

Estudio de volumen molar y refracción molar de mezclas de triglicéridos (triacetina, tributirina o tricaprili-na) y alcoholes (etanol, 1-butanol o 1-hexanol)

Por M. Rodríguez Rodríguez, M. Galán Vallejo y M.^a J. Muñoz Cueto

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Cádiz.

Apdo. n.º 40. Puerto Real. 11510 - Cádiz. España.

RESUMEN

Estudio de volumen molar y refracción molar de mezclas de triglicéridos (triacetina, tributirina o tricaprili-na) y alcoholes (etanol, 1-butanol o 1-hexanol)

Los valores de la refracción molar en todas las mezclas estudiadas presentan variaciones lineales frente a la fracción molar de triglicérido. La misma variación que presentan los valores del volumen molar de las mezclas tributirina y tricaprili-na en butanol. Sin embargo, en las mezclas de tributirina-etanol se encuentran contracciones de volumen mientras que en las de triacetina-butanol y tributirina-hexanol expansiones, atribuidas en ambos casos a la forma de estructurarse las moléculas de alcohol y triglicérido en las mezclas.

Por otra parte, se encuentra una variación lineal entre el volumen molar de las mezclas y la temperatura, y se establece una relación lineal entre el coeficiente de dilatación térmico molar a presión constante y la fracción molar de triglicérido en los cinco sistemas estudiados.

PALABRAS-CLAVE: Alcohol – Mezcla – Refracción molar – Triglicérido – Volumen molar.

SUMMARY

Study of molar volume and refraction of triglyceride (triacetin, tributyrin or tricaprilyn) -alcohol (ethanol, 1-butanol or 1-hexanol) mixtures.

Values of molar refraction for every studied mixtures show linear plots versus molar fractions of triglyceride. Values of molar volume show this behaviour, but only for tributyrin-butanol or tricaprilyn-butanol mixtures. However, in tributyrin-ethanol mixtures, volume contractions have been found, whereas triacetin-butanol and tributyrin-hexanol show volume expansions. These facts are related to the mode of being structured of the alcohol and triglyceride molecules in mixtures.

A linear relationship between molar volume and temperature have been found, and also a linear dependence between the coefficient of thermal expansion at constant pressure and the molar fraction of triglyceride.

KEY-WORDS: Alcohol – Mixture – Molar refraction – Molar volume – Triglyceride.

1. INTRODUCCION

En comunicaciones de la serie titulada "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales", se ha estudiado el comportamiento de las mezclas de los ácidos láurico y oleico (Flores, 1974; Flores, 1977a, b, c;

Flores, 1979a, b); de los ésteres de metilo y n-hexilo del ácido láurico (Flores, 1983; Flores, 1984); de aceites de soja o girasol (Flores, 1983; Flores, 1987) y de los ésteres metílicos de los ácidos mirístico, palmítico y esteárico (Muñoz, 1990a, b; Muñoz, 1991), en diferentes disolventes.

En el presente trabajo se aborda el estudio de las mezclas de triglicéridos (triacetina, tributirina o tricaprili-na) y alcoholes (etanol, 1-butanol o 1-hexanol) con objeto de establecer el efecto que ejerce la longitud de la cadena carbonada del alcohol así como el tamaño del triglicérido sobre el valor de diferentes propiedades.

En posteriores comunicaciones se abordará el estudio de la viscosidad de las mencionadas mezclas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Productos empleados

Los productos estudiados, según la firma suministradora, presentan las características que se indican a continuación:

	Pureza (cromatografía gaseosa)	Peso molecular medio
Etanol	>99,8%	46,07
1-butanol	>99,5%	74,12
1-hexanol	>98,0%	102,18
triacetina	>99,0%	218,21
tributirina	>98,0%	302,37
tricaprili-na	>97,0%	470,70

2.2. Preparación de las mezclas

La preparación de las mezclas se ha realizado por pesada, determinándose la densidad e índice de refracción de aquellas que se presentan como monofásica líquida a la temperatura de estudio. La balanza utilizada

para la pesada es de tipo monoplato Mettler P1210, capaz de apreciar centésimas de gramo.

2.3. Técnicas experimentales

Se han determinado los valores de densidad e índice de refracción correspondientes a las miscelas preparadas, entre 278 y 313 K, a intervalos de 5 K.

Para termostatar las miscelas se ha utilizado un baño Hetofrig, que permite controlar la temperatura en el intervalo estudiado con una precisión de $\pm 0,1$ K.

Los valores de densidad se han determinado mediante un densímetro digital DMA 46 con termostato incorporado.

Los valores del índice de refracción se han determinado utilizando un refractómetro tipo Abbé de la firma ATAGO cuya amplitud de escala es de 1,3000 a 1,7100.

2.4. Resultados experimentales

Los valores experimentales obtenidos se recogen en las Tablas I a V, correspondiendo a cada fracción molar y temperatura de arriba a abajo, densidad (gramos/centímetro cúbico) e índice de refracción.

El último dígito que aparece en cada una de las medidas es aquel que se ve afectado por los límites de confianza del método experimental.

3. DISCUSION DE RESULTADOS

3.1. Volumen molar de las miscelas

El valor del volumen molar experimental de las miscelas (centímetros cúbicos/mol) se obtiene del cociente entre los correspondientes valores del peso molecular medio y de la densidad (gramos/centímetros cúbico).

Relación volumen molar-composición

Para cada tipo de miscela y temperatura se encuentra una relación lineal entre el volumen molar experimental de la miscela y la fracción molar del triglicérido que puede expresarse de la forma:

$$V = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) x + \bar{V}_1 \quad (1)$$

donde "V" es el valor de volumen molar de la miscela, "x" es la fracción molar de triglicérido en la miscela y " \bar{V}_2 " y " \bar{V}_1 " son parámetros de la recta de regresión, que deben corresponder respectivamente a los valores de los volúmenes molares del triglicérido y del alcohol que forman la miscela, admitiendo la hipótesis de que ésta se comporta como mezcla ideal de dos líquidos orgánicos sin ionizar.

La regresión lineal encontrada presenta en todos los casos un valor del "porcentaje de varianza no justificada" ($VNJ = 100 (1-R^2) (N-1)/(N-2)$, donde "R" es el coeficiente de regresión lineal y "N" es el número de pares de datos utilizados para calcularlo) inferior a 0,0023.

Tabla I
Miscelas de triacetina-butanol, valores de densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e índices de refracción

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0,0	0,8218 –	0,8178 1,4020	0,8138 1,4005	0,8100 1,3990	0,8061 1,3970	0,8021 1,3950	0,7983 1,3930	0,7943 1,3910
0,1	0,8867 –	0,8825 1,4075	0,8782 1,4055	0,8737 1,4030	0,8697 1,4020	0,8654 1,4005	0,8611 1,3980	0,8569 1,3965
0,2	0,9404 –	0,9358 1,4120	0,9312 1,4110	0,9265 1,4080	0,9222 1,4060	0,9176 1,4045	0,9130 1,4030	0,9085 1,4010
0,3	0,9856 –	0,9808 1,4160	0,9761 1,4140	0,9709 1,4120	0,9664 1,4105	0,9616 1,4085	0,9568 1,4065	0,9521 1,4050
0,4	1,0246 –	1,0196 1,4200	1,0147 1,4185	1,0098 1,4175	1,0049 1,4145	1,0002 1,4120	0,9948 1,4100	0,9901 1,4080
0,5	1,0580 –	1,0530 1,4230	1,0479 1,4210	1,0425 1,4195	1,0378 1,4175	1,0331 1,4160	1,0276 1,4135	1,0227 1,4110
0,6	1,0872 –	1,0820 1,4260	1,0768 1,4240	1,0713 1,4220	1,0666 1,4200	1,0616 1,4180	1,0561 1,4160	1,0509 1,4140
0,7	1,1128 –	1,1075 1,4280	1,1023 1,4260	1,0968 1,4240	1,0918 1,4225	1,0866 1,4200	1,0813 1,4180	1,0760 1,4165
0,8	1,1360 –	1,1306 1,4300	1,1252 1,4285	1,1196 1,4265	1,1146 1,4250	1,1091 1,4230	1,1036 1,4210	1,0982 1,4190
0,9	1,1565 –	1,1512 1,4320	1,1455 1,4305	1,1404 1,4285	1,1353 1,4265	1,1299 1,4245	1,1244 1,4225	1,1191 1,4210
1,0	1,1755 –	1,1698 1,4345	1,1642 1,4325	1,1586 1,4305	1,1529 1,4285	1,1472 1,4265	1,1415 1,4245	1,1358 1,4225

Tabla II
 Miscelas de tributirina-butanol, valores de densidad (g.cm⁻³) e índices de refracción

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0,0	0,8218 –	0,8178 1,4020	0,8138 1,4005	0,8100 1,3990	0,8061 1,3970	0,8021 1,3950	0,7983 1,3930	0,7943 1,3910
0,1	0,8807 –	0,8765 1,4110	0,8723 1,4090	0,8680 1,4080	0,8640 1,4050	0,8599 1,4040	0,8557 1,4020	0,8515 1,4000
0,2	0,9215 –	0,9172 1,4180	0,9127 1,4160	0,9084 1,4150	0,9042 1,4130	0,8998 1,4110	0,8957 1,4090	0,8911 1,4080
0,3	0,9518 –	0,9474 1,4230	0,9429 1,4210	0,9382 1,4190	0,9339 1,4170	0,9294 1,4160	0,9251 1,4130	0,9205 1,4120
0,4	0,9748 –	0,9703 1,4265	0,9657 1,4250	0,9611 1,4230	0,9566 1,4210	0,9521 1,4195	0,9478 1,4180	0,9431 1,4165
0,5	0,9928 –	0,9882 1,4300	0,9836 1,4280	0,9790 1,4260	0,9744 1,4240	0,9699 1,4230	0,9654 1,4200	0,9607 1,4185
0,6	1,0077 –	1,0031 1,4320	0,9985 1,4300	0,9938 1,4280	0,9893 1,4270	0,9847 1,4245	0,9801 1,4230	0,9754 1,4210
0,7	1,0200 –	1,0153 1,4340	1,0106 1,4320	1,0060 1,4300	1,0014 1,4280	0,9967 1,4260	0,9922 1,4245	0,9874 1,4225
0,8	1,0300 –	1,0254 1,4360	1,0207 1,4340	1,0160 1,4320	1,0115 1,4300	1,0068 1,4280	1,0022 1,4260	0,9975 1,4240
0,9	1,0391 –	1,0344 1,4370	1,0297 1,4355	1,0251 1,4335	1,0205 1,4315	1,0157 1,4300	1,0112 1,4280	1,0064 1,4260
1,0	1,0468 –	1,0421 1,4385	1,0374 1,4370	1,0327 1,4350	1,0280 1,4330	1,0233 1,4310	1,0187 1,4290	1,0139 1,4270

Tabla III
 Miscelas de tricaprilina-butanol, valores de densidad (g.cm⁻³) e índices de refracción

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0,0	0,8218 –	0,8178 1,4020	0,8138 1,4005	0,8100 1,3990	0,8061 1,3970	0,8021 1,3950	0,7983 1,3930	0,7943 1,3910
0,1	0,8760 –	0,8721 1,4205	0,8680 1,4190	0,8639 1,4170	0,8604 1,4150	0,8561 1,4135	0,8523 1,4120	0,8482 1,4100
0,2	0,9046 –	0,9006 1,4300	0,8966 1,4285	0,8925 1,4265	0,8887 1,4250	0,8846 1,4230	0,8809 1,4210	0,8767 1,4190
0,3	0,9225 –	0,9185 1,4360	0,9145 1,4345	0,9103 1,4325	0,9067 1,4310	0,9024 1,4290	0,8987 1,4270	0,8945 1,4250
0,4	0,9347 –	0,9307 1,4400	0,9267 1,4385	0,9225 1,4365	0,9188 1,4350	0,9146 1,4330	0,9108 1,4310	0,9067 1,4290
0,5	0,9434 –	0,9394 1,4430	0,9355 1,4415	0,9313 1,4395	0,9275 1,4375	0,9235 1,4360	0,9197 1,4340	0,9156 1,4320
0,6	0,9501 –	0,9461 1,4450	0,9421 1,4435	0,9381 1,4420	0,9342 1,4400	0,9302 1,4380	0,9264 1,4360	0,9223 1,4345
0,7	0,9553 –	0,9513 1,4470	0,9474 1,4455	0,9433 1,4435	0,9395 1,4420	0,9354 1,4400	0,9317 1,4380	0,9276 1,4360
0,8	0,9597 –	0,9557 1,4485	0,9518 1,4470	0,9478 1,4450	0,9439 1,4430	0,9398 1,4415	0,9361 1,4395	0,9320 1,4375
0,9	0,9633 –	0,9593 1,4495	0,9554 1,4480	0,9514 1,4460	0,9476 1,4445	0,9434 1,4425	0,9397 1,4410	0,9356 1,4390
1,0	0,9662 –	0,9623 1,4505	0,9583 1,4490	0,9544 1,4470	0,9504 1,4455	0,9464 1,4435	0,9427 1,4420	0,9386 1,4400

Tabla IV
 Miscelas de tributirina-etanol, valores de densidad (g.cm⁻³) e índices de refracción

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0,0	0,8031 –	0,7986 1,3650	0,7943 1,3630	0,7898 1,3610	0,7854 1,3590	0,7808 1,3570	0,7766 1,3550	0,7721 1,3530
0,1	0,8921 –	0,8877 1,3920	0,8835 1,3900	0,8789 1,3880	0,8742 1,3865	0,8698 1,3850	0,8657 1,3830	0,8612 1,3820
0,2	0,9400 –	0,9356 1,4070	0,9315 1,4050	0,9268 1,4030	0,9220 1,4010	0,9178 1,4000	0,9137 1,3980	0,9091 1,3960
0,3	0,9708 –	0,9663 1,4160	0,9620 1,4140	0,9575 1,4125	0,9525 1,4110	0,9482 1,4090	0,9440 1,4075	0,9394 1,4055
0,4	0,9913 –	0,9868 1,4225	0,9825 1,4205	0,9778 1,4190	0,9731 1,4170	0,9684 1,4160	0,9644 1,4140	0,9597 1,4120
0,5	1,0066 –	1,0021 1,4270	0,9978 1,4250	0,9932 1,4230	0,9884 1,4220	0,9839 1,4200	0,9797 1,4185	0,9751 1,4170
0,6	1,0183 –	1,0138 1,4305	1,0095 1,4285	1,0047 1,4270	0,9999 1,4250	0,9952 1,4240	0,9910 1,4220	0,9864 1,4200
0,7	1,0277 –	1,0231 1,4330	1,0187 1,4310	1,0139 1,4295	1,0091 1,4275	1,0045 1,4260	1,0002 1,4240	0,9955 1,4225
0,8	1,0349 –	1,0302 1,4355	1,0257 1,4335	1,0209 1,4315	1,0162 1,4300	1,0115 1,4280	1,0071 1,4260	1,0024 1,4240
0,9	1,0413 –	1,0366 1,4370	1,0320 1,4350	1,0273 1,4330	1,0226 1,4315	1,0178 1,4295	1,0134 1,4275	1,0086 1,4260
1,0	1,0468 –	1,0421 1,4385	1,0374 1,4370	1,0327 1,4350	1,0280 1,4330	1,0233 1,4310	1,0187 1,4290	1,0139 1,4270

En la tabla VI se recogen los valores de los parámetros " \bar{V}_2 " y " \bar{V}_1 " correspondientes a cada una de las miscelas estudiadas, expresados en centímetros cúbicos/mol, así como los valores experimentales de los volúmenes molares de los triglicéridos y alcoholes utilizados, cuyo error se estima en $\pm 0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para una probabilidad del 95%. Los errores estimados en los valores de los parámetros de ajuste para una probabilidad del 95%, expresados en centímetros cúbicos/mol son:

Miscela	\bar{V}_2	\bar{V}_1
Triacetina-Butanol	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$
Tributirina-Butanol	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$
Tricaprilina-Butanol	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$
Tributirina-Etanol	$\pm 0,3$	$\pm 0,1$
Tributirina-Hexanol	$\pm 0,4$	$\pm 0,2$

Del análisis de estos valores se puede establecer que el comportamiento de las miscelas tributirina y tricaprillina en butanol respecto al volumen molar, no difiere del correspondiente a la hipótesis de mezclas ideales anteriormente mencionada. En el caso de las miscelas tributirina-etanol; triacetina-butanol y tributirina-hexanol los valores del parámetro " \bar{V}_1 " no comprende dentro de su margen de error a los valores experimentales del volumen molar correspondiente, si bien las desviaciones de mezcla ideal, para el nivel de probabilidad elegido, suponen un error relativo inferior al 1%.

Si se calculan los valores del volumen molar relativo en exceso, definido como:

$$V_R^E = \frac{V_{exp} - V_i}{V_{exp}} \times 100 \quad (2)$$

siendo " V_{exp} ", el volumen molar experimental de la miscela y " V_i ", el volumen molar teórico de la miscela considerada como ideal, se observa cómo en el caso de las miscelas antes indicadas existen valores mayores que 0,20 (los valores inferiores se consideran dentro del error experimental) y en ningún caso superior a 0,3 que justifican las desviaciones de dichas miscelas respecto a la hipótesis de mezcla ideal. A modo de ilustración en la figura 1 se representan los valores del volumen molar relativo frente a la fracción molar de triglicérido a la temperatura de 303 K.

En las miscelas tributirina-etanol, los valores de volumen molar relativo en exceso son negativos en el intervalo de fracción molar de triglicérido comprendido entre 0,1 y 0,7 lo que indica que existen contracciones de volumen. Estas se atribuyen a un aumento en el grado de estructuración de las miscelas debido a la existencia de fuertes interacciones entre las moléculas de los componentes, principalmente enlaces de hidrógeno y fuerzas intermoleculares, y al menor tamaño de las moléculas de etanol, ya que el aumento del número de átomos de carbono del alcohol origina impedimentos de tipo estérico que entorpecen la reordenación molecular de las miscelas (Jiménez, 1974).

Tabla V
Miscelas de tributirina-hexanol, valores de densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e índices de refracción

f.m.	278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
0,0	0,8298 –	0,8262 1,4210	0,8226 1,4190	0,8190 1,4170	0,8150 1,4155	0,8115 1,4140	0,8079 1,4120	0,8042 1,4100
0,1	0,8737 –	0,8698 1,4240	0,8660 1,4220	0,8619 1,4200	0,8579 1,4180	0,8541 1,4170	0,8502 1,4150	0,8463 1,4130
0,2	0,9085 –	0,9044 1,4265	0,9005 1,4250	0,8962 1,4230	0,8921 1,4210	0,8881 1,4190	0,8840 1,4170	0,8800 1,4150
0,3	0,9369 –	0,9327 1,4290	0,9286 1,4270	0,9242 1,4255	0,9199 1,4230	0,9157 1,4215	0,9115 1,4200	0,9073 1,4175
0,4	0,9606 –	0,9562 1,4310	0,9520 1,4290	0,9475 1,4270	0,9430 1,4250	0,9387 1,4230	0,9344 1,4215	0,9301 1,4195
0,5	0,9805 –	0,9760 1,4320	0,9717 1,4310	0,9672 1,4290	0,9626 1,4270	0,9582 1,4250	0,9539 1,4230	0,9494 1,4210
0,6	0,9975 –	0,9930 1,4340	0,9886 1,4320	0,9840 1,4300	0,9794 1,4290	0,9749 1,4265	0,9705 1,4250	0,9660 1,4230
0,7	1,0121 –	1,0076 1,4350	1,0031 1,4335	0,9986 1,4320	0,9938 1,4300	0,9893 1,4280	0,9848 1,4260	0,9803 1,4245
0,8	1,0251 –	1,0205 1,4360	1,0159 1,4350	1,0113 1,4330	1,0065 1,4310	1,0019 1,4290	0,9973 1,4270	0,9928 1,4250
0,9	1,0363 –	1,0316 1,4375	1,0271 1,4360	1,0225 1,4340	1,0176 1,4320	1,0130 1,4300	1,0084 1,4280	1,0038 1,4260
1,0	1,0468 –	1,0421 1,4385	1,0374 1,4370	1,0327 1,4350	1,0280 1,4330	1,0233 1,4310	1,0187 1,4290	1,0139 1,4270

Tabla VI
Parámetros correspondientes a volúmenes molares ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

Miscela		278 K	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
Triacetina	\bar{V}_2	185,8	186,7	187,6	188,5	189,3	190,3	191,2	192,1
Butanol	\bar{V}_1	90,4	90,8	91,3	91,8	92,2	92,7	93,1	93,6
Tributirina	\bar{V}_2	288,9	290,2	291,6	292,9	294,2	295,6	296,9	298,3
Butanol	\bar{V}_1	90,2	90,6	91,1	91,6	92,0	92,5	92,9	93,4
Tricaprilina	\bar{V}_2	487,2	489,2	491,2	493,3	495,3	497,5	499,4	501,6
Butanol	\bar{V}_1	90,2	90,6	91,1	91,6	92,0	92,4	92,9	93,4
Tributirina	\bar{V}_2	288,9	290,2	291,5	292,9	294,2	295,6	296,8	298,2
Etanol	\bar{V}_1	57,2	57,5	57,7	58,0	58,4	58,7	58,9	59,3
Tributirina	\bar{V}_2	289,1	290,4	291,7	293,0	294,4	295,8	297,1	298,5
Hexanol	\bar{V}_1	123,4	123,9	124,5	125,1	125,7	126,3	126,8	127,4
Valores experimentales									
Etanol		57,4	57,7	58,0	58,3	58,7	59,0	59,3	59,7
Butanol		90,2	90,6	91,1	91,5	91,9	92,4	92,8	93,3
Hexanol		123,1	123,7	124,2	124,8	125,4	125,9	126,5	127,1
Triacetina		185,6	186,5	187,4	188,3	189,3	190,2	191,2	192,1
Tributirina		288,8	290,1	291,5	292,8	294,1	295,5	296,8	298,2
Tricaprilina		487,2	489,1	491,2	493,2	495,3	497,4	499,3	501,5

En las miscelas triacetina-butanol y tributirina-hexanol, las pequeñas desviaciones del comportamiento ideal respecto al volumen molar, se deben a expansiones de volumen atribuidas a una disminución del grado de estructuración de las miscelas (Mato, 1976), debido a la menor

diferencia de tamaños entre las moléculas y a que disminuyen las asociaciones moleculares, produciéndose un aumento del espacio vacío.

En el caso de las miscelas de tributirina y tricaprillina en butanol, la falta de semejanza en dimensiones entre

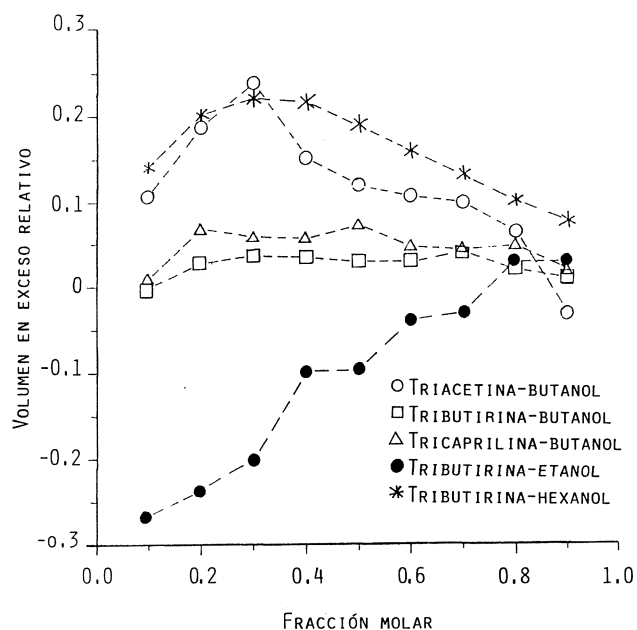


Figura 1

Variación del volumen molar en exceso relativo de las mezclas frente a la fracción molar de triglicérido a la temperatura de 303 K.

las moléculas de los componentes (Flores, 1977a) y la menor intensidad entre los enlaces de hidrógeno en el butanol, justifica el comportamiento ideal de estas mezclas respecto a los volúmenes molares parciales.

Las contracciones y expansiones relativas de volumen molar no varían significativamente, en general, dentro del intervalo de temperatura estudiado para todos los sistemas.

Relación volumen molar-temperatura

Los valores de volumen molar de las mezclas expresados en centímetros cúbicos/mol, varían con la temperatura, expresada en kelvins según la ecuación:

$$V = V_{293} + \alpha (T - 293) \tag{3}$$

siendo "V₂₉₃" el valor del volumen molar a 293 K y "α" el coeficiente de dilatación térmico molar a presión constante, expresado en centímetros cúbicos/mol y Kelvin, para el intervalo de temperatura estudiado.

Los valores de los parámetros de ajuste de la regresión lineal de los volúmenes molares experimentales frente a "T-293", correspondientes a las mezclas estudiadas, se indican en la tabla (VII). En todos los casos los errores relativos para una probabilidad del 95% son inferiores a 0,02% y 2,1% respectivamente, resultando los valores de "VNJ" inferiores a 0,0168.

De los resultados reflejados en las tablas cabe destacar que los valores del parámetro "V₂₉₃" correspondientes a las mezclas estudiadas coinciden, dentro de su margen de error, con el valor experimental del volumen mo-

lar a 293 K y que el valor del coeficiente de dilatación térmico molar a presión constante "α", varía de la siguiente forma:

- Aumenta en todas las mezclas estudiadas a medida que lo hace la fracción molar del triglicérido en las mismas, debido a que los triglicéridos utilizados poseen un coeficiente de dilatación térmico molar a presión constante superior al de los alcoholes empleados.

- Para cada fracción molar de triglicérido, aumenta en las mezclas preparadas con butanol, desde triacetina a tricaprilina, en el mismo sentido en el que lo hacen sus correspondientes coeficientes de dilatación térmico molar a presión constante.

- Para cada fracción molar de triglicérido, aumenta en las mezclas preparadas con tributirina, desde etanol a hexanol, en el mismo sentido en el que lo hacen sus correspondientes coeficientes de dilatación térmico molar a presión constante, aunque dichos aumentos son menos marcados que en el caso de los triglicéridos.

- En los cinco sistemas estudiados, se ha encontrado una relación lineal entre el parámetro "α" y la fracción molar de triglicérido "x", que puede expresarse de la forma:

$$\alpha = \alpha_1^A + (\alpha_2^T - \alpha_1^A) x \tag{4}$$

donde "α₁^A" y "α₂^T" deben corresponder al coeficiente de dilatación térmico molar a presión constante del alcohol y triglicérido, respectivamente, y "x" la fracción molar del triglicérido en la mezcla. Resultando los valores de "VNJ" inferiores a 0,3996 en todos los casos.

Los valores de los parámetros de ajuste de las regresiones lineales, expresados en centímetros cúbicos/mol y Kelvin, junto con sus errores para una probabilidad del 95% son:

Miscela	α ₂ ^T	α ₁ ^A
Triacetina-Butanol	0,179±0,007	0,092±0,002
Tributirina-Butanol	0,269±0,004	0,091±0,002
Tricaprilina-Butanol	0,409±0,003	0,090±0,002
Tributirina-Etanol	0,265±0,007	0,059±0,002
Tributirina-Hexanol	0,269±0,004	0,115±0,002

Los valores de "α" correspondientes a los productos de partida, expresados en centímetros cúbicos/mol y Kelvin, junto con sus errores para una probabilidad del 95% son:

Componente	α (cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Triacetina	0,185 ± 0,002
Tributirina	0,267 ± 0,002
Tricaprilina	0,409 ± 0,004
Butanol	0,089 ± 0,001
Etanol	0,066 ± 0,001
Hexanol	0,112 ± 0,002

Del análisis de estos resultados se deduce que las mezclas de tributirina y tricaprilina en butanol cumplen la

Tabla VII
Valores de los parámetros de ajuste " V_{293} " ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) y " α " ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

	Triacetina Butanol		Tributirina Butanol		Tricaprilina Butanol		Tributirina Etanol		Tributirina Hexanol	
	V_{293}	α	V_{293}	α	V_{293}	α	V_{293}	α	V_{293}	α
0,0	91,52	0,089	91,52	0,089	91,52	0,089	58,34	0,066	124,79	0,112
0,1	101,32	0,099	111,67	0,108	131,68	0,121	81,59	0,083	141,78	0,129
0,2	111,10	0,110	131,85	0,126	171,91	0,154	105,03	0,101	158,69	0,145
0,3	120,85	0,120	151,97	0,145	212,09	0,186	128,45	0,121	175,56	0,162
0,4	130,50	0,128	172,11	0,163	252,27	0,219	151,98	0,141	192,38	0,178
0,5	140,17	0,136	192,29	0,181	292,47	0,250	175,45	0,160	209,16	0,193
0,6	149,85	0,145	212,39	0,198	332,67	0,282	198,95	0,182	225,93	0,208
0,7	159,52	0,153	232,51	0,216	372,86	0,313	222,41	0,203	242,70	0,223
0,8	169,15	0,163	252,68	0,232	412,96	0,346	245,98	0,225	259,44	0,238
0,9	178,72	0,168	272,72	0,249	453,08	0,378	269,42	0,246	276,20	0,252
1,0	188,37	0,185	292,82	0,267	493,24	0,409	292,82	0,267	292,82	0,267

ley de aditividad respecto de los coeficientes de dilatación térmico molar a presión constante, ya que los valores de los parámetros " α_2^A " y " α_1^A ", comprenden dentro de sus márgenes de error a los valores de α correspondientes a los productos de partida. En el caso de las mezclas de tributirina-etanol, triacetina-butanol y tributirina-hexanol los valores de " α_1^A " no comprenden, dentro de los límites de error, los valores del coeficiente de dilatación térmico de estos alcoholes, en justa correspondencia con

las contracciones y expansiones de volúmenes observadas experimentalmente para estos sistemas.

3.2. Refracción molar de las mezclas

Los valores de refracción molar de las mezclas se han determinado a partir de los valores experimentales del índice de refracción, de la densidad y del peso molecular medio mediante la expresión (Glastone, 1968):

Tabla VIII
Parámetros correspondientes a refracciones molares ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

Miscela	\bar{R}_1	283 K	288 K	293 K	298 K	303 K	308 K	313 K
Triacetina	\bar{R}_2	48,6	48,7	48,7	48,7	48,7	48,8	48,8
Butanol	\bar{R}_1	22,1	22,1	22,1	22,1	22,2	22,2	22,2
Tributirina	\bar{R}_2	76,3	76,3	76,3	76,4	76,5	76,5	76,6
Butanol	\bar{R}_1	22,1	22,1	22,1	22,1	22,2	22,2	22,2
Tricaprilina	\bar{R}_2	131,6	131,8	131,8	131,9	132,0	132,1	132,1
Butanol	\bar{R}_1	22,1	22,1	22,2	22,2	22,2	22,2	22,2
Tributirina	\bar{R}_2	76,3	76,3	76,4	76,5	76,6	76,6	76,7
Etanol	\bar{R}_1	12,9	12,9	12,9	13,0	13,0	13,0	13,0
Tributirina	\bar{R}_2	76,2	76,4	76,4	76,5	76,5	76,5	76,6
Hexanol	\bar{R}_1	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4	31,5	31,5
Valores experimentales								
Etanol		12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9	12,9
Butanol		22,1	22,1	22,1	22,1	22,2	22,2	22,2
Hexanol		31,4	31,4	31,4	31,4	31,5	31,5	31,5
Triacetina		48,6	48,7	48,7	48,7	48,8	48,8	48,8
Tributirina		76,2	76,4	76,4	76,4	76,5	76,5	76,6
Tricaprilina		131,6	131,7	131,7	131,9	132,0	132,1	132,2

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{P} \quad (5)$$

siendo "R" la refracción molar de la mezcla expresada en centímetros cúbicos/mol, "P" la densidad, "M" el peso molecular de la mezcla y "n" el índice de refracción.

Relación refracción molar-composición

De forma similar a como se ha procedido para el volumen molar de una mezcla binaria se llega para la refracción molar a una relación lineal entre la refracción molar experimental, "R", de la mezcla y la fracción molar, "x", del triglicérido:

$$R = \bar{R}_1 + (\bar{R}_2 - \bar{R}_1)x \quad (6)$$

donde " \bar{R}_1 " y " \bar{R}_2 " son los valores de la refracción molar parcial del alcohol y del triglicérido respectivamente, que deben corresponder a los valores de la refracción molar parcial de dichos productos determinados experimentalmente, caso de que su comportamiento sea ideal. En la tabla VIII se recogen los valores de los parámetros " \bar{R}_1 " y " \bar{R}_2 " correspondientes a cada una de las mezclas estudiadas, expresados en centímetros cúbicos/mol y los valores experimentales de las refracciones molares de los alcoholes y triglicéridos utilizados, cuyo error se estima en 0,1 cm³.mol⁻¹ para una probabilidad del 95%, resultando los valores de "VNJ" inferiores a 0,0023.

Los errores estimados en los valores de los parámetros de ajuste " \bar{R}_1 " y " \bar{R}_2 " para una probabilidad del 95%, expresados en centímetros cúbicos/mol son:

Miscela	\bar{R}_2	\bar{R}_1
Triacetina-Butanol	±0,1	±0,1
Tributirina-Butanol	±0,2	±0,1
Tricaprilina-Butanol	±0,1	±0,1
Tributirina-Etanol	±0,2	±0,1
Tributirina-Hexanol	±0,2	±0,1

Del análisis de estos valores se deduce que el comportamiento de las mezclas estudiadas no difiere del correspondiente a la hipótesis de mezcla ideal, en relación a sus refracciones molares parciales. Esto conduce a pensar que las pequeñas contracciones de volumen observadas en el sistema tributirina-etanol y las expansiones de volumen observadas en los sistemas triacetina-butanol y tributirina-hexanol, no ocasionan alteración alguna significativa en las estructuras electrónicas de las moléculas constituyentes de las mezclas (Hirschfelder, 1969).

Relación refracción molar-temperatura

Dentro del intervalo de temperatura estudiado, la refracción molar de las mezclas permanece prácticamente constante. Este hecho está de acuerdo con la ecuación (5) que fue establecida como independiente de la temperatura o presión.

BIBLIOGRAFIA

Artículos de revista:

- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Tabernero de la Linde, P. (1974).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. I. Volúmenes parciales molares, índices de refracción y viscosidades de disoluciones de ácido láurico en hexano y ciclohexano".- *Grasas y Aceites*, **26**, 216-220.
- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Galán Vallejo, M. (1977a).- "Estudios físico-químicos de mezclas 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**, 77-83.
- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Plaza Delgado, A. (1977b).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. III. Tensiones superficiales en disoluciones de los ácidos láurico y oleico en hexano y ciclohexano. Valores de la función combinada (cociente tensión superficial/viscosidad cinemática)".- *Grasas y Aceites* **28**, 337-344.
- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Cabrera Martín, J. (1977c).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. IV. Relaciones entre tensión superficial y viscosidad cinemática en mezclas de aceites de oliva, ácido oleico o ácido láurico, con hexano o ciclohexano".- *Grasas y Aceites* **28**, 415-419.
- Flores Luque, V.; Galán Vallejo, M.; Cantero Moreno, D.; Quiroga Alonso, J.M.; Gómez Herrera, C.; Cabrera Martín, J. (1979a).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. VI. Volúmenes molares parciales, índices de refracción y viscosidades de disoluciones de los ácidos láurico u oleico en tricloroetileno o tetracloroetileno. Aplicación de la ecuación de fluidez de Hildebrand".- *Grasas y Aceites* **30**, 75-81.
- Flores Luque, V.; Galán Vallejo, M.; Sales Márquez, D.; Gómez Herrera, C. (1979b).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. VII. Tensiones superficiales en disoluciones de los ácidos láurico u oleico en tricloroetileno o tetracloroetileno. Valores de la función combinada (cociente tensión superficial/viscosidad cinemática)".- *Grasas y Aceites* **30**, 355-359.
- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Galán Vallejo, M.; Sancho González, A.M.^a (1983).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. VIII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de las disoluciones de laurato de metilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno".- *Grasas y Aceites* **34**, 95-100.
- Flores Luque, V.; Galán Vallejo, M.; López Torres, M.A.; Gómez Herrera, C. (1984).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. IX. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de las disoluciones de laurato de n-hexilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno".- *Grasas y Aceites* **35**, 81-88.
- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Galán Vallejo, M.; López Torres, M.A. (1987).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. XI. Refracción molar, volumen molar y viscosidad dinámica en disoluciones de aceites refinados de soja o de girasol en tricloroetileno o percloroetileno".- *Grasas y Aceites* **38**, 104-109.
- Jiménez, E.; Paz Andrade, M.I. (1974).- "Volúmenes de exceso de mezclas líquidas polares".- *Anales de Química* **70**, 103-106.
- Mato, F.; Fernández-Polanco, F. (1976).- "Propiedades dieléctricas de mezclas líquidas".- *Anales de Química* **72**, 280-284.
- Muñoz Cueto, M.^a J.; Galán Vallejo, M.; Flores Luque, V. (1990a).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. XII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de disoluciones de miristato de metilo en ciclohexano, hexano, tetracloroetileno o tricloroetileno".- *Grasas y Aceites* **41**, 59-68.
- Muñoz Cueto, M.^a J.; Galán Vallejo, M.; Martínez Moreno, J.M.; Flores Luque, V. (1990b).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. XIII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de disoluciones de palmitato de metilo en ciclohexano, hexano, tetracloroetileno o tricloroetileno".- *Grasas y Aceites* **41**, 324-331.
- Muñoz Cueto, M.^a J.; Galán Vallejo, M.; Flores Luque, V. (1991).- "Estudios físico-químicos de mezclas de aceites vegetales. XIV. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de disoluciones de estearato de metilo en ciclohexano, hexano, tetracloroetileno o tricloroetileno".- *Grasas y Aceites* **42**, 14-21.

Libros:

- Glastone, S. (1968).- "Tratado de Química Física".- Ed. Aguilar, Madrid.
- Hirschfelder, J.O.; Curtis, Ch. F. and Bird, R.B. (1969).- "Molecular Theory of Gases and Liquids".- John Wiley and Sons. New York.

(Recibido: Marzo 1992)