

## Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. XV. Aplicación de las ecuaciones de Andrade y Krone a disoluciones de miristato de metilo y ciclohexano, hexano, tetracloroetileno o tricloroetileno

Por M<sup>a</sup> J. Muñoz Cueto, M. Galán Vallejo, M. Rodríguez Rodríguez y R. Martín Minchero

Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Cádiz. Apartado 40. 11510 Puerto Real (Cádiz)

### RESUMEN

Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. XV. Aplicación de las ecuaciones de Andrade y Krone a disoluciones de miristato de metilo y ciclohexano, hexano, tetracloroetileno o tricloroetileno.

Se aplican las ecuaciones de Andrade y Krone, que relacionan la viscosidad de los líquidos con la temperatura, a disoluciones de compuestos orgánicos de diferentes estructuras químicas formadas por miristato de metilo y ciclohexano, hexano, tetracloroetileno o tricloroetileno, en el intervalo de temperatura de 283 a 313 K, comparándose los resultados obtenidos con los experimentales.

**PALABRAS-CLAVE:** Aceite vegetal — Disolvente orgánico — Miristato de metilo — Miscela — Viscosidad.

### SUMMARY

Physico-chemical studies concerning miscelles of vegetable oils. XV. Application of Andrade and Krone equations to methyl myristate solutions in cyclohexane, hexane, tetrachloroethylene or trichloroethylene.

Andrade and Krone equations, relating viscosity of liquids and temperature, are applied to solutions of organic compounds with different chemical structures, constituted by methyl myristate and cyclohexane, hexane, tetrachloroethylene or trichloroethylene. Temperature range studied is 283-313 K. The results are compared with experimental data.

**KEY-WORDS:** Methyl myristate — Miscella — Organic solvent — Vegetable oil — Viscosity.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las teorías y/o ecuaciones desarrolladas sobre viscosidad de líquidos newtonianos se pueden clasificar en dos grupos: teorías basadas en propiedades moleculares (Andrade, 1934; Kirkwood, 1968; Mayer y Montroll, 1941; Mayer, 1947 y Born y Green, 1946) y teorías basadas en modelos. De estas últimas, hay que destacar las teorías basadas en el modelo de energía de activación (Ewell y Eyring, 1937; Ree y cols., 1964; Eyring e Ihon, 1969; Hogemboom, 1967 y Faerber y cols., 1970).

Relacionadas con el modelo de energía de activación se han desarrollado aproximaciones empíricas que han conducido a relaciones útiles para interpolar datos de viscosidad. La relación empírica más usada es la propuesta por Andrade, 1930:

$$\eta = \lambda e^{E/RT} \quad (1)$$

donde " $\eta$ " es el valor de la viscosidad dinámica (mPa. s) a la temperatura absoluta " $T$ " (K), " $\lambda$ " y " $E$ " son constantes características de cada líquido y " $R$ " es la constante de los gases perfectos.

Según la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann, el número de moléculas que poseen la energía necesaria para "fluir" está relacionado con el factor " $\exp(-\theta/RT)$ ", donde " $\theta$ " es la energía de activación molar de flujo. La velocidad de flujo, y por tanto la viscosidad, inversa de la fluidez, dependerá del mismo, como indica la ecuación (1) en la cual se puede tomar " $E$ " como equivalente a la energía de activación de flujo.

El factor " $\lambda$ " de la ecuación (1) depende fundamentalmente del peso molecular y del volumen molar del líquido, de acuerdo con la definición de Van der Waals (Andrade, 1934).

Posteriormente (Krone, 1983), se ha propuesto otra ecuación que relaciona la viscosidad con la temperatura basada en la hipótesis de que el transporte de cantidad de movimiento tiene lugar a través de capas adyacentes de moléculas en movimiento relativo. Las moléculas que intervienen en el flujo permanecen en sus respectivas capas sometidas a la acción del campo de fuerzas de sus vecinas, al tiempo que interaccionan con moléculas de la capa adyacente. Por tanto, en el cálculo del transporte de cantidad de movimiento, debe incluirse no la masa de una molécula, sino la masa de las moléculas que intervienen en dicha interacción como una unidad. La ecuación propuesta es de la forma:

$$\ln [\eta/(T-T_0)] = (E^*/RT) + \ln \beta \quad (2)$$

donde " $\eta$ " es la viscosidad dinámica, " $T_0$ " un parámetro cuyo producto por la constante de Boltzmann, representa la energía térmica media que no es aprovechada para que aumente la frecuencia de interacciones entre moléculas de capas adyacentes, " $E^*$ " la energía de activación necesaria para crear un hueco; " $R$ " la constante de los gases perfectos y " $\beta$ " un parámetro definido por la expresión:

$$\beta = (\alpha \delta n k M) / h N$$

siendo " $\alpha$ " la fracción de movimientos térmicos que producen la interacción entre capas adyacentes, " $\delta$ " la distancia entre capas medida de eje a eje, " $n$ " el número de moléculas por unidad de superficie, " $M$ " el peso molecular, " $N$ " el número de Avogadro, " $k$ " la constante de Boltzmann y " $h$ " la constante de Planck.

2. DISCUSIÓN

Ecuación de Andrade

Se ha aplicado la ecuación (1) a los datos experimentales de viscosidad (Muñoz, 1990) modificada de la forma que se indica a continuación, tomando como temperatura de referencia del intervalo de medida 303 K. De esta forma el parámetro "ln η<sub>303</sub>" debe coincidir, para cada disolución, con el valor experimental del logaritmo neperiano de la viscosidad a 303 K.

$$\ln \eta = \ln \eta_{303} + E/R [(1/T)-(1/303)] \quad (3)$$

Los valores de los parámetros "ln η<sub>303</sub>" y "E" se indican en la Tabla I. Los errores porcentuales máximos que les afectan, para una probabilidad del 95%, son del 8% y 7%, respectivamente. Los valores del porcentaje de la varianza no justificada por la regresión, [VNJ = 100(1-r<sup>2</sup>)(1-1)/(l-2); donde "r" es el coeficiente de correlación lineal e "l" el número de pares de datos] son inferiores a 0,42.

Tabla I. Parámetros de la ecuación de Andrade

X <sub>éster</sub>	Miristato de metilo Ciclohexano		Miristato de metilo Hexano		Miristato de metilo Tetracloroetileno		Miristato de metilo Tricloroetileno	
	E	lnη <sub>303</sub>	E	lnη <sub>303</sub>	E	lnη <sub>303</sub>	E	lnη <sub>303</sub>
0.10	2616	0.124	2396	-0.715	2013	0.245	1895	-0.226
0.20	2824	0.298	2397	-0.368	2472	0.349	2238	0.037
0.30	3093	0.459	2481	-0.107	2807	0.505	2669	0.304
0.40	3469	0.641	2600	0.119	3133	0.659	3150	0.510
0.50	3701	0.762	2943	0.317	3374	0.791	3492	0.694
0.60	3939	0.889	3343	0.519	3674	0.917	3727	0.852
0.70	4135	1.012	3563	0.731	3833	1.026	3904	0.987
0.80	4195	1.120	3771	0.931	3983	1.129	3935	1.104
0.90	4118	1.215	3942	1.123	4001	1.218	4086	1.210

Los valores de los parámetros "ln η<sub>303</sub>" y "E" varían de forma creciente con el contenido de éster metílico en la disolución, observándose para la misma fracción molar de éster metílico, un aumento del valor de "E" en el sentido de las disoluciones con hexano, tricloroetileno o tetracloroetileno y ciclohexano.

Las diferencias existentes entre el valor experimental de la viscosidad de las disoluciones a 303 K y el valor de "η<sub>303</sub>" obtenido del ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (3) son inferiores al 1% en todos los casos.

Ecuación de Krone

Al aplicar la ecuación (2) a los mismos valores experimentales de viscosidad, se ha encontrado que el valor de T<sub>0</sub> que hace mínimo el valor de la raíz cuadrada de las desviaciones cuadradas medias,

$$[\text{RMSD}(\eta)] = [\sum(\eta_{\text{estimado}} - \eta_{\text{experimental}})^2 / l]^{1/2} \text{ es } 0 \text{ K.}$$

Los valores de los parámetros "ln β" y "E#" obtenidos se indican en la Tabla II. Los errores porcentuales máximos que los afectan, para una probabilidad del 95%, son del 3% y 5%, respectivamente, siendo los valores del porcentaje de la varianza no justificada por la regresión inferiores a 0,28.

Tabla II. Parámetros de la ecuación de Krone

X <sub>éster</sub>	Miristato de metilo Ciclohexano		Miristato de metilo Hexano		Miristato de metilo Tetracloroetileno		Miristato de metilo Tricloroetileno	
	E'	lnβ	E'	lnβ	E'	lnβ	E'	lnβ
0.10	3207	-10.917	2987	-11.391	2604	-9.894	2486	-10.070
0.20	3415	-11.088	2988	-11.045	3063	-10.453	2829	-10.376
0.30	3684	-11.375	3072	-10.924	3398	-10.853	3261	-10.826
0.40	4060	-11.816	3191	-10.895	3724	-11.241	3741	-11.418
0.50	4292	-12.081	3534	-11.266	3966	-11.510	4083	-11.802
0.60	4530	-12.350	3934	-11.730	4265	-11.881	4318	-12.034
0.70	4726	-12.552	4154	-11.882	4424	-12.037	4495	-12.193
0.80	4791	-12.552	4367	-12.037	4574	-12.183	4531	-12.136
0.90	4720	-12.338	4538	-12.128	4597	-12.131	4682	-12.282

Se observa que los parámetros "ln β" y "E#" en valor absoluto, varían regularmente de forma creciente con el contenido de éster metílico en la disolución.

El hecho de que T<sub>0</sub> sea igual a cero, en el intervalo de temperatura estudiado, al aplicar la ecuación de Krone puede suponer que, a las temperaturas estudiadas, cada molécula vibra dentro del campo de fuerzas de sus vecinas sin desplazar a una molécula de una capa adyacente a la siguiente.

Debido a que las moléculas que forman la disolución no son esféricas, existen interacciones diferentes con sus vecinas según la dirección y, consecuentemente, estas disoluciones pueden considerarse más "sólido-líquido" que "gas-líquido". Por ello, se puede suponer que existe estructura local en dicho intervalo de temperatura, en concordancia con el modelo simplificado de "retículo" ya formulado para estas disoluciones (Muñoz, 1990) y otras similares (Flores, 1974 y 1977).

3. CONSIDERACIONES FINALES

Dado que los mejores ajustes a la ecuación de Krone se obtienen cuando el parámetro T<sub>0</sub> es igual a cero, tanto dicha ecuación como la de Andrade tienen dos parámetros, y es posible compararlas, observándose que los valores de los parámetros energéticos de ambas ecuaciones presentan las mismas secuencias de variación, si bien la ecuación de Krone resulta más adecuada como se deduce de los menores valores del porcentaje de varianza no justificada por la regresión.

En consecuencia, se confirma para las disoluciones estudiadas la validez de la hipótesis de transporte de cantidad de movimiento empleada en la deducción de la ecuación de Krone.

## BIBLIOGRAFÍA

- Andrade, E.N. da C. (1930).- "The viscosity of liquids".- *Nature* **125**, 309.
- Andrade, E.N. da C. (1934).- "A theory of the viscosity of liquids".- *Phil. Mag.* **17**, 497-511.
- Born, M.; Green, H.S. (1947).- "A general kinetic theory of liquids I. The molecular distribution functions".- *Proc. Roy. Soc.* **188 A**, 10-18.
- Ewell, R.H.; Eyring, H. (1937).- "Theory of the viscosity of liquids as a function of temperature and pressure".- *J.Chem.Phys.* **5**, 726-736.
- Eyring, H.; Ihon, M.S. (1969).- "Significant Liquids Structures".- (Ed.) John Wiley and Sons, INC, New York.
- Faeber, G.L.; Kim, S.W.; Eyring, H. (1970).- "Viscous-slow and glass-transition temperature of some hydrocarbons".- *J. Phys. Chem.* **74**, 3510-3518.
- Flores Luque, V.; Pereda Marín, J.; Cabrera Martín, J.; Gómez Herrera, C. (1974).- "Estudios sobre volúmenes específicos, tensión superficial y viscosidad en las disoluciones de aceite de oliva y hexano".- *Grasas y Aceites* **25**, 18-28.
- Flores Luque, V.; Gómez Herrera, C.; Galán Vallejo, M. (1977).- "Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales II. Volúmenes parciales molares, índices de refracción y viscosidad de disoluciones de ácido oléico en hexano y ciclohexano".- *Grasas y Aceites* **28**, 77-83.
- Hogemboom, D.L.; Webb, W.; Dixon, J.A. (1967).- "Viscosity of several liquid Hydrocarbons as a function of temperature, pressure and free volume".- *J. Chem.Phys.* **46**, 2586-2598.
- Kirkwood, J.G. (1968).- "Theory of Liquids".- (Ed.) Alder B.S., New York.
- Krone, R.B. (1983).- "A viscosity-temperature relation for newtonian liquids".- *Chem.Eng.Commun.* **22**, 161-180.
- Mayer, J.E.; Montroll, E. (1941).- "Molecular distribution".- *J. Chem.Phys.* **9**, 2-16.
- Mayer, J.E. (1947).- "Integral equations between distribution functions of molecules".- *J. Chem.Phys.* **15**, 187-201.
- Muñoz Cueto, M<sup>a</sup>. J.; Galán Vallejo, M.; Flores Luque, V. (1990) - "Estudios físico-químicos de aceites vegetales XII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de disoluciones de miristato de metilo en ciclohexano, hexano, tetracloroetileno".- *Grasas y Aceites* **41**, 59-68.
- Ree, T.; Ree, T.S.; Eyring, H. (1964).- "Significant structure theory of transport phenomena".- *J. Phys.Chem.* **68**, 3262-3267.

(Recibido: Septiembre 1993)