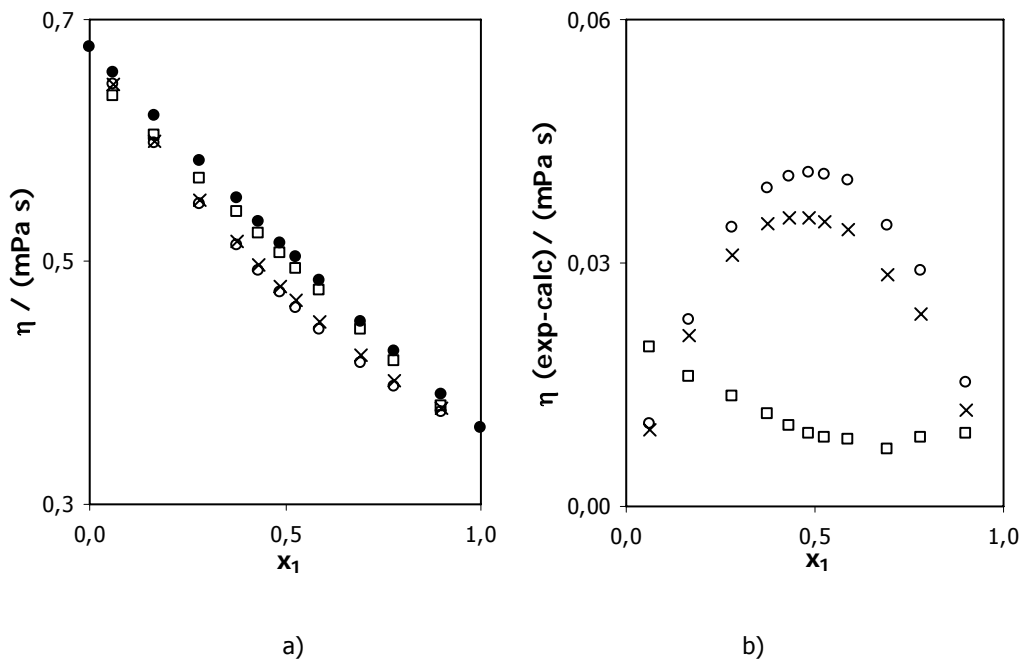


Fig. 4: Viscosidad a 298,15 K. a) ● Valores experimentales y predicción con los modelos de ○ Wu (A=1), x Wu (A=2,45) y □ Cao. b) Diferencia entre valores experimentales y los obtenidos con los modelos de contribución de grupos.

Tabla 5: Parámetros de ajuste y desviación estándar para las ecuaciones de ajuste para viscosidad.

| | T / (K) | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 |
|-------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| McAllister (1960) | v_{12} | 0,591 | 0,559 | 0,528 | 0,499 | 0,475 | 0,454 | 0,432 |
| | v_{21} | 0,732 | 0,691 | 0,652 | 0,620 | 0,587 | 0,555 | 0,529 |
| | σ / (mPa s) | 0,0004 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0002 | 0,0003 | 0,0002 |
| Katti y Chaudhri (1964) | C | 0,280 | 0,277 | 0,262 | 0,258 | 0,248 | 0,238 | 0,240 |
| | σ / (mPa s) | 0,0013 | 0,0011 | 0,0008 | 0,0005 | 0,0003 | 0,0006 | 0,0003 |

Tabla 6: Error relativo promedio porcentual ($E_r\%$), para la predicción de la viscosidad por los modelos de contribución de grupos.

| Modelo | | T / (K) | | | | | | |
|-------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 288,15 | 293,15 | 298,15 | 303,15 | 308,15 | 313,15 | 318,15 |
| Wu (1986) | A =1 | 6,8 | 6,6 | 6,2 | 6,1 | 5,8 | 5,5 | 5,4 |
| Wu (1986) | A =2,45 | 5,8 | 5,6 | 5,4 | 5,2 | 5,0 | 4,8 | 4,4 |
| Cao et al. (1993) | | 2,7 | 2,8 | 2,2 | 2,7 | 2,6 | 2,5 | 2,7 |

CONCLUSIONES

Los valores de V^E resultaron positivos para todo el rango de composiciones y para todas las temperaturas, en tanto que Δu y $\Delta \eta$ presentaron valores negativos, observando algunos valores positivos de Δu a bajas concentraciones de acetato de metilo. Este comportamiento es característico de los sistemas que no presentan fuertes interacciones específicas. Los valores de volumen de exceso aumentan con la temperatura, mientras que Δu y $\Delta \eta$ resultaron menos negativos. La variación de ΔG^{*E} con la temperatura es poco significativa y no puede señalarse una tendencia determinada.

La predicción de las velocidades del sonido de la mezcla produjo resultados aceptables y muy similares con los modelos de Nomoto y Ernst y col.; mientras que con el modelo de Van Dael se obtuvieron desviaciones muy grandes entre los valores experimentales y los calculados.

La viscosidad del sistema binario se ajustó a las expresiones de McAllister y Katti y Chaudhri, obteniendo mejores resultados con la primera de ellas para todas las temperaturas, como puede analizarse a través de la desviación estándar informada en la Tabla 5.

A la vista de los resultados obtenidos en la predicción de la viscosidad de mezcla con los modelos de contribución de grupos, se puede concluir que éstos son aceptables. La predicción realizada con el modelo propuesto por Cao et al. Presentó errores significativamente menores para todas las temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el aporte financiero de la Universidad Nacional del Comahue y CONICET, ambos de Argentina, en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

Aminabhavi, T.M.; Phayde, H.T.S.; Khinnavar, R.S.; Bindu, G. (1993); *Densities, refractive indices, speeds of sound, and viscosities of diethylene glycol dimethyl ether + butyl acetate at 298.15, 303.15, 308.15, 313.15, and 318.15 K*, J. Chem. Eng. Data: 38, 542-545.

Cao, W.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P. (1992); *Statistical thermodynamic model for viscosity of pure liquids and liquid mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res.: 31, 2603-2619.

Cao, W.; Knudsen, K.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P. (1993); *Group-contribution viscosity predictions of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters*, Ind. Eng. Chem. Res.: 32, 2088-2092.

Ernst, S.; Glinski, J.; Jezowska-Trzebiatowska, B. (1979); *Dependence of the Ultrasound Velocity on Association of Liquids*, Acta Phys. Polon.: A55, 501-516.

- Eyring, H.; Hirschfelder, J. (1937); *The theory of the liquid state*, J. Phys. Chem.: 41, 249-257.
- Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M. (1975); *Group contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures*, AIChE Journal: 21, 1086-1099.
- George, J.; Sastry, N.V. (2003); *Densities, excess molar volumes, viscosities, speeds of sound, excess isentropic compressibilities, and relative permittivities for $C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_nOH$ ($m = 1$ or 2 or 4 and $n = 1$) + benzene, + toluene, + (*o*-, *m*-, and *p*-) xylenes, + ethylbenzene, and + cyclohexane*, J. Chem. Eng. Data: 48, 977-989.
- Hansen, H.K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.; Gmehling, J. (1991); *Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension*, Ind. Eng. Chem. Res.: 30, 2352-2355.
- Katti, P.K.; Chaudhri, M.M. (1964); *Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and *m*-cresol*, J. Chem. Eng. Data: 9, 442-443.
- Mariano, A.; Canzonieri, S.; Camacho, A.; Postigo, M. (2006-2007); *Densidad, viscosidad y velocidad del sonido del sistema binario benceno + acetato de butilo a varias temperaturas*. Innovación: 18 y 19(1-2), 25-33.
- Mariano, A.; Postigo, M.; González-Salgado, D.; Román, L. (2007); *Densities, speeds of sound, and refractive indices of the ternary mixtures (toluene + methyl acetate + butyl acetate) and (toluene + methyl acetate + methyl heptanoate) at 298.15 K*, J. Chem. Thermodyn.: 39(2), 218-224.
- McAllister, R.A. (1960); *The viscosities of liquid mixtures*. AIChE Journal: 6, 427-431.
- Nomoto, O.J. (1953); *Molecular sound and molecular compressibility of liquid mixtures*, Chem. Phys.: 21, 950-951.
- Nomoto, O.J. (1958); *Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures*, J. Phys. Soc. Jpn.: 13, 1528-1532.
- Postigo, M.; Canzonieri, S.; Mariano, A. (2008); *Refractive and volumetric properties for binary liquid mixtures containing toluene and linear esters at 298.15 K*, J. Molec. Liq.: 143, 115-118.
- Postigo, M.A.; Mariano, A.B.; Jara, A.F.; Zurakoski, N. (2009); *Isobaric vapor-liquid equilibria for binary systems - benzene + methyl ethanoate, benzene + butyl ethanoate and benzene + methyl heptanoate at 101.31 kPa*, J. Chem. Eng. Data: 54, 1575-1579.
- Redlich, O.; Kister, A.T. (1948); *Thermodynamics of non electrolyte solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions*, Ind. Eng. Chem.: 40, 345-348.
- Riddick, J. A.; Bunger, W.B. (1970); *Organic Solvents. Techniques of Chemistry*, 3^o Ed. Wiley-Interscience, New York.
- TRC – Thermodynamic Tables Non Hydrocarbons (1966); Thermodynamic Research Center, Texas A&M University: College Station, TX.
- Van Dael, W. (1975); in *Thermodynamic Properties and Velocity of Sound*, Butterworths, London.
- Viswanath, D.S.; Natarajan G. (1989); *Data book on the viscosity of liquids*. Hemisphere Publishing Corporation.
- Wu, D.T. (1986); *Prediction of viscosities of liquid mixtures by a group contribution method*, Fluid Phase Equilibria: 30, 149-156.

