

## **MEDICIÓN Y MODELADO: DENSIDAD, VELOCIDAD DEL SONIDO Y VISCOSIDAD DEL SISTEMA BINARIO TOLUENO + ACETATO DE METILO A DISTINTAS TEMPERATURAS**

### **MEASUREMENT AND MODELING: DENSITY, SOUND SPEED AND VISCOSITY OF BINARY SYSTEM TOLUENE + METHYL ACETATE AT DIFFERENT TEMPERATURES**

**Alberto Camacho<sup>1</sup>, Alejandra Mariano<sup>1\*</sup>, Lelia Mussari<sup>1</sup>, Ruben Tabarrozi<sup>1</sup>, Salvador Canzonieri<sup>1</sup>**

(1) Universidad Nacional del Comahue, Facultad de Ingeniería, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén – Argentina

\*Investigador CONICET (e-mail: alejandra.mariano@fain.uncoma.edu.ar)

*Recibido: 02/05/2011 - Evaluado: 18/06/2011 - Aceptado: 13/09/2011*

#### **RESUMEN**

Se estudió el efecto de la temperatura sobre el volumen molar, la velocidad del sonido, la viscosidad y las propiedades derivadas para el sistema binario tolueno + acetato de metilo a 15, 20, 25, 30, 35, 40, y 45 °C y a presión atmosférica. De las propiedades medidas se calculó, el volumen molar de exceso, la desviación de la velocidad del sonido, la desviación de la viscosidad y el exceso de energía de activación por flujo viscoso. El volumen molar de exceso y la desviación de la velocidad del sonido presentaron valores positivos, mientras que la desviación de la viscosidad resultó negativa. Se aplicaron ecuaciones empíricas a las propiedades derivadas para determinar sus parámetros de ajuste, obteniéndose buenos resultados. Se realizó la predicción de la velocidad del sonido con modelos disponibles en la literatura y la predicción de la viscosidad con modelos de contribución de grupos; en ambos casos los resultados obtenidos fueron aceptables.

#### **ABSTRACT**

It was studied the effects of temperature on molar volume, speed of sound, viscosity and their derived properties for the binary system toluene + methyl acetate at 15, 20, 25, 30, 35, 40, and 45 °C and atmospheric pressure. From the measurement properties, excess molar volume, deviation of the speed of sound, deviation of viscosity and excess energy of activation for viscous flow were calculated. The excess molar volume and the deviation of the sound speed presented positive values, whereas the deviation of viscosity was negative. Empiric equations were applied to the derived properties to determine the adjustment parameters, obtaining good results. The prediction of the sound speed with models available in literature and the prediction of the viscosity with group contribution models were realized; in both cases the results obtained were acceptable.

Palabras clave: densidad; velocidad del sonido; viscosidad; modelado

Keywords: density; speed of sound; viscosity; modeling

## INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades físicas y de transporte de sustancias puras y de sus mezclas ha ganado un gran interés durante los últimos años (Mariano & Postigo, 2006; Iloukhani *et al.*, 2006; Rathnam *et al.*, 2005), debido a la importante información suministrada por las magnitudes de exceso que ayudan a alcanzar una mayor comprensión respecto a la estructura de los líquidos y sus interacciones.

Este trabajo forma parte del estudio que nuestro grupo ha realizado acerca de mezclas binarias y ternarias formadas por hidrocarburos aromáticos y ésteres lineales (Mariano *et al.*, 2007a; Mariano *et al.*, 2007b; Postigo *et al.*, 2008; Postigo *et al.*, 2009; Mariano *et al.*, 2010). El propósito de este trabajo es estudiar el efecto de la temperatura sobre el volumen, la velocidad del sonido, viscosidad para el sistema binario tolueno + acetato de metilo en todo el rango de composición a 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 °C y a presión atmosférica y analizar el tipo de interacciones que presenta este sistema.

A partir de las propiedades medidas se calculó las siguientes magnitudes derivadas: volumen molar de exceso, desviación de la velocidad del sonido, desviación de la viscosidad y energía de exceso de activación por flujo viscoso. Las magnitudes derivadas fueron ajustadas a la ecuación polinomial de Redlich y Kister (1948). Se realizó el ajuste de la viscosidad con las expresiones de McAllister (1960) y Katti y Chaudri (1964).

Se realizó la predicción de las velocidades del sonido de la mezcla binaria, utilizando información experimental de los componentes puros, con los modelos predictivos propuestos por Nomoto (1953; 1958), Van Dael (1975) y Ernst *et al.* (1979), y de las viscosidades de mezclas utilizando los modelos de contribución de grupos propuestos por Wu (1986) y Cao *et al.* (1993).

## METODOLOGÍA

Los productos químicos utilizados fueron tolueno (> 99,8%), provisto por Aldrich y acetato de metilo (> 99,0%) suministrado por Merck; ambos compuestos fueron tratados previamente a su utilización, se desgasificaron con un equipo de ultrasonido y se les añadió tamiz molecular de Fluka tipo 0,3 nm, producto desecante para reducir al mínimo la presencia de humedad.

Las mezclas fueron preparadas por diferencia de pesada, utilizando una balanza electrónica (AND HR-200) de precisión  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g. La incertidumbre en la estimación de la fracción molar es  $\pm 2 \times 10^{-4}$ .

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. El principio de medida de la velocidad del sonido se basa en la determinación del tiempo que tarda un pulso ultrasónico en recorrer una distancia fija a través el líquido problema. 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  $0,05 \text{ m s}^{-1}$ .

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  $\pm 0,005 \text{ mPa s}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se comparan los valores experimentales de densidad ( $\rho$ ), velocidad del sonido ( $u$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) a las distintas temperaturas con los datos disponibles en la literatura; en general, el grado de concordancia obtenido es bueno.

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

Componente		Temperatura / (°C)						
		15	20	25	30	35	40	45
$\rho / (\text{kg m}^{-3})$								
Tolueno	Exp.	871,66	867,00	862,34	857,65	852,96	848,24	843,51
	Lit.	871,30 <sup>(1)</sup>	866,93 <sup>(2)</sup>	862,29 <sup>(2)</sup>	857,54 <sup>(3)</sup>	852,85 <sup>(5)</sup>	848,15 <sup>(5)</sup>	-
Acetato de metilo	Exp.	940,52	933,97	927,36	920,70	913,97	907,17	900,32
	Lit.	-	934,20 <sup>(3)</sup>	927,30 <sup>(4)</sup>	920,40 <sup>(4)</sup>	-	906,40 <sup>(4)</sup>	-
$u / (\text{m s}^{-1})$								
Tolueno	Exp.	1352,4	1329,5	1306,3	1283,8	1262,0	1240,2	1218,9
	Lit.	-	-	1304,0 <sup>(5)</sup>	1285 <sup>(7)</sup>	1262,0 <sup>(5)</sup>	-	-
Acetato de metilo	Exp.	1201,7	1178,2	1154,0	1130,3	1107,0	1083,7	1060,5
	Lit.	-	-	1150,6 <sup>(6)</sup>	-	-	-	-
$r / (\text{mPa s})$								
Tolueno	Exp.	0,6365	0,5939	0,5592	0,5279	0,4972	0,4699	0,4447
	Lit.	0,6299 <sup>(8)</sup>	0,5925 <sup>(8)</sup>	0,5525 <sup>(1)</sup>	0,5272 <sup>(8)</sup>	0,4980 <sup>(5)</sup>	0,4851 <sup>(10)</sup>	0,4400 <sup>(11)</sup>
Acetato de metilo	Exp.	0,4032	0,3820	0,3627	0,3446	0,3276	0,3129	0,2983
	Lit.	0,4034 <sup>(9)</sup>	0,3850 <sup>(3)</sup>	0,3640 <sup>(3)</sup>	0,3432 <sup>(9)</sup>	0,3261 <sup>(9)</sup>	0,3105 <sup>(9)</sup>	0,2936 <sup>(9)</sup>

<sup>(1)</sup>Palaiologou y Molinou (1995). <sup>(2)</sup>Cerdeiriña *et al.* (2001). <sup>(3)</sup>Riddick y Bunger (1970). <sup>(4)</sup>TRC (1966). <sup>(5)</sup>George y Sastry (2003). <sup>(6)</sup>Canosa *et al.* (1998). <sup>(7)</sup>Krishanan *et al.* (1995). <sup>(8)</sup>Moumouzias y Ritzoulis (1997). <sup>(9)</sup>Viswanath y Natarajan (1989). <sup>(10)</sup>Singh *et al.* (1984). <sup>(11)</sup>Eyers' y Williams (1987).

En la Tabla 2 se presentan los valores experimentales de densidad, velocidad del sonido y viscosidad de la mezcla binaria a las distintas temperaturas. Las densidades a 25 °C fueron publicadas previamente (Postigo *et al.*, 2008).

A partir de los datos experimentales de densidad ( $\rho$ ), velocidad del sonido ( $u$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) fueron calculadas las magnitudes derivadas: volumen molar de exceso ( $V^E$ ), desviación de la velocidad del sonido ( $\Delta u$ ), desviación de la viscosidad ( $\Delta \eta$ ) y energía de exceso de activación por flujo viscoso ( $\Delta G^{*E}$ ):

$$V^E = V - (x_1 M_1 / \rho_1 + x_2 M_2 / \rho_2) \quad (1)$$

$$\Delta u = u - (x_1 u_1 + x_2 u_2) \quad (2)$$

$$\Delta \eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (3)$$

$$\Delta G^{*E} = RT[\ln(\eta M) - (x_1 \ln(\eta_1 M_1) + x_2 \ln(\eta_2 M_2))] \quad (4)$$

Donde  $x$  es la fracción molar,  $M$  es la masa molar,  $V$  es el volumen molar de la mezcla,  $\rho$  es la densidad,  $u$  es la velocidad del sonido,  $\eta$  es la viscosidad dinámica y  $\nu$  es la viscosidad cinemática. Siendo  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. Los subíndices 1 y 2 corresponden a los componentes tolueno y acetato de metilo, respectivamente.

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

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

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

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

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.

Tabla 2: Densidad ( $\rho$ ), velocidad del sonido ( $u$ ) y viscosidad ( $\eta$ ) de la mezcla binaria x1 tolueno + x2 acetato de metilo.

T / (°C)	15	20	25	30	35	40	45
$x_1$				$\rho / (\text{kg m}^{-3})$			
0,0979	937,05	930,78	924,49	918,15	911,75	905,30	898,79
0,2072	927,02	921,00	914,99	908,91	902,79	896,60	890,38
0,3165	917,93	912,14	906,36	900,53	894,65	888,75	882,79
0,4163	910,41	904,83	899,24	893,62	887,96	882,27	876,52
0,4471	908,22	902,70	897,16	891,60	886,00	880,36	874,69
0,5141	903,60	898,19	892,79	887,36	881,89	876,38	870,85
0,5694	900,00	894,70	889,39	884,06	878,70	873,29	867,87
0,6151	897,13	891,90	886,66	881,42	876,14	870,82	865,47
0,6965	892,31	887,20	882,11	876,98	871,84	866,67	861,46
$x_1$				$u / (\text{m s}^{-1})$			
0,0979	1239,5	1216,6	1193,2	1169,1	1145,5	1122,3	1099,3
0,2072	1255,9	1233,1	1209,9	1185,9	1162,5	1139,5	1116,6
0,3165	1273,0	1250,2	1227,1	1203,2	1179,8	1157,0	1134,2
0,4163	1288,3	1265,6	1242,5	1218,8	1195,5	1172,8	1150,1
0,4471	1293,1	1270,4	1247,3	1223,5	1200,3	1177,6	1155,0
0,5141	1303,5	1280,9	1257,9	1234,3	1211,2	1188,6	1166,1
0,5694	1312,0	1289,5	1266,6	1242,9	1219,9	1197,3	1174,8
0,6151	1319,1	1296,5	1273,7	1250,1	1227,1	1204,6	1182,2
0,6965	1331,3	1308,9	1286,1	1262,6	1239,7	1217,3	1195,0
$x_1$				$\tau / (\text{mPa s})$			
0,1026	0,4225	0,3995	0,3785	0,3600	0,3420	0,3256	0,3105
0,2018	0,4384	0,4143	0,3929	0,3725	0,3535	0,3369	0,3210
0,3104	0,4585	0,4332	0,4095	0,3879	0,3682	0,3497	0,3327
0,4165	0,4797	0,4528	0,4275	0,4045	0,3833	0,3642	0,3464
0,4400	0,4851	0,4579	0,4324	0,4089	0,3875	0,3678	0,3501
0,5199	0,5026	0,4737	0,4469	0,4226	0,3997	0,3787	0,3597
0,5407	0,5064	0,4784	0,4515	0,4269	0,4035	0,3823	0,3633
0,6092	0,5203	0,4930	0,4649	0,4387	0,4152	0,3930	0,3733
0,7164	0,5481	0,5172	0,4873	0,4602	0,4349	0,4116	0,3901
0,8141	0,5724	0,5407	0,5087	0,4796	0,4530	0,4290	0,4061
0,9024	0,5981	0,5625	0,5300	0,4998	0,4720	0,4464	0,4229

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos a las temperaturas de 15, 25, 35 y 45 °C.

El volumen molar de exceso y la desviación de la velocidad del sonido presentaron valores positivos, mientras que la desviación de la viscosidad resultó negativa en todo el rango de fracciones molares. La energía de exceso de activación por flujo viscoso muestra una curva sigmoidea, con valores del orden del error experimental (con una estimación en la incertidumbre de 10 J/mol). Un aumento en la temperatura produjo un ligero aumento en los valores de  $V^E$ , mientras que las  $\Delta\eta$  resultaron menos negativas. Los valores de  $\Delta u$  a las distintas temperaturas no presentan variaciones apreciables.

Tabla 3: Coeficientes de ajuste de la ecuación de Redlich y Kister ( $a_k$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) para las distintas magnitudes y a todas las temperaturas.

T / (°C)		15	20	25	30	35	40	45
$V^E \cdot 10^6 /$ ( $m^3 mol^{-1}$ )	$a_0$	0,793	0,800	0,805	0,811	0,819	0,822	0,830
	$a_1$	-0,233	-0,228	-0,225	-0,234	-0,228	-0,228	-0,229
	$a_2$	-0,034	-0,042	-0,024	-0,024	-0,014	-0,017	-0,009
	$c$	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002
$\Delta u /$ ( $m s^{-1}$ )	$a_0$	6,6	7,4	7,4	7,2	6,9	6,8	6,7
	$a_1$	9,3	10,1	10,0	10,3	9,6	9,0	8,4
	$a_2$	1,8	3,1	2,9	3,8	3,5	4,6	4,2
	$c$	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09
$\Delta \eta /$ ( $mPa s$ )	$a_0$	-0,083	-0,072	-0,071	-0,069	-0,063	-0,061	-0,056
	$a_1$	-0,041	-0,024	-0,018	-0,022	-0,019	-0,018	-0,019
	$a_2$	-0,024	-0,014	-0,010	-0,010	-	-	-
	$c$	0,0010	0,0009	0,0008	0,0009	0,0007	0,0006	0,0006
$\Delta G^{*E} /$ ( $J mol^{-1}$ )	$a_0$	-28,4	-9,7	-29,7	-48,9	-48,9	-72,6	-66,7
	$a_1$	-82,8	2,1	-11,1	-13,7	-30,8	-54,0	-71,8
	$a_2$	-65,6	-36,2	-36,5	-29,9	1,4	13,9	7,0
	$a_3$	-228,1	-287,8	-274,3	-356,9	-290,5	-216,5	-221,6
	$c$	3,6	1,9	1,0	1,9	2,0	1,9	2,9

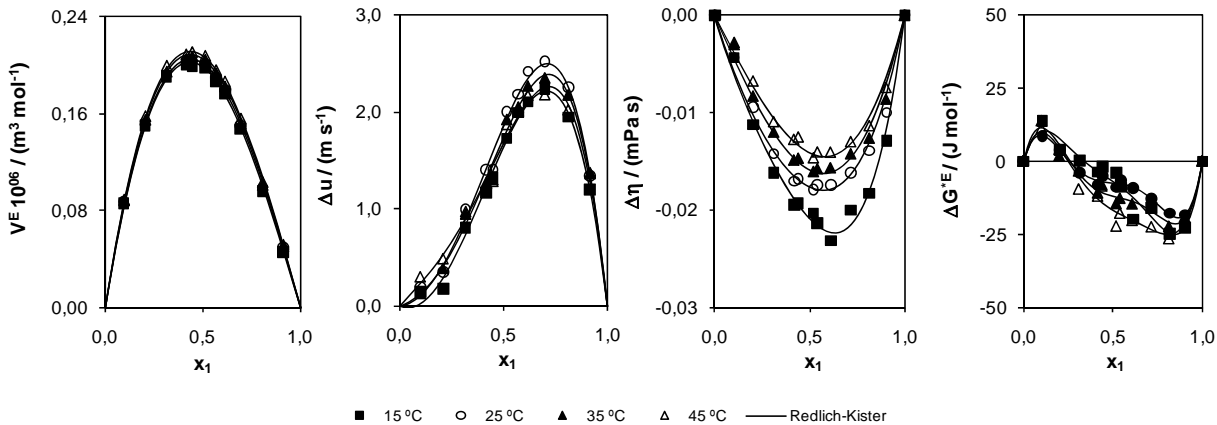


Fig. 1: Gráficas de los resultados obtenidos

Como los volúmenes de exceso resultaron positivos y las desviaciones de la viscosidad negativas, se puede inferir que la mezcla estudiada no presenta fuertes interacciones específicas, presentando únicamente fuerzas dipolares y de dispersión.

### TRATAMIENTO TEÓRICO

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

Nomoto (1953; 1958);

$$u = [(x_1 R_1 + x_2 R_2) / (x_1 V_1 + x_2 V_2)]^3 \quad (7)$$

Donde  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $R_1$  y  $R_2$ , son el volumen molar y la velocidad de sonido molar del componente 1 y 2, respectivamente, esta última propiedad se define como:  $R_i = (M_i / \rho_i) u^{1/3}$ .

Van Dael (1975);

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

Donde  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $M_1$  y  $M_2$  representan la velocidad del sonido y la masa molar del componente 1 y 2, respectivamente.

Ernst et al. (1979);

$$u = u_1 u_2 / (\phi_1 u_1 + \phi_2 u_2) \quad (9)$$

Siendo  $\phi_1$  y  $\phi_2$  la fracción en volumen del componente 1 y 2, respectivamente, definida como:  $\phi_1 = x_1 V_1 / (x_1 V_1 + x_2 V_2)$  y  $\phi_2 = 1 - \phi_1$ .

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

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

Donde  $Q$  representa la velocidad del sonido y  $n$  el número de datos.

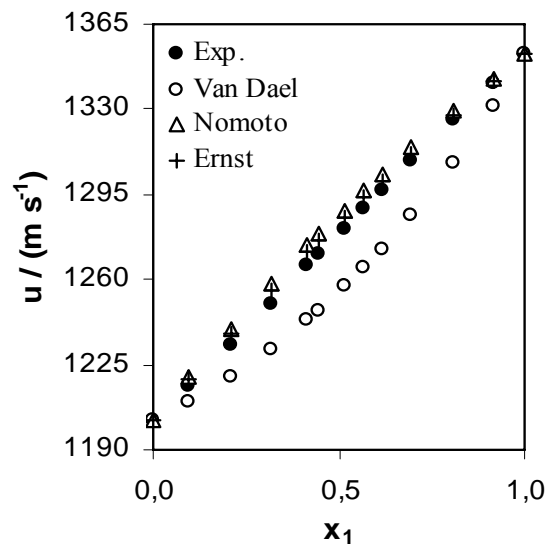


Fig. 2: Velocidad del sonido, ( $u$ ), a 288,15 K. Valores experimentales y predicción con modelos.

En la Tabla 4 se muestra el error relativo promedio porcentual ( $E_r\%$ ) para cada una de las temperaturas estudiadas. En la Figura 2 se graficaron los resultados obtenidos para 288,15 K

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

T / (°C)	15	20	25	30	35	40	45
	$E_r \%$						
<b>Nomoto (1953; 1958)</b>	0,45	0,47	0,47	0,48	0,49	0,50	0,51
<b>Van Dael (1975)</b>	1,40	1,50	1,54	1,58	1,62	1,67	1,72
<b>Ernst et al. (1979)</b>	0,28	0,28	0,28	0,27	0,27	0,27	0,26

Los modelos de Nomoto (1953; 1958) y Ernst *et al.* (1979), presentan un error relativo significativamente menor que el modelo de Van Dael (1975). Se puede concluir que para este sistema y otros similares (Mariano *et al.*, 2007b), el modelo de Ernst *et al.* (1979) predice mejor el comportamiento.

### 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);

$$\ln(\nu M) = x_1^3 \ln(\nu_1 M_1) + x_2^3 \ln(\nu_2 M_2) + 3x_1^2 x_2 \ln(\nu_{12} M_{12}) + 3x_1 x_2^2 \ln(\nu_{21} M_{21}) \quad (11)$$

Donde  $\nu_i$  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 ( $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$ ),  $\nu_{12}$  y  $\nu_{21}$  son los parámetros ajustables.

Katti y Chaudhri (1964);

$$\ln(\nu M) = x_1 \ln(\nu_1 M_1) + x_2 \ln(\nu_2 M_2) + x_1 x_2 C \quad (12)$$

Siendo  $C = W_{\text{visc}}/RT$  y  $W_{\text{visc}}$  es el parámetro de interacción.

En la Figura 3 y en la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5: Desviación estándar ( $\sigma$ ) en el ajuste de la viscosidad.

T / (K)	15	20	25	30	35	40	45
	$\sigma$ / (mPa s)						
McAllister	0,0009	0,0007	0,0006	0,0007	0,0005	0,0004	0,0004
Katti and Chaudhri	0,0021	0,0013	0,0012	0,0014	0,0012	0,0011	0,0012

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. Los parámetros de interacción de grupos del modelo UNIFAC-ELV, se obtuvieron del trabajo de Hansen *et al.* (1991).

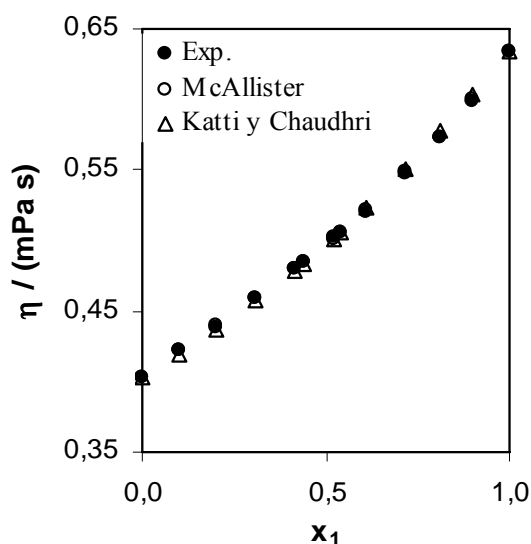


Fig.3 Viscosidad ( $\eta$ ) a 15 °C. Valores experimentales y predicción con modelos.

Los errores relativos de la predicción, calculados a partir de la ecuación 10, se dan en la Tabla 6. 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.

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

T / (°C)	15	20	25	30	35	40	45
$E_r\%$							
Wu A =1	26,3	26,4	26,1	25,9	25,8	25,5	25,4
Wu A = 2,45	11,6	11,7	11,5	11,3	11,3	11,1	11,0
Cao y col.	3,2	2,9	3,0	3,1	3,0	3,1	3,0

## CONCLUSIONES

Los valores de  $V^E$  y  $\Delta u$  resultaron positivos para todo el rango de composiciones, en tanto que  $\Delta\eta$  presentó valores negativos en todo el rango de composición; comportamiento característico de los sistemas que no presentan fuertes interacciones específicas. Los valores de volumen de exceso y  $\Delta u$  no aumentan significativamente con la temperatura, mientras que  $\Delta\eta$  resultaron menos negativos

La predicción de las velocidades del sonido de la mezcla produjo buenos resultados con los tres modelos y para todas las temperaturas, obteniéndose errores mayores con el modelo de Van Dael.

Se realizó el ajuste de la viscosidad con las expresiones de McAllister (1960) y Katti y Chaudri (1964), obteniendo muy buenos resultados con la primera de ellas.

A la vista de los resultados obtenidos en la predicción de la viscosidad de mezcla con los modelos de contribución de grupos, podemos decir que éstos son aceptables. El modelo propuesto por Cao *et al.* (1993), es el que presentó marcadamente menor error. En la aplicación del modelo de Wu (1986), cuando el factor empírico (A) toma el valor de 2,45 los errores son menores.



## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

1. Canosa, J., Rodríguez, A. & Tojo, J. (1998). Dynamic viscosity and speed of sound of the ternary mixture methyl acetate + methanol + ethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, *43*, 961-966.
2. 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.
3. 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.
4. Cerdeiriña, C.A., Tovar, C.A., González-Salgado, D., Carballo, E. & Román, L. (2001). Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *3*, 5230-5236.
5. Ernst, S., Glinski, J. & Jezowska-Trzebiatowska, B. (1979). Dependence of the ultrasound velocity on association of liquids. *Acta Phys. Polon.*, *A55*, 501-516.
6. Eyring, H. & Hirschfelder, J. (1937). The theory of the liquid state. *J. Phys. Chem.*, *41*, 249-257.
7. Evers, C.H. & Williams, D.F. (1987). Viscosities of pure polyaromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, *32*, 344-348.
8. 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.
9. George, J. & Sastry, N.V. (2003). Densities, excess molar volumes, viscosities, speeds of sound, excess isentropic compressibilities, and relative permittivities for CMH<sub>2</sub>M+1(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)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.
10. 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.
11. Iloukhani, H., Samiey, B. & Moghaddasi, M.A. (2006). Speeds of sound, isentropic compressibilities, viscosities and excess molar volumes of binary mixtures of methylcyclohexane + 2-alkanols or ethanol at T = 298.15 K. *Chem. Thermodynamics*, *38*, 190-200.
12. 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.
13. Krishanan, M.M., Rambabu, K., Venkateswarlu, P. & Raman, G.K. (1995). Excess volumes and speed of sound of ternary mixtures of 2-methoxyethanol (1) + butyl acetate (2) + aromatic hydrocarbons (3) at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, *40*, 128-131.
14. McAllister, R.A. (1960). The viscosities of liquid mixtures. *AIChE Journal*, *6*, 427-431.
15. Mariano, A & Postigo, M. (2006). Excess molar volume and viscosity study for the ternary system tetrahydrofuran (1) + 1-chlorobutane (2) + 2-butanol (3) at 283.15, 298.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, *239*, 146-155.

16. Mariano, A., Postigo, M., González-Salgado, D. & Romaní, R. (2007a). 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. Thermodynamics*, *39*, 218-224.
17. Mariano, A., Canzonieri, S., Camacho, A. & Postigo, M. (2007b). Densidad, viscosidad y velocidad del sonido del sistema binario benceno + acetato de butilo a varias temperaturas. *INNOVACIÓN*, *2*, 25-33.
18. Mariano, A., Tabarozzi, R., Canzonieri, S. & Postigo, M. (2010). Densidad, velocidad del sonido y viscosidad del sistema binario acetato de metilo + acetato de butilo entre 288,15 y 318,15 K. *Av. Cienc. Ing.*, *1* (4), 1-11.
19. Moumouzias, G. & Ritzoulis, G. (1997). Relative permittivities and refractive indices of propylene carbonate + toluene mixtures from 283.15 K to 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, *42*, 710-713.
20. Nomoto, O.J. (1953). Molecular sound and molecular compressibility of liquid mixtures. *Chem. Phys.*, *21*, 950-951.
21. Nomoto, O.J. (1958). Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures. *J. Phys. Soc. Jpn.*, *13*, 1528-1532.
22. Palaiologou, M.M. & Molinou, I.E. (1995). Excess Volumes of ethyl acetate + toluene +o-chlorotoluene, and + p-chlorotoluene from 283.15 to 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, *40*, 880-882.
23. Postigo, M., Canzonieri, S. & Mariano, A. (2008). Refractive and volumetric properties for binary liquid mixtures containing toluene and linear esters at 298.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, *143*, 115-118.
24. 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.
25. Rathnam, M.V., Mohite, S. & Kumar, M.S.S. (2005). Viscosity, density, and refractive index of some (ester + hydrocarbon) binary mixtures at 303.15 K and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, *50*, 325-329.
26. 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.
27. Riddick, J.A. & Bunger, W.B. (1970). Organic Solvents. Techniques of Chemistry, 3<sup>o</sup> Ed. Wiley-Interscience, New York: pp. 137,138, 391 y 392.
28. Singh, P., Nigam, R., Sharma, S. & Aggarwal, S. (1984). Molar excess volumes of ternary mixtures of non-electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, *18*, 333-344.
29. TRC-Thermodynamic Tables Non Hydrocarbons (1966); Thermodynamic Research Center, Texas A&M University: College Station, TX.
30. Van Dael, W. (1975); In Thermodynamic Properties and Velocity of Sound, Butterworths, London.
31. Viswanath, D.S. & Natarajan, G. (1989). Data book on the viscosity of liquids. Hemisphere Publishing Corporation.
32. Wu, D.T. (1986). Prediction of viscosities of liquid mixtures by a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, *30*, 149-156.