

Estudio de mezclas de disolventes orgánicos y triglicéridos de aceite de linaza o los ácidos grasos libres. I.- Volumen molar, refracción molar y viscosidad dinámica.

Por C. Mantell Serrano^{*}, M.^a J. Muñoz Cueto, M. Galán Vallejo y M. Rodríguez Rodríguez.

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Cádiz Apdo. 40. Puerto Real. 11510 - Cádiz. España.

RESUMEN

Estudio de mezclas de disolventes orgánicos y triglicéridos de aceite de linaza o los ácidos grasos libres. I.- Volumen molar, refracción molar y viscosidad dinámica.

Se han realizado medidas del volumen molar, índice de refracción y viscosidad dinámica en el intervalo de temperatura de 278 K a 313 K cada 5 K, a mezclas de ácidos grasos o triglicéridos con tricloroetileno, tetracloroetileno y hexano.

Las mezclas de ácidos grasos con tricloroetileno y tetracloroetileno, presentan unos altos coeficientes de correlación para los valores del volumen molar frente a la fracción molar, mientras que las mezclas con hexano, a fracciones molares bajas, manifiestan una pequeña contracción del volumen molar. Las mezclas de triglicéridos presentan importantes desviaciones con respecto a la idealidad del volumen molar.

Los ajustes obtenidos para los valores del volumen molar frente a la temperatura son aceptables, determinándose los valores del coeficiente de dilatación volumétrica a presión constante de las mezclas estudiadas. Igualmente se ha estudiado el ajuste de los resultados experimentales de viscosidad a dos ecuaciones de predicción: una del tipo aditiva y otra del tipo parabólico.

PALABRAS-CLAVE: Mezcla de ácidos grasos — Mezcla de triglicéridos — Refracción molar — Viscosidad dinámica — Volumen molar.

SUMMARY

A study of mixtures of organic solvents and triglycerides of linseed oil or the free fatty acids. I.- Molar volume, molar refraction and dynamic viscosity.

Measurements of molar volume, refraction index and dynamic viscosity in mixtures of fatty acids or triglycerides and trichloroethylene, tetrachloroethylene and hexane were realized. Temperature range studied was 278-313 K each 5 K.

The relationship between molar volume and molar fraction show high correlation coefficient in fatty acids with trichloroethylene and tetrachloroethylene mixtures. On the other hand, hexane mixtures show little contractions of molar volume at low molar fractions. Triglyceride mixtures present important deviations with regard to the ideality of the molar volume.

The adjusts obtained for the molar volume values versus temperature are acceptable, calculating the coefficients of thermal expansion of the studied mixtures. Equally, the adjust of the experimental results of viscosity for two prediction equations are studied: one of additive type and the other of parabolic type.

KEY-WORDS: Dynamic viscosity — Fatty acids mixture — Molar refraction — Molar volumen — Triglycerides mixture.

1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de los valores de volumen específico y de viscosidad, resulta de gran utilidad con vistas al diseño de equipos de procesos dada la influencia de estos pará-

metros en los problemas de transmisión de calor y flujo de fluidos. Igualmente, el conocimiento de los valores de índice de refracción, es de gran interés en estudios estructurales. La idealidad que presentan estos parámetros en las mezclas con respecto a la fracción molar, nos da la posibilidad de obtener ecuaciones de predicción de los mismos, de gran utilidad en los problemas ingenieriles. Análogamente, las desviaciones que aparezcan con respecto a dicha idealidad nos aportarán datos de gran interés en el esclarecimiento de las estructuras de las mezclas líquidas de productos orgánicos.

El interés que presentan los triglicéridos de linaza o sus ácidos grasos libres está en que el ácido linolénico, con tres insaturaciones, aparece en un alto porcentaje en el aceite de linaza y resulta de gran interés industrial en la fabricación de pinturas debido a sus propiedades secantes.

En el presente trabajo se realiza un estudio de la bondad de los parámetros obtenidos para el volumen molar, la refracción molar y la viscosidad de mezclas de triglicéridos obtenidos por neutralización del aceite de linaza, o de los ácidos grasos obtenidos por hidrólisis y destilación de dicho aceite con disolventes orgánicos, realizando un estudio comparativo de las distintas mezclas y aportando ideas sobre la estructura espacial en que se disponen las moléculas del soluto en el seno del disolvente.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Productos empleados

- Mezcla de ácidos grasos obtenidos de aceite de linaza por un método de hidrólisis y destilación, suministrados por la misma firma y con el mismo porcentaje. Su peso molecular medio calculado es de 278 gr/mol y sus valores de índice de acidez, de saponificación y de iodo son 200, 201 y 181 respectivamente.
- Mezcla de triglicéridos, obtenidos de aceite de linaza por neutralización, suministrados por la firma *Caillá & Parés* cuya cromatografía gaseosa presentaba la composición de ácidos grasos de 6% de ácido palmítico, 4% de ácido esteárico, 18% de ácido oleico, 17% de ácido linoleico y 54 % de ácido linolénico. Su peso molecular medio calculado es de 871 gr/mol y

sus valores de índice de acidez, de saponificación y de iodo son 0,8, 191 y 182 respectivamente.

- c.- Tricloroetileno suministrado por la firma *Merck*, con una pureza determinada por cromatografía gaseosa del 99.5% y un peso molecular medio de 131.4 gr/mol.
- d.- Tetracloroetileno suministrado por la firma *Merck*, con una pureza determinada por cromatografía gaseosa del 99% y un peso molecular medio de 165.8 gr/mol.
- e.- Hexano suministrado por la firma *Merck*, con una pureza determinada por cromatografía gaseosa del 98.7% y un peso molecular medio de 86.2 gr/mol.

2.2. Aparatos

- a.- Baño termostático que opera en el intervalo de estudio con una precisión de ± 0.1 K.

- b.- Refractómetro termostatable tipo *Abbe* de la firma *Atago*, cuyo rango de escala es de 1.3000 a 1.7100.
- c.- Picnómetros de 10 cm³ con un solo brazo y con tapón esmerilado calibrados con agua destilada para cada una de las temperaturas estudiadas.
- d.- Viscosímetro rotatorio de cilindros coaxiales modelo *RV-12* de la marca *Haake*.
- e.- Viscosímetro de caída de bola tipo *Höepler* de la firma *Haake*, modelo B/BH con camisa de termostatización.

2.3. Resultados experimentales

Aparecen en las tablas I, II, III, IV, V y VI para cada fracción molar y temperatura los valores de volumen específico (en cm³/gr), índice de refracción y, tras comprobar el carácter newtoniano de los fluidos con el viscosímetro rotatorio, los valores de viscosidad (en mPa · s).

Tabla I
Mezclas de triglicéridos de linaza y tricloroetileno

f. m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0.00	–	–	1.4835	1.4820	1.4785	1.4770	1.4725	1.4695
	0.6726	0.6761	0.6799	0.6832	0.6868	0.6906	0.6928	0.6957
	0.733	0.681	0.653	0.621	0.594	0.568	0.550	0.536
0.10	–	–	1.4835	1.4805	1.4780	1.4755	1.4735	1.4705
	0.7099	0.7136	0.7171	0.7212	0.7252	0.7292	0.7332	0.7373
	1.349	1.282	1.185	1.110	1.057	1.007	0.965	0.901
0.20	–	–	1.4835	1.4810	1.4790	1.4765	1.4740	1.4720
	0.7495	0.7529	0.7566	0.7607	0.7646	0.7682	0.7722	0.7762
	2.482	2.221	2.106	1.940	1.795	1.666	1.568	1.427
0.30	–	–	1.4845	1.4825	1.4805	1.4775	1.4755	1.4735
	0.7895	0.7939	0.7969	0.8008	0.8048	0.8088	0.8128	0.8169
	3.235	3.015	2.777	2.559	2.359	2.185	2.023	1.902
0.40	–	–	1.4845	1.4825	1.4805	1.4775	1.4760	1.4740
	0.8285	0.8325	0.8359	0.8398	0.8438	0.8476	0.8516	0.8555
	5.307	4.775	4.274	3.890	3.560	3.264	2.978	2.776
0.50	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4785	1.4765	1.4745
	0.8678	0.8712	0.8742	0.8781	0.8822	0.8860	0.8899	0.8939
	8.280	7.291	6.497	5.821	5.216	4.731	4.305	3.971
0.60	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4785	1.4770	1.4750
	0.9070	0.9104	0.9145	0.9187	0.9225	0.9264	0.9301	0.9342
	13.011	11.452	9.996	8.792	7.781	6.933	6.266	5.642
0.70	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4790	1.4770	1.4755
	0.9458	0.9500	0.9542	0.9580	0.9619	0.9664	0.9700	0.9739
	21.252	17.891	14.999	13.495	11.681	10.327	9.103	8.144
0.80	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4790	1.4770	1.4755
	0.9844	0.9890	0.9931	0.9969	1.0010	1.0050	1.0084	1.0126
	33.445	27.725	23.078	19.741	16.744	14.658	12.871	11.300
0.90	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4790	1.4770	1.4755
	1.0258	1.0298	1.0334	1.0374	1.0414	1.0453	1.0493	1.0532
	55.835	45.198	36.958	30.913	25.763	21.957	18.819	16.533
1.00	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4790	1.4770	1.4760
	1.0633	1.0686	1.0719	1.0760	1.0800	1.0839	1.0888	1.0920
	100.100	78.414	61.225	49.214	40.394	33.882	28.389	24.109

f.m.: fracción molar de la mezcla de triglicéridos de linaza.

Valores de: – Volumen específico (cm³/gr). – Índice de refracción. – Viscosidad (mPa.s)

TABLA II
Mezclas de triglicéridos de linaza y tetracloroetileno

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0.00	–	–	1.5090	1.5060	1.5035	1.5010	1.4980	1.4965
	0.6069	0.6104	0.6133	0.6163	0.6193	0.6219	0.6256	0.6280
	1.142	1.099	1.027	0.983	0.926	0.893	0.863	0.814
0.10	–	–	1.5060	1.5035	1.5015	1.4985	1.4965	1.4940
	0.6523	0.6550	0.6585	0.6618	0.6646	0.6683	0.6717	0.6748
	2.008	1.869	1.736	1.629	1.526	1.429	1.352	1.277
0.20	–	–	1.5025	1.5000	1.4980	1.4955	1.4935	1.4915
	0.6990	0.7016	0.7046	0.7080	0.7112	0.7149	0.7178	0.7218
	3.398	3.075	2.802	2.583	2.384	2.225	2.065	1.934
0.30	–	–	1.4990	1.4965	1.4945	1.4925	1.4900	1.4880
	0.7440	0.7471	0.7504	0.7538	0.7575	0.7607	0.7645	0.7679
	5.512	4.927	4.489	4.032	3.683	3.336	3.073	2.849
0.40	–	–	1.4965	1.4945	1.4925	1.4905	1.4880	1.4865
	0.7910	0.7934	0.7969	0.8003	0.8041	0.8074	0.8110	0.8146
	8.703	7.640	6.806	6.060	5.382	4.897	4.421	4.057
0.50	–	–	1.4940	1.4920	1.4905	1.4875	1.4860	1.4840
	0.8373	0.8395	0.8427	0.8464	0.8503	0.8536	0.8572	0.8608
	13.319	11.486	9.642	8.710	7.692	6.917	6.201	5.615
0.60	–	–	1.4915	1.4900	1.4880	1.4860	1.4840	1.4820
	0.8820	0.8848	0.8895	0.8921	0.8960	0.8996	0.9040	0.9074
	20.195	17.098	14.582	12.574	10.931	9.616	8.612	7.697
0.70	–	–	1.4895	1.4880	1.4860	1.4840	1.4820	1.4800
	0.9286	0.9310	0.9343	0.9385	0.9422	0.9462	0.9500	0.9535
	29.939	24.635	20.985	17.685	15.155	13.231	11.567	10.264
0.80	–	–	1.4875	1.4860	1.4840	1.4820	1.4800	1.4785
	0.9725	0.9763	0.9805	0.9853	0.9882	0.9922	0.9962	0.9998
	43.944	35.990	29.911	24.943	20.690	17.654	15.512	13.565
0.90	–	–	1.4860	1.4845	1.4825	1.4805	1.4790	1.4770
	1.0187	1.0214	1.0259	1.0300	1.0339	1.0372	1.0421	1.0454
	65.058	52.338	42.367	34.948	29.116	24.558	21.035	18.144
1.00	–	–	1.4845	1.4825	1.4825	1.4790	1.4770	1.4760
	1.0633	1.0686	1.0719	1.0760	1.0800	1.0839	1.0888	1.0920
	100.100	78.414	61.225	49.214	40.394	33.882	28.389	24.109

f. m.: fracción molar de la mezcla de triglicéridos de linaza.

Valores de: Volumen específico (cm³/gr)
Índice de refracción
Viscosidad (mPa.s)

Tabla III
Mezclas de triglicéridos de linaza y hexano

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0.00	–	–	1.3850	1.3770	1.3750	1.3730	1.3710	1.3710
	1.4877	1.4961	1.5038	1.5138	1.5209	1.5321	1.5385	1.5470
	0.534	0.489	0.421	0.403	0.390	0.378	0.363	–
0.10	–	–	1.3880	1.3855	1.3835	1.3815	1.3785	1.3760
	1.4394	1.4480	1.4578	1.4662	1.4763	1.4859	1.4953	1.5054
	0.530	0.497	0.475	0.463	0.441	0.422	0.403	0.389
0.20	–	–	1.3970	1.3945	1.3935	1.3905	1.3880	1.3860
	1.4008	1.4043	1.4130	1.4209	1.4295	1.4383	1.4468	1.4561
	0.797	0.739	0.696	0.653	0.615	0.576	0.543	0.512
0.30	–	–	1.4070	1.4050	1.4030	1.4010	1.3985	1.3965
	1.3515	1.3586	1.3679	1.3741	1.3821	1.3883	1.3979	1.4059
	1.183	1.091	1.019	0.941	0.878	0.820	0.768	0.720
0.40	–	–	1.4170	1.4145	1.4125	1.4105	1.4085	1.4065
	1.3116	1.3181	1.3258	1.3328	1.3400	1.3472	1.3540	1.3612
	1.693	1.527	1.412	1.302	1.213	1.130	1.082	1.009
0.50	–	–	1.4260	1.4240	1.4220	1.4205	1.4185	1.4175
	1.2706	1.2768	1.2835	1.2899	1.2964	1.3031	1.3100	1.3164
	2.254	2.050	1.882	1.731	1.486	1.460	1.364	1.265
0.60	–	–	1.4375	1.4355	1.4340	1.4320	1.4305	1.4290
	1.2240	1.2306	1.2360	1.2422	1.2479	1.2539	1.2606	1.2656
	4.086	3.670	3.170	3.000	2.708	2.495	2.287	2.109
0.70	–	–	1.4490	1.4470	1.4450	1.4440	1.4420	1.4405
	1.1821	1.1880	1.1932	1.1985	1.2041	1.2093	1.2152	1.2198
	7.661	7.147	5.900	5.257	4.717	4.241	3.821	3.497
0.80	–	–	1.4600	1.4580	1.4565	1.4550	1.4525	1.4515
	1.1436	1.1488	1.1541	1.1587	1.1629	1.1677	1.1733	1.1774
	14.473	12.492	10.711	9.398	8.144	7.228	6.448	5.783
0.90	–	–	1.4720	1.4705	1.4690	1.4670	1.4655	1.4635
	1.1022	1.1072	1.1116	1.1162	1.1206	1.1246	1.1296	1.1337
	33.658	28.431	23.307	19.796	16.812	14.497	12.780	11.143
1.00	–	–	1.4845	1.4825	1.4810	1.4790	1.4770	1.4760
	1.0633	1.0686	1.0719	1.0760	1.0800	1.0839	1.0888	1.0920
	100.100	78.414	61.255	49.214	40.394	33.882	28.389	24.109

f.m.: fracción molar de la mezcla de triglicéridos de linaza.

Valores de: Volumen específico (cm³/gr)
Índice de refracción
Viscosidad (mPa.s)

Tabla IV
Mezclas de ácidos grasos de linaza y tricloroetileno

f. m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0.00	–	–	1.4835	1.4820	1.4785	1.4770	1.4725	1.4695
	0.6726	0.6761	0.6799	0.6832	0.6868	0.6906	0.6928	0.6957
	0.733	0.681	0.653	0.621	0.594	0.568	0.550	0.536
0.10	–	–	1.4810	1.4810	1.4780	1.4750	1.4720	1.4700
	0.7561	0.7572	0.7605	0.7640	0.7679	0.7693	0.7783	0.7791
	1.833	1.718	1.571	1.428	1.332	1.246	1.171	1.102
0.20	–	–	1.4810	1.4780	1.4770	1.4750	1.4720	1.4715
	0.8218	0.8232	0.8266	0.8301	0.8340	0.8362	0.8415	0.8455
	3.296	3.039	2.785	2.730	2.569	2.343	2.197	2.031
0.30	–	–	1.4800	1.4765	1.4770	1.4750	1.4715	1.4690
	0.8754	0.8774	0.8803	0.8839	0.8872	0.8894	0.8949	0.8986
	4.579	4.079	3.655	3.345	3.088	2.815	2.602	2.425
0.40	–	–	1.4800	1.4780	1.4760	1.4730	1.4710	1.4700
	–	0.9209	0.9246	0.9282	0.9322	0.9349	0.9384	0.9411
	–	6.452	5.641	5.072	4.533	4.089	3.713	3.387
0.50	–	–	1.4765	1.4765	1.4755	1.4720	1.4710	1.4710
	–	0.9586	0.9613	0.9666	0.9697	0.9736	0.9767	0.9797
	–	8.654	7.562	6.793	5.943	5.333	4.887	4.393
0.60	–	–	1.4770	1.4780	1.4755	1.4715	1.4715	1.4710
	–	–	0.9964	0.9995	1.0039	1.0061	1.0117	1.0158
	–	–	10.322	8.835	7.798	6.725	6.079	5.403
0.70	–	–	1.4760	1.4770	1.4760	1.4720	1.4710	1.4670
	–	–	1.0262	1.0283	1.0347	1.036	1.0422	1.0466
	–	–	13.165	11.271	9.820	8.506	7.571	6.707
0.80	–	–	1.4770	1.4745	1.4750	1.4715	1.4720	1.4685
	–	–	–	1.0575	1.0619	1.0643	1.0700	1.0745
	–	–	–	14.414	12.250	10.426	9.652	8.655
0.90	–	–	–	1.4750	1.4755	1.4720	1.4720	1.4690
	–	–	–	1.0777	1.0845	1.0864	1.0927	1.0969
	–	–	–	17.912	14.846	12.547	10.999	9.646
1.00	–	–	–	1.4750	1.4740	1.4730	1.4715	1.4680
	–	–	–	1.1010	1.1052	1.1084	1.1120	1.1150
	–	–	–	22.269	18.699	15.699	13.586	12.342

f.m.: fracción molar de la mezcla de ácidos grasos de linaza.

Valores de: Volumen específico (cm³/gr)
Índice de refracción
Viscosidad (mPa.s)

Tabla V
Mezclas de ácidos grasos de linaza y tetracloroetileno

f. m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0.00	–	–	1.5090	1.5060	1.5035	1.5010	1.4980	1.4965
	0.6069	0.6104	0.6133	0.6163	0.6193	0.6219	0.6256	0.6280
	1.142	1.099	1.027	0.983	0.926	0.893	0.863	0.814
0.10	–	–	1.5050	1.4995	1.4970	1.4955	1.4910	1.4890
	0.6813	0.6841	0.6875	0.6903	0.6936	0.6966	0.6997	0.7030
	2.571	2.350	2.212	2.022	1.899	1.775	1.726	1.639
0.20	–	–	1.4965	1.4930	1.4910	1.4885	1.4860	1.4865
	0.7438	0.7463	0.7498	0.7531	0.7560	0.7593	0.7628	0.7659
	3.590	3.265	2.988	2.887	2.624	2.437	2.222	2.065
0.30	–	–	1.4890	1.4875	1.4850	1.4840	1.4810	1.4790
	0.8112	0.8141	0.8179	0.8210	0.8243	0.8279	0.8311	0.8344
	6.195	5.418	4.939	4.533	4.058	3.712	3.383	3.107
0.40	–	–	1.4870	1.4840	1.4825	1.4810	1.4785	1.4765
	0.8611	0.8644	0.8684	0.8715	0.8747	0.8787	0.8819	0.8850
	–	7.394	6.618	5.997	5.390	4.827	4.342	3.841
0.50	–	–	1.4830	1.4810	1.4790	1.4780	1.4755	1.4740
	–	0.9114	0.9157	0.9189	0.9222	0.9260	0.9302	0.9332
	–	11.455	9.020	7.886	6.823	6.125	5.487	5.007
0.60	–	–	1.4730	1.4810	1.4785	1.4765	1.4745	1.4780
	–	–	0.9621	0.9647	0.9682	0.9703	0.9742	0.9777
	–	–	12.341	11.013	9.489	8.339	7.371	6.647
0.70	–	–	1.4790	1.4770	1.4755	1.4730	1.4730	1.4800
	–	–	1.0006	1.0030	1.0072	1.0114	1.0143	1.0179
	–	–	14.617	12.862	11.146	9.401	8.275	7.354
0.80	–	–	1.4775	1.4755	1.4735	1.4720	1.4705	1.4680
	–	–	–	1.0379	1.0423	1.0462	1.0502	1.0533
	–	–	–	15.064	12.707	11.401	9.772	8.692
0.90	–	–	–	1.4745	1.4725	1.4710	1.4690	1.4600
	–	–	–	1.0726	1.0771	1.0808	1.0859	1.0889
	–	–	–	18.622	15.460	13.434	11.676	10.076
1.00	–	–	–	1.4750	1.4740	1.4730	1.4715	1.4680
	–	–	–	1.1010	1.1052	1.1084	1.1120	1.1150
	–	–	–	22.069	18.652	15.699	13.586	12.342

f.m.: fracción molar de la mezcla de ácidos grasos de linaza.

Valores de: Volumen específico (cm³/gr)
Índice de refracción
Viscosidad (mPa.s)

Tabla VI
Mezclas de ácidos grasos de linaza y hexano

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0.00	–	–	1.3850	1.3770	1.3750	1.3730	1.3710	1.3710
	1.4877	1.4961	1.5038	1.51280	1.52090	1.53210	1.5385	1.5470
	0.534	0.498	0.421	403	930	378	0.363	–
0.10	–	–	1.4010	1.3995	1.3980	1.3944	1.3950	1.3910
	1.3785	1.3845	1.3900	1.3986	1.4047	1.4120	1.4190	1.42
	0.896	0.841	0.784	0.746	0.702	0.669	0.634	0.606
0.20	–	–	1.4200	1.4170	1.4140	1.4135	1.4110	1.4090
	1.3028	1.3084	1.3141	1.3201	1.3257	1.3324	1.3369	1.3421
	1.814	1.680	1.540	1.419	1.325	1.317	1.235	1.159
0.30	–	–	1.4310	1.4295	1.4280	1.4270	1.4255	1.4230
	1.2497	1.2541	1.2594	1.2655	1.2690	1.2755	1.2804	1.2860
	3.365	3.023	2.770	2.420	2.238	2.122	1.963	1.815
0.40	–	–	1.4400	1.4390	1.4360	1.4345	1.4330	1.4315
	1.2093	1.2134	1.2186	1.2238	1.2280	1.2327	1.2362	1.2408
	–	3.558	3.210	2.929	2.784	2.490	2.269	2.082
0.50	–	–	1.4470	1.4450	1.4430	1.4420	1.4400	1.4395
	–	1.1909	1.1955	1.1993	1.2053	1.2089	1.2151	1.2192
	–	5.230	4.647	4.225	3.825	3.455	3.150	2.860
0.60	–	–	1.4560	1.4540	1.4520	1.4510	1.4495	1.4475
	–	–	1.1635	1.1682	1.1736	1.1766	1.1818	1.1861
	–	–	8.369	6.558	5.827	5.332	4.679	4.208
0.70	–	–	1.4615	1.4600	1.4580	1.4560	1.4545	1.4530
	–	–	1.1432	1.1463	1.1513	1.1554	1.1604	1.1640
	–	–	10.538	9.199	8.031	7.831	6.429	5.708
0.80	–	–	1.4665	1.4650	1.4630	1.4615	1.4600	1.4585
	–	–	1.1238	1.1280	1.1325	1.1365	1.1411	1.1455
	–	–	–	13.089	11.259	9.736	8.590	7.561
0.90	–	–	1.4710	1.4690	1.4675	1.4660	1.4635	1.4625
	–	–	–	1.1128	1.1181	1.1213	1.1261	1.1298
	–	–	–	16.504	14.331	13.356	10.834	9.483
1.00	–	–	–	1.4750	1.4740	1.4730	1.4710	1.4680
	–	–	–	1.1010	1.1052	1.1084	1.1120	1.1150
	–	–	–	22.069	18.652	15.699	13.586	12.342

f. m.: fracción molar de la mezcla de ácidos grasos de linaza.

Valores de: Volumen específico (cm³/gr)
Índice de refracción
Viscosidad (mPa.s)

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Volúmenes molares de las mezclas frente a la fracción molar

Los valores del volumen molar se han obtenido a partir del producto del volumen específico y del peso molecular medio de las mezclas:

$$V_m = V_{esp} \cdot P_m \quad [1]$$

a) Mezclas de ácidos grasos de linaza con sus disolventes orgánicos

Para comprobar la hipótesis de idealidad a las mezclas estudiadas, se busca el ajuste de los valores experimentales de volumen molar con la fracción molar a la ecuación

$$V_m = V_1 X_{dis} + V_2^I X_1 + V_2^{II} X_2 + V_2^{III} X_3 + V_2^{IV} X_4 + V_2^V X_5 \quad [2]$$

donde V_m es el valor del volumen molar experimental de la mezcla, V_1 , V_2^I , V_2^{II} , V_2^{III} , V_2^{IV} y V_2^V son parámetros del ajuste y X_{dis} , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 son los valores de las fracciones molares de disolvente, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico respectivamente.

Con el fin de poder comparar los resultados experimentales con los obtenidos del ajuste podemos considerar:

$$V_2^I X_1 + V_2^{II} X_2 + V_2^{III} X_3 + V_2^{IV} X_4 + V_2^V X_5 = V_2^* X_{sol} \quad [3]$$

sustituyendo en la ecuación anterior y operando obtenemos

$$V_m = V_1 + (V_2^* - V_1) X_{sol} \quad [4]$$

donde V_2^* es un parámetro del ajuste que al igual que V_1 debe coincidir con los valores del volumen molar parcial del disolvente y del soluto respectivamente, y X_{sol} es la fracción molar del conjunto de la mezcla de ácidos grasos que denominaremos mezcla soluto igual a $X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5$. La realización de estudios de regresión múltiple nos permite realizar esta consideración ya que llegamos a los mismos resultados que los alcanzados con la ecuación [4].

Los coeficientes de correlación son siempre superiores a 0.9999, y los valores de los parámetros a las temperaturas de estudio, junto con los valores experimentales de volumen molar de disolvente y soluto, aparecen recogidos en la tabla VII. El error máximo de los parámetros V_1 y V_2^* , para una probabilidad del 95%, es 4 y 18 cm³/mol, respectivamente.

Tabla VII
Parámetros V_1 y V_2^* de la ecuación [4]

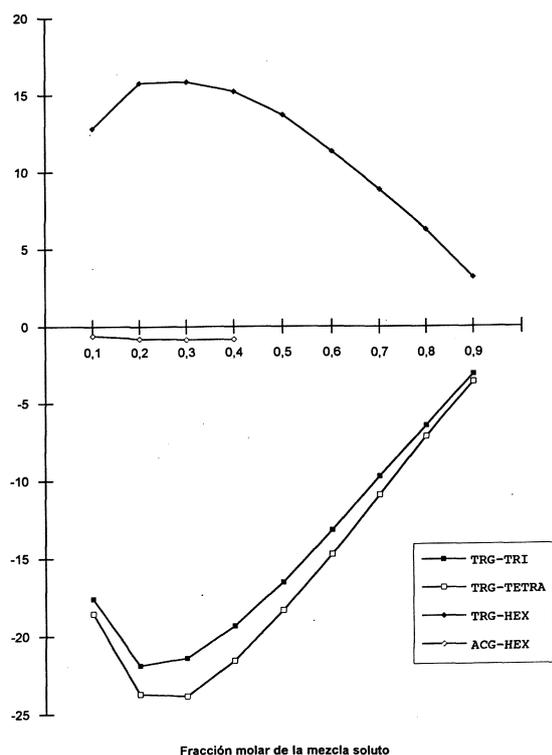
MEZCLA		278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
Tricloroetileno y Acidos grasos	V_1	88,9	89,4	89,7	90,2	90,5	90,8	91,6	91,8
	V_2^*	304,4	303,5	304,7	305,5	307,2	307,8	309,3	310,6
Tetracloroetileno y Acidos grasos	V_1	99,9	100,5	100,9	101,6	101,9	102,5	102,9	103,4
	V_2^*	304,1	304,4	306,2	306,6	307,8	308,9	310,1	311,0
Hexano y Acidos grasos	V_1	127,3	127,9	128,6	129,4	129,8	130,6	131,1	131,7
	V_2^*	303,0	303,9	304,8	305,7	307,1	307,9	309,2	310,2
Valores experimentales de volumen molar									
Tricloroetileno		88,4	88,8	89,3	89,8	90,2	90,7	91,0	91,4
Tetracloroetileno		100,6	101,2	101,7	102,2	102,7	103,1	103,7	104,1
Hexano		128,2	129,0	129,6	130,5	131,1	132,1	132,6	133,3
Acidos grasos		—	—	—	306,1	307,7	308,1	309,1	310,0

Se observa que las mezclas con tricloroetileno y tetracloroetileno se comportan como ideales ya que los valores de los parámetros calculados a partir de la ecuación [4] coinciden, dentro del margen de error, con los valores experimentales. Este hecho coincide con los estudios realizados por Flores Luque y colaboradores (1979) de mezclas de ácido láurico u oleico con tricloroetileno o tetracloroetileno. Para las mezclas con hexano este hecho no ocurre, estudiándose los valores del volumen molar en exceso definido como

$$\Delta V\% = \frac{V_{exp} - V_{teo}}{V_{exp}} \cdot 100 \quad [5]$$

frente a la fracción molar representados en la gráfica 1 para la temperatura de 303 K. En esta gráfica aparece únicamente una pequeña contracción de volumen molar a fracciones molares menores de 0.4 debido a la semejanza estructural de las moléculas de las mezclas y a la posible for-

mación de dímeros entre las moléculas de los ácidos grasos en presencia de hexano lo que provoca la disminución en los valores del volumen molar (Fieser, 1966), hecho que no ocurre con los otros dos disolventes. Estos datos coinciden con los estudios de mezclas de ácido oleico en hexano recogidos de la bibliografía (Flores Luque y col., 1977).



Gráfica 1
Volumen molar en exceso relativo a 303K

b) Mezclas de triglicérido de linaza con sus disolventes orgánicos

Análogamente al estudio realizado con los ácidos grasos, agrupamos el efecto de la mezcla de triglicéridos en un solo término. Los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste de la ecuación [4] son superiores a 0,99 para todas las temperaturas estudiadas, notablemente inferiores a los encontrados para el caso de las mezclas de ácidos grasos.

Los valores de los parámetros de esta ecuación y los valores experimentales de volumen molar de la mezcla soluto y del disolvente, aparecen recogidos en la tabla VIII. Los errores máximos en los parámetros V_1 y V_2^* , para una probabilidad del 95%, son 40 y 110 cm^3/mol , respectivamente. Observándose que estos no coinciden, en el intervalo de error considerado, de los valores experimentales.

En la gráfica 1 aparecen representados los valores del volumen molar en exceso a 303 K frente a la fracción molar donde destaca la fuerte contracción de volumen molar que presentan las mezclas con tricloroetileno y tetracloroetileno, atribuida a un aumento en el grado de estructuración de la mezcla. Este efecto puede ser debido a interacciones volumétricas entre la mezcla soluto y el disolvente, de forma que las moléculas de éste pueden ocupar los huecos que dejan las moléculas de triglicérido observándose por tanto, una disminución en el volumen de la mezcla como consecuencia de la oclusión de dichas moléculas de disolvente.

Las mezclas con hexano presentan una fuerte expansión del volumen molar posiblemente ocasionada por el desorden que crean las moléculas de triglicérido en la ordenación característica del hexano, aumentando el volumen molar.

Tabla VIII
Parámetros V_1 y V_2^* de la ecuación [4]

MEZCLA		278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
Tricloroetileno y Triglicéridos	V_1	35	35	35	36	37	37	38	38
	V_2^*	874	877	881	884	887	891	894	898
Tetracloroetileno y Triglicéridos	V_1	42	42	42	42	43	44	44	44
	V_2^*	868	871	875	878	881	885	888	891
Hexano y Triglicéridos	V_1	188	189	191	193	194	196	198	200
	V_2^*	982	987	991	995	999	1003	1008	1011
Valores experimentales de volumen molar									
Tricloroetileno		88,4	88,8	89,3	89,8	90,2	90,7	91,0	91,4
Tetracloroetileno		100,6	101,2	101,7	102,2	102,7	103,1	103,7	104,1
Hexano		128,2	129,0	129,6	130,5	131,1	132,1	132,6	133,3
Triglicéridos		926,1	930,7	933,6	937,2	940,7	944,1	948,3	951,1

3.2. Volúmenes molares de las mezclas frente a la temperatura

Se ha estudiado la bondad del ajuste de los resultados experimentales a una ecuación del tipo

$$V = V_{293} + \alpha (T - 293) \quad [6]$$

donde se demuestra que el valor de V_{293} coincide con los valores experimentales del volumen molar a dicha temperatura para todas las mezclas estudiadas y α es el llamado coeficiente de dilatación volumétrica a presión constante, cuyos valores aparecen recogidos en la tabla IX, siendo éstos superiores para las mezclas de triglicéridos con hexano que para las restantes mezclas.

Tabla IX
Valores del coeficiente de dilatación volumétrica a presión constante

	Triglicéridos de aceite de linaza			Ácidos grasos de aceite de linaza		
	Tricloro.	Tetracloro.	Hexano	Tricloro.	Tetracloro.	Hexano
F. molar	α	α	α	α	α	α
0.00	0,09	0,01	0,15	0,09	0,10	0,15
0.10	0,16	0,15	0,31	0,10	0,11	0,14
0.20	0,21	0,20	0,40	0,11	0,12	0,14
0.30	0,27	0,26	0,49	0,12	0,13	0,15
0.40	0,33	0,31	0,57	0,13	0,14	0,15
0.50	0,38	0,36	0,63	0,15	0,16	0,18
0.60	0,45	0,43	0,66	0,16	0,14	0,18
0.70	0,52	0,48	0,69	0,19	0,17	0,19
0.80	0,57	0,57	0,69	0,20	0,20	0,21
0.90	0,62	0,62	0,71	0,23	0,22	0,22
1.00	0,71	0,71	0,71	0,19	0,19	0,19

F. molar: Fracción molar de la mezcla soluto.

3.3. Refracción molar de las mezclas frente a la fracción molar

Para calcular el valor de la refracción molar se ha empleado la siguiente ecuación:

$$R_m = V_{\text{esp.}} \cdot P_m \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad [7]$$

donde n es el valor del índice de refracción experimental

a) Mezclas de ácidos grasos de linaza con sus disolventes orgánicos

De forma análoga al estudio realizado para el volumen molar, hacemos la consideración de agrupar el efecto de la mezcla de los ácidos grasos en un solo término quedando la ecuación a aplicar de la forma:

$$R_m = R_1 + (R_2^* - R_1) X_{\text{sol}} \quad [8]$$

donde R_m es el valor de la refracción molar, R_1 y R_2^* parámetros del ajuste, y X_{sol} es la fracción molar de la mezcla soluto. Los coeficientes de correlación son siempre superiores a 0.9999 y los valores de los parámetros, a

las temperaturas de estudio, junto con los valores experimentales de refracción molar de disolvente y de la mezcla soluto aparecen recogidos en la tabla X. El error máximo de los parámetros R_1 y R_2^* , para una probabilidad del 95%, es 1.1 y 2.9 cm^3/mol , respectivamente.

Se observa que todas las mezclas se comportan como ideales ya que los valores de los parámetros calculados a partir de la ecuación [6] coinciden, dentro del margen de error, con los valores experimentales. La pequeña contracción que aparecía en el caso de las mezclas con hexano a fracciones molares bajas no aparece en este caso.

b) Mezclas de triglicéridos de linaza con sus disolventes orgánicos

Los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste de la ecuación [8], presentan, para todas las temperaturas estudiadas, valores superiores a 0,99.

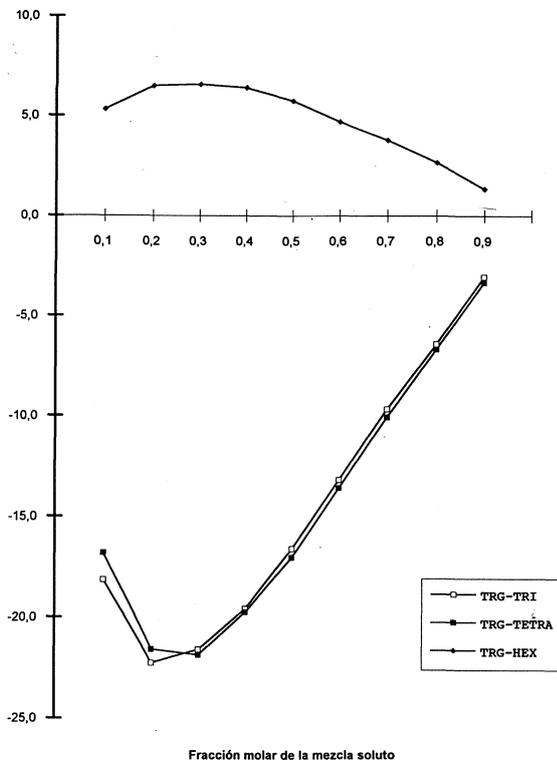
Los valores de los parámetros de esta ecuación y los valores experimentales de refracción molar del soluto y el disolvente aparecen recogidos en la tabla XI. Los errores máximos en los parámetros R_1 y R_2^* para una probabilidad del 95% son 9.9 y 27.5 cm^3/g , respectivamente. Estos parámetros representan los valores de la refracción molar parcial de disolvente y soluto, respectivamente, observándose en la tabla X que no coinciden dentro del intervalo de error con los valores experimentales.

Tabla X
Parámetros R_1 y R_2' de la ecuación [8]

MEZCLA		278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
Tricloroetileno	R_1	–	–	25,6	25,7	25,6	25,7	25,6	25,7
y Ácidos grasos	R_2'	–	–	86,0	86,0	86,5	86,1	86,6	86,4
Tetracloroetileno	R_1	–	–	30,5	30,3	30,3	30,3	30,2	30,5
y Ácidos grasos	R_2'	–	–	85,5	86,0	86,1	86,1	86,3	86,1
Hexano	R_1	–	–	30,1	30,2	30,1	30,2	30,3	30,2
y Ácidos grasos	R_2'	–	–	85,9	85,9	86,0	86,0	86,1	86,2
Valores experimentales de la refracción molar									
Tricloroetileno		–	–	25,5	25,6	25,6	25,6	25,5	25,5
Tetracloroetileno		–	–	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4
Hexano		–	–	30,4	30,0	30,0	30,1	30,1	30,2
Acidos grasos		–	–	–	86,2	86,3	86,4	86,5	86,2

Tabla XI
Parámetros R_1 y R_2' de la ecuación [8]

MEZCLA		278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
Tricloroetileno	R_1	–	–	10	10	10	10	10	10
y Triglicéridos	R_2'	–	–	252	252	253	253	253	253
Tetracloroetileno	R_1	–	–	14	14	14	14	14	15
y Triglicéridos	R_2'	–	–	251	252	252	252	252	252
Hexano	R_1	–	–	36	36	36	36	36	36
y Triglicéridos	R_2'	–	–	274	274	274	275	275	275
Valores experimentales de la refracción molar									
Tricloroetileno		–	–	25,5	25,6	25,6	25,6	25,5	25,5
Tetracloroetileno		–	–	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4	30,4
Hexano		–	–	30,4	30,0	30,0	30,1	30,1	30,2
Triglicéridos		–	267,2	267,3	267,4	267,7	267,7	268,0	268,3



Gráfica 2
Refracción molar en exceso relativo a 303K

En la gráfica 2 aparecen representados los valores de la refracción molar en exceso a 303 K definida como

$$\Delta R\% = \frac{R_{\text{exp}} - R_{\text{teo}}}{R_{\text{exp}}} \cdot 100 \quad [9]$$

donde se destacan los valores negativos de refracción molar en exceso que presentan las mezclas con tricloroetileno y tetracloroetileno y los positivos para las mezclas con hexano. Estos resultados nos confirman los obtenidos para el caso del volumen molar.

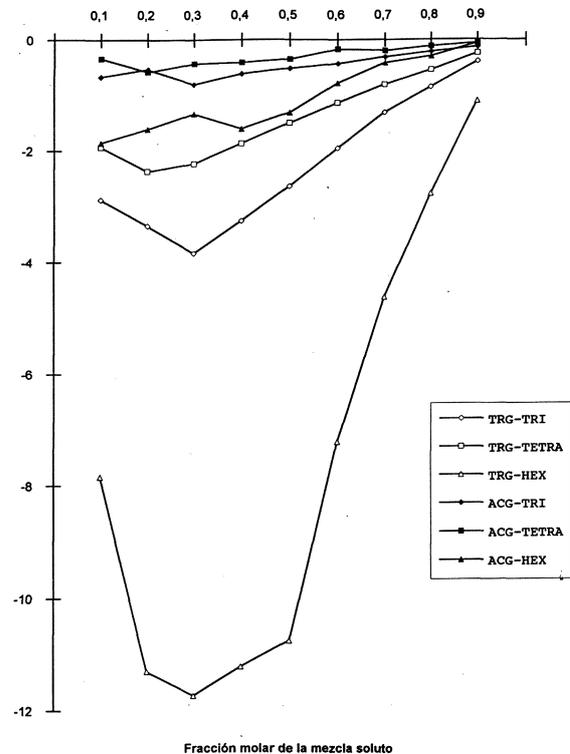
3.4. Viscosidad de las mezclas

Se ha realizado el estudio de la viscosidad en exceso definida como

$$\eta^E = \eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}} \quad [10]$$

donde el valor de η_{calc} es el valor de la viscosidad calculado teóricamente y η_{exp} el obtenido experimentalmente. En el presente trabajo se ha estudiado la viscosidad calculada a través de una ecuación de predicción del tipo aditiva de la forma

$$\eta_{\text{calc}} = \eta_{\text{sol}} X_{\text{sol}} + \eta_{\text{dis}} X_{\text{dis}} \quad [11]$$



Gráfica 3
Viscosidad en exceso relativa a 303K respecto a una ecuación del tipo aditivo

y una ecuación parabólica, concretamente la ecuación de Schanov y Rjachowsky (1914), de la forma

$$\eta_{\text{calc}} = \eta_{\text{sol}} X_{\text{sol}}^2 + \eta_{\text{dis}} X_{\text{dis}}^2 + (\eta_{\text{sol}} \eta_{\text{dis}})^{1/2} X_{\text{sol}} X_{\text{dis}} \quad [12]$$

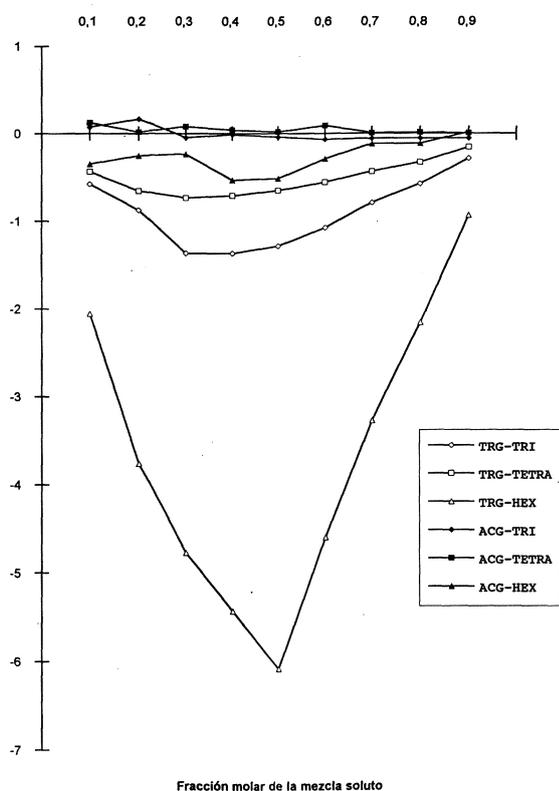
en ambos casos, η_{sol} y η_{dis} son los valores de la viscosidad de la mezcla soluto y del disolvente, respectivamente; y X_{sol} y X_{dis} son las fracciones molares de ambas especies.

a) Ecuación de aditividad

En la gráfica 3 aparece la representación de los valores de viscosidad en exceso relativo respecto a la ecuación de aditividad a la temperatura de 303 K, donde se observa que los valores de la viscosidad están muy por debajo del ideal marcado por la ecuación [9], y las desviaciones son mucho mayores en el caso de las mezclas con triglicéridos de linaza que en el caso de las mezclas con ácidos grasos, concretamente las que contienen hexano son las que presentan la mayor desviación. Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta la importante expansión de volumen molar que presentan estas mezclas, lo que hace que las interacciones entre las moléculas que las forman disminuyan y, por tanto, presenten una viscosidad menor de la esperada.

b) Ecuación parabólica

En la gráfica 4 aparece representada la viscosidad en exceso relativa a 303 K, donde únicamente los valores correspondientes a las mezclas de ácidos grasos con tricloroetileno, tetracloroetileno y hexano, a fracciones molares inferiores a 0,4 entran dentro del intervalo de error de las medidas y cumplen, por tanto una ecuación del tipo parabólico. Las restantes mezclas presentan desviaciones negativas con respecto a los valores correspondientes a la ecuación de tipo parabólico, como ocurría en el caso de la ecuación aditiva.



Gráfica 4

Viscosidad en exceso relativa a 303K respecto a una ecuación del tipo parabólico

4. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto cabe concluir que, las moléculas de tricloroetileno y de tetracloroetileno, en las mezclas con triglicéridos de linaza, presentan valores de volumen molar, refracción molar y viscosidad muy por debajo de lo esperado, atribuido a interacciones volumétricas entre la mezcla soluto y el disolvente.

Las moléculas de triglicéridos crean un gran desorden en el seno de una disolución con hexano causando el aumento del volumen molar y la refracción molar, y disminuyendo la viscosidad dinámica con respecto a lo esperado.

Las moléculas de ácidos grasos en hexano presentan una pequeña contracción del volumen molar a fracciones molares bajas (menores de 0,4) atribuida a la semejanza de estructura entre los ácidos grasos y el hexano y cumplen una ecuación parabólica para las fracciones molares superiores a 0,4.

Las mezclas de ácidos grasos con tricloroetileno y tetracloroetileno se comportan como ideales con respecto al volumen y la refracción molar y cumplen la ecuación de Schanov y Rjachowsky.

BIBLIOGRAFÍA

- Fieser, L.M. y Fieser, M. (1966).- "Química Orgánica Superior".- Vol. I, Grijalbo, Barcelona, Pág 481.
- Flores Luque, V., Galán Vallejo, M., Cantero Moreno, D. y Quiroga Alonso, J.M. (1979).- "Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. VI. Volúmenes molares parciales, índices de refracción y viscosidades de disoluciones de los ácidos laúrico u oleico en tricloroetileno o tetracloroetileno. Aplicación de la ecuación de fluidez de Hildebrand".- *Grasas y Aceites* **30**, 75-81.
- Flores Luque, V., Gómez Herrera, C. y Galán Vallejo, M. (1977).- "Estudios físico-químicos de "miscelas" de aceites vegetales. II. Volúmenes parciales molares, índices de refracción y viscosidades de disoluciones de ácido oleico en hexano y ciclohexano".- *Grasas y Aceites* **28**, 77-84.
- Sachanov, A. y Rjachowsky, N. (1914).- *Z. Phys. Chem.* **86**, 529.

Recibido: Febrero 1995

Aceptado: Mayo 1995