

Propiedades volumétricas y de transporte para las mezclas binarias de β -pineno + *n*-dodecano

Bismarck Eduardo Castillo Moguel

educm97@hotmail.com

Sarai Alejandro Hernández

sarai.alejandro@ujat.mx

David Guerrero Zárate

david.guerrero@ujat.mx

División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
Villahermosa, Tabasco, México

RESUMEN

El β -pineno es un derivado de la resina de pino, que se ha propuesto como una de las nuevas fuentes de hidrocarburos para la industria química y de combustibles. Por lo anterior, es necesario estudiar su interacción con otras moléculas orgánicas, como los alcanos lineales. En este trabajo se reportan los valores experimentales para la densidad, la viscosidad dinámica y el índice de refracción a presión atmosférica, para el sistema β -pineno + *n*-dodecano en todo el intervalo de composiciones y en el intervalo de temperatura de 293.15 a 323.15 K. Se obtuvieron las propiedades derivadas, el volumen de exceso mostró valores positivos, mientras que las desviaciones en la viscosidad y en el índice de refracción mostraron valores negativos. Los resultados se ajustaron a una ecuación empírica, la cual permite predecir los valores de las propiedades volumétricas y de transporte para la mezcla, bajo las condiciones estudiadas. Finalmente, se encontró que las interacciones moleculares son débiles y los valores de las propiedades derivadas dependen principalmente de las diferencias en la estructura molecular.

Palabras clave: monoterpenos; densidad; viscosidad; propiedades de exceso; redlich-kister.

Volumetric and transport properties of binary mixtures of β -pinene + *n*-dodecane

ABSTRACT

The β -pinene is produced from pine resin and proposed as a new font of hydrocarbons for the chemical and fuel industry. It is necessary to study the molecular interactions between β -pinene and other organic compounds, like linear alkanes. We report experimental density, dynamic viscosity, and refractive index values for the β -pinene + *n*-dodecane system. Temperature ranges between 293.15 and 323.15 K, and pressure is atmospheric. We compute the derivative properties; the excess volumes show positive values while viscosity and refractive index deviations show negative values. We fitted the results to an empirical equation that calculates the binary mixture's volumetric and transport properties under the studied conditions. Finally, we found that the molecular interactions are weak, and the differences in the molecular structure cause the values of the derived properties.

Keywords: monoterpenes; density; viscosity; excess properties; redlich-kister

Artículo recibido: 02 noviembre. 2021

Aceptado para publicación: 28 noviembre 2021

Correspondencia: david.guerrero@ujat.mx

Conflictos de Interés: Ninguna que declarar

1. INTRODUCCIÓN

El β -pineno es un monoterpeno bicíclico obtenido principalmente de la resina de los pinos (Gao et al., 2018); en estudios recientes, se ha propuesto su uso como biocombustible o bioaditivo para las gasolinas, el diésel y la turbosina (Anand, Saravanan, & Srinivasan, 2010; Donoso, García, Ballesteros, Lapuerta, & Canoira, 2021; Hudaya, Widjaja, Rionardi, & Soerawidjaja, 2016; Jung et al., 2016; Knuuttila, 2013). Por otro lado, el *n*-dodecano es un alcano de cadena lineal compuesto por 12 átomos de carbono y 25 átomos de hidrógeno, utilizado como molécula para modelar el comportamiento de las turbosinas debido a sus propiedades termodinámicas (Honnet, Seshadri, Niemann, & Peters, 2009). En la literatura es posible encontrar los datos para las propiedades volumétricas del β -pineno mezclado con los siguientes compuestos: aromáticos (Bhalodia & Sharma, 2013, 2014); componentes de los aceites de cítricos (Clará, Marigliano, & Sólino, 2009); alcanos lineales como el *n*-hexano (Comelli, Ottani, Francesconi, & Castellari, 2002); éteres como el Metil-tert-Butil éter (MTBE) (Francesconi, Castellari, & Comelli, 2001); y algunos alcoholes de cadena corta (Langa, Gibanel, Mainar, Pardo, & Urieta, 2005; Langa, Mainar, Pardo, & Urieta, 2006). En estos trabajos se observó que con los compuestos aromáticos el volumen de exceso toma un valor positivo, mientras que las desviaciones en viscosidad e índice de refracción son negativas; para las mezclas con *n*-hexano y con MTBE, los volúmenes de exceso y las desviaciones en viscosidad e índice de refracción son negativas; finalmente, para las mezclas hechas con los alcoholes de cadena corta se obtienen volúmenes de exceso positivos. Las propiedades volumétricas y de transporte de las mezclas binarias pueden ser utilizadas para inferir su comportamiento molecular (Dabrase, Patil, & Salve, 2020), por ello es importante conocer la densidad, la viscosidad y el índice de refracción de las mezclas, para posteriormente obtener las propiedades derivadas de las mismas, como los volúmenes de exceso (V^E), la desviación en la viscosidad (η^E) y la desviación en el índice de refracción (Δn_D). Las estructuras moleculares para estas sustancias se muestran en la Figura 1.

En este trabajo se propone explicar las interacciones moleculares en el sistema binario β -pineno con *n*-dodecano, a partir del comportamiento de la densidad, la viscosidad dinámica, el índice de refracción y las propiedades derivadas a presión atmosférica y temperaturas entre 293.15 y 323.15 K

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las sustancias utilizadas, sus purezas, marca y una comparación con datos reportados en la literatura se muestran en la Tabla 1. Las mezclas se prepararon de forma gravimétrica, utilizando una balanza analítica modelo VE-204 de la marca VeLab, con una precisión de 0.0001 g. La densidad se midió utilizando un densímetro digital de tubo vibrante modelo DMA 4100 M de la marca Anton Paar, con una repetitividad de 0.0001 g·cm⁻³. Para medir la viscosidad se utilizó un viscosímetro digital de tipo Stabinger modelo SVM 2001 de la marca Anton Paar, con una repetibilidad de 0.1%.

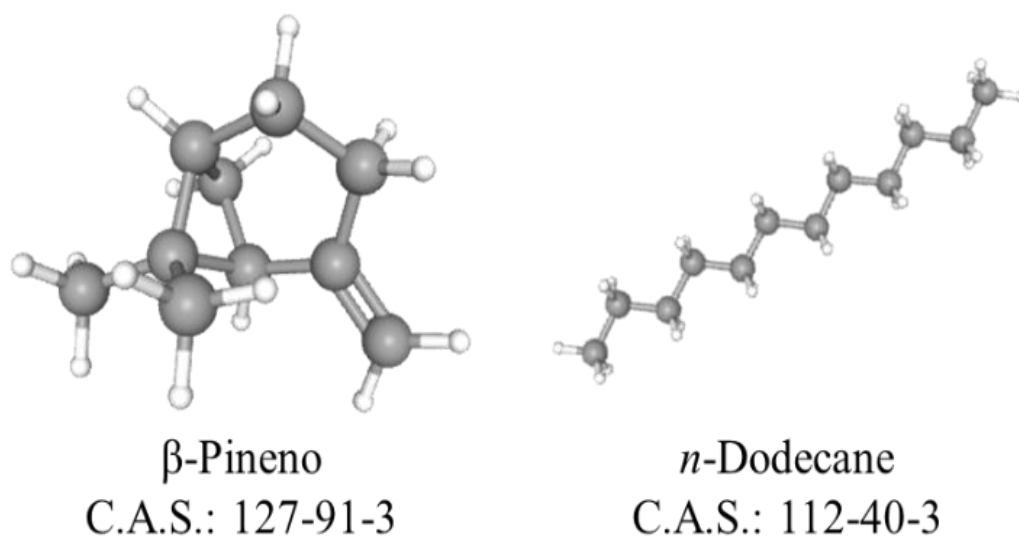


Figura 1. Estructuras moleculares y número de registro del Chemical Abstract Service (C.A.S.) para el β -pineno (National Center for Biotechnology Information, 2021a) y el *n*-dodecano (National Center for Biotechnology Information, 2021b).

El índice de refracción se determinó en un refractómetro tipo Abbe modelo ZWAJ de la marca CIVEQ con una precisión de 0.0002, la temperatura se mantuvo constante mediante el uso de un baño termocirculador modelo DC-2006 de la marca Ecoshel, con una precisión de 0.05 K y la temperatura en la celda se monitoreó usando un termómetro digital incorporado al refractómetro, con una precisión de 0.1 K.

Tabla 1. Comparación de los valores experimentales para la densidad (ρ), la viscosidad dinámica (η) y el índice de refracción (n_D) a 298.15 K

Sustancia	Marca	Pureza (% mol)	ρ (g·cm ⁻³)	η (mPa·s)	n_D	Referencia
β -pineno	Aldrich	98.7	0.8675	1.6137	1.4753	Este trabajo (Comelli et al., 2002)
			0.86669	1.593	1.4761	
n -Dodecano	Sigma-Aldrich	99.5	0.7457	1.3824	1.419	Este trabajo (Mahajan & Mirgane, 2013) (Lemmon, McLinden, & Friend, 2021) (Zhao, Yuan, Fan, Yin, & Ma, 2019)
			0.74518	1.336	-	
			0.74573	1.3588	-	
			-	-	1.418736	

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La densidad, viscosidad dinámica y el índice de refracción medidos para las mezclas binarias a temperaturas entre 293.15 y 323.15 K, a presión atmosférica se muestran en la Tabla 2.

A partir de los datos medidos, se obtuvieron las propiedades derivadas, como el volumen de exceso (V^E), la desviación en viscosidad (η^E) y la desviación en el índice de refracción (Δn_D), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Y^E = Y - [xY_1 + (1-x)Y_2] \quad (1)$$

Donde: Y es la propiedad medida, el superíndice E indica que es una propiedad de exceso o desviación, el subíndice 1 o 2 hace referencia a la propiedad para la sustancia pura, 1 para el β -pineno y 2 para el n -dodecano y, finalmente, x es la composición molar del β -pineno en la mezcla.

Los resultados para las propiedades derivadas se ajustaron a la ecuación empírica propuesta por Redlich y Kister (Redlich & Kister, 1948):

$$Y^E = x(1-x) \sum_{i=1}^N A_i (1-2x)^{i-1} \quad (2)$$

Donde: A_i son los parámetros del ajuste. En este trabajo se determinó la dependencia de los parámetros A_i con respecto a la temperatura, de acuerdo con:

$$A_i = \sum_{j=0}^{N_j} a_j T^j \quad (3)$$

Donde: a_j son los parámetros de ajuste; los resultados obtenidos para cada una de las propiedades derivadas se muestran en la Tabla 3.

En la Figura 2 se observa que el volumen de exceso tiene un comportamiento positivo, con un máximo para una composición molar cercano a 0.6, lo anterior se puede interpretar como un efecto de las fuerzas dispersivas (Mahajan & Mirgane, 2013), sin embargo, los valores del V^E indican una interacción débil, presentándose el mayor efecto en una mezcla casi equimolar. El efecto de la temperatura sobre los volúmenes de exceso es prácticamente nulo.

Tabla 2. Valores experimentales para la densidad (ρ), viscosidad dinámica (η) e índice de refracción (n_D) para las mezclas binarias de β -pineno (x) + n -dodecano ($1-x$) en el intervalo de temperaturas de 293.15 a 323.15 K y presión atmosférica.

x	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	n _D	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	n _D	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	n _D
293.15 K			298.15 K			303.15 K			
0.0000	0.7494	1.5134	1.4215	0.7457	1.3824	1.4190	0.7421	1.2677	1.4165
0.1474	0.7577	1.5130	1.4250	0.754	1.382	1.4225	0.7504	1.267	1.4200
0.2804	0.7668	1.5170	1.4290	0.7632	1.3856	1.4265	0.7595	1.2715	1.4245
0.4008	0.7765	1.5219	1.4330	0.7728	1.3903	1.4308	0.7691	1.2758	1.4285
0.5102	0.7869	1.5294	1.4383	0.7831	1.3983	1.4358	0.7794	1.2834	1.4333
0.6098	0.7982	1.5430	1.4433	0.7944	1.4105	1.4410	0.7907	1.2951	1.4385
0.7010	0.8105	1.5640	1.4485	0.8067	1.4306	1.4465	0.8029	1.3143	1.4445
0.7846	0.8235	1.5950	1.4550	0.8197	1.4597	1.4525	0.8158	1.3414	1.4505
0.8622	0.8383	1.6377	1.4623	0.8344	1.4994	1.4595	0.8305	1.3783	1.4575
0.9334	0.8539	1.6919	1.4693	0.8499	1.55007	1.4670	0.8460	1.4247	1.4645
1.0000	0.8715	1.7644	1.4780	0.8675	1.6137	1.4753	0.8634	1.4787	1.4730
308.15 K			313.15 K			318.15 K			
0.0000	0.7385	1.1670	1.4145	0.7348	1.0780	1.4123	0.7312	0.9990	1.4100
0.1474	0.7467	1.1665	1.4185	0.7431	1.0770	1.4160	0.7394	0.9989	1.4140
0.2804	0.7558	1.1702	1.4220	0.7521	1.0809	1.4203	0.7484	1.0015	1.4185
0.4008	0.7654	1.1750	1.4265	0.7617	1.0853	1.4248	0.7579	1.0064	1.4225
0.5102	0.7757	1.1823	1.4313	0.7719	1.0928	1.4295	0.7682	1.0132	1.4270
0.6098	0.7869	1.1938	1.4368	0.7831	1.1037	1.4345	0.7793	1.0239	1.4328
0.7010	0.7991	1.2113	1.4420	0.7952	1.1204	1.4405	0.7914	1.0392	1.4380
0.7846	0.8120	1.2366	1.4485	0.8081	1.1437	1.4465	0.8042	1.0601	1.4445
0.8622	0.8266	1.2704	1.4550	0.8226	1.1743	1.4533	0.8187	1.0889	1.4510
0.9334	0.8420	1.3132	1.4630	0.8380	1.2137	1.4610	0.8341	1.1268	1.4585
1.0000	0.8594	1.3624	1.4715	0.8554	1.2570	1.4690	0.8513	1.1666	1.4675
323.15 K									
0.0000	0.7275	0.9281	1.4085						

x	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	n_D	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	n_D	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s	n_D
0.1474	0.7357	0.9275	1.4123						
0.2804	0.7447	0.9302	1.4160						
0.4008	0.7542	0.9354	1.4200						
0.5102	0.7644	0.9419	1.4250						
0.6098	0.7755	0.9518	1.4300						
0.7010	0.7876	0.9662	1.4360						
0.7846	0.8003	0.9856	1.4425						
0.8622	0.8148	1.0112	1.4490						
0.9334	0.8301	1.0451	1.4565						
1.0000	0.8472	1.0827	1.4640						

Tabla 3. *Parámetros para las Ecs. 2 y 3, que permiten calcular las propiedades derivadas: el volumen de exceso (V^E), la desviación en la viscosidad dinámica (η^E) y la desviación en el índice de refracción (Δn_D).*

Propiedad	j	a_j
Volumen de exceso (V^E)		
A_1	0	9.8887E+00
	1	1.1142E-02
A_2	0	-4.7703E+00
Desviación en la viscosidad dinámica (η^E)		
A_1	0	-2.2041E+00
	1	6.0474E-03
A_2	0	1.9445E+00
	1	-5.5615E-03
	0	-1.7488E+01
A_3	1	1.0940E-01
	2	-1.7189E-04
Desviación en el índice de refracción (Δn_D)		
	0	-4.7174E-01
A_1	1	2.6665E-03
	2	-4.1900E-06
A_2	0	5.7650E-02
	1	-1.2196E-04

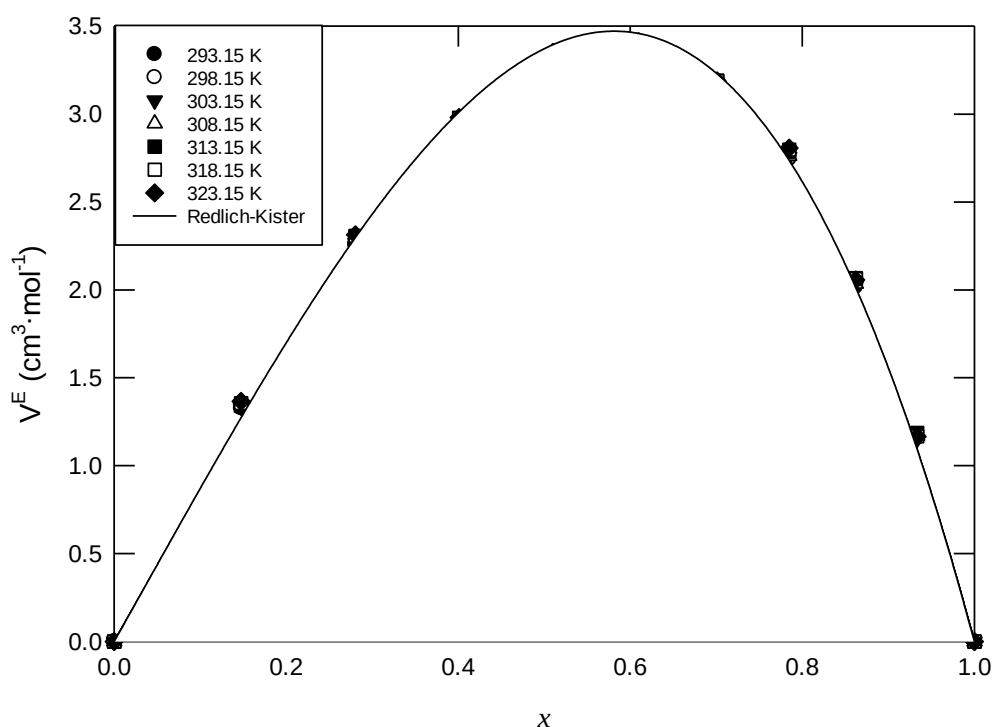


Figura 2. Volúmenes de exceso (V^E) para la mezcla binaria β -pineno (x) + n -dodecano ($1-x$) en el intervalo de temperaturas de 293.15 a 323.15 K y presión atmosférica, así como el ajuste de parámetros hecho a la ecuación de Redlich y Kister (Redlich & Kister, 1948).

En la Figura 3 se presenta el comportamiento de las desviaciones en la viscosidad; como se observa, los valores son negativos y sesgados a la región rica en β -pineno. Estos resultados pueden explicarse debido a la diferencia en la forma de las estructuras moleculares, como se mostró en la Figura 1. Los valores negativos en esta propiedad son un indicativo de interacciones moleculares débiles en la mezcla (Mahajan & Mirgane, 2013). Al incrementarse la temperatura, se reduce el valor de la desviación en la viscosidad, esto es debido al incremento en la energía de las moléculas que les permite fluir con mayor facilidad.

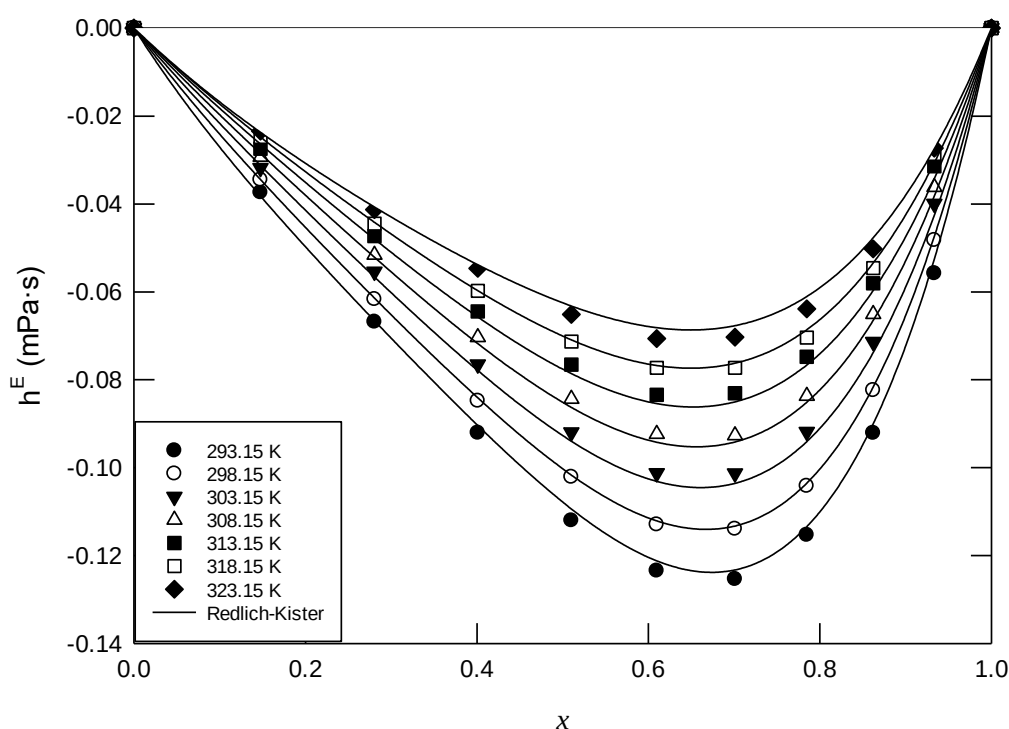


Figura 3. Desviación en la viscosidad dinámica (η^E) para la mezcla binaria β -pineno (x) + n -dodecano ($1-x$) en el intervalo de temperaturas de 293.15 a 323.15 K y presión atmosférica, así como el ajuste de parámetros hecho a la ecuación de Redlich y Kister (Redlich & Kister, 1948).

Finalmente, en la Figura 4 se observa la desviación en el índice de refracción, con valores negativos que presentan un mínimo a una composición molar cercana a 0.6; estos resultados se pueden relacionar con lo observado para el volumen de exceso, entendiendo que un incremento en el volumen de exceso (o reducción en la densidad) produce una disminución en el índice de refracción. Al igual que para el volumen de exceso, el efecto de la temperatura sobre las desviaciones en el índice de refracción es prácticamente nulo.

4. CONCLUSIÓN

Se llevó a cabo la medición de la densidad, la viscosidad dinámica y el índice de refracción para el sistema binario β -pineno + n -dodecano en todo el intervalo de composiciones, a temperaturas entre 293.15 y 323.15 K y presión atmosférica. Se obtuvieron los volúmenes de exceso, las desviaciones en la viscosidad y el índice de refracción. Se encontró que las moléculas interactúan débilmente y que las desviaciones en las propiedades se deben principalmente a las diferencias estructurales. Los volúmenes

de exceso y las desviaciones en el índice de refracción pueden considerarse independientes de la temperatura, bajo las condiciones a las que se llevó a cabo este estudio. Se obtuvieron expresiones matemáticas empíricas que permiten predecir las propiedades volumétricas y de transporte a presión atmosférica para la mezcla estudiada, en el intervalo de temperatura de 293.15 a 323.15 K. Estos resultados contribuyen al aumento de datos experimentales de los sistemas monoterpenos con alcanos parafínicos y pueden ser utilizados en el desarrollo y validación de teorías para los fluidos condensados.

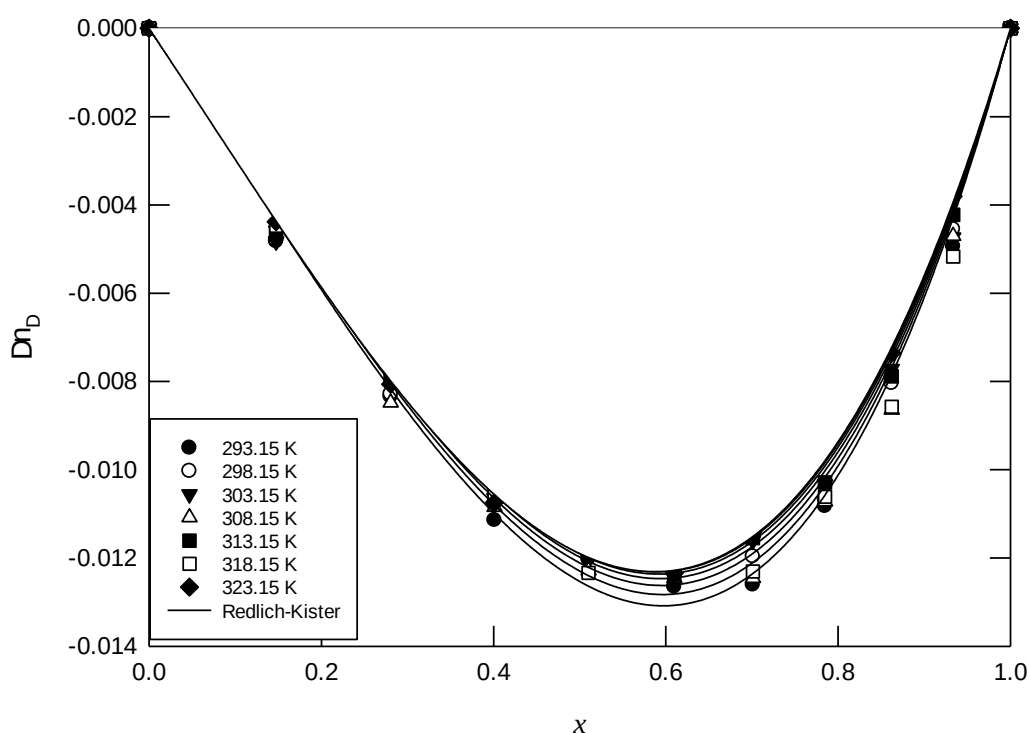


Figura 4. Desviación en el índice de refracción (Δn_D) para la mezcla binaria β -pineno (x) + n -dodecano ($1-x$) en el intervalo de temperaturas de 293.15 a 323.15 K y presión atmosférica, así como el ajuste de parámetros hecho a la ecuación de Redlich y Kister (Redlich & Kister, 1948).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Programa para el Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) por el financiamiento recibido para la realización de este trabajo, a través del proyecto UJAT-PTC-291 y a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por las facilidades otorgadas.

6. LISTA DE REFERENCIAS

- Anand, B. P., Saravanan, C. G., & Srinivasan, C. A. (2010). Performance and exhaust emission of turpentine oil powered direct injection diesel engine. *Renewable Energy*, 35(6), 1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.09.010>
- Bhalodia, J., & Sharma, S. (2013). Viscometric, acoustical and spectroscopic investigation of β -pinene with benzene, toluene, m-Xylene and Mesitylene at 303.15, 308.15 and 313.15 K and atmospheric pressure. *Journal of Solution Chemistry*, 42(9), 1794–1815. <https://doi.org/10.1007/s10953-013-0073-z>
- Bhalodia, J., & Sharma, S. (2014). Volumetric, refractive and FT-IR behaviour of β -pinene with o, m, p-cresol at 303.15, 308.15 and 313.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, 193, 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.12.037>
- Clará, R. A., Marigliano, A. C. G., & Sólamo, H. N. (2009). Density, viscosity, and refractive index in the range (283.15 to 353.15) K and vapor pressure of α -pinene, d-limonene, ($\pm$)-linalool, and citral over the pressure range 1.0 kPa atmospheric pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(3), 1087–1090. <https://doi.org/10.1021/je8007414>
- Comelli, F., Ottani, S., Francesconi, R., & Castellari, C. (2002). Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures containing n-hexane + components of pine resins and essential oils at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(1), 93–97. <https://doi.org/10.1021/je010216w>
- Dabrase, P. B., Patil, R. A., & Salve, P. (2020). STUDY OF MOLECULAR INTERACTIONS IN THE BINARY LIQUID MIXTURES OF ACETOPHENONE AT DIFFERENT TEMPERATURES BY ULTRASONIC METHOD. *Vidyabharati International Interdisciplinary Research Journal*, 12(1), 67–77. Retrieved from <http://www.viirj.org/vol10issue1/8.pdf>
- Donoso, D., García, D., Ballesteros, R., Lapuerta, M., & Canoira, L. (2021). Hydrogenated or oxyfunctionalized turpentine: Options for automotive fuel components. *RSC Advances*, 11(30), 18342–18350. <https://doi.org/10.1039/d1ra03003e>
- Francesconi, R., Castellari, C., & Comelli, F. (2001). Densities, viscosities, refractive indices, and excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + components of pine resins and essential oils at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering*

- Data*, 46(6), 1520–1525. <https://doi.org/10.1021/je010167n>
- Gao, Y., Li, J., Li, J., Song, Z., Shang, S., & Rao, X. (2018). High add valued application of turpentine in crop production through structural modification and qsar analysis. *Molecules*, 23(2). <https://doi.org/10.3390/molecules23020356>
- Honnet, S., Seshadri, K., Niemann, U., & Peters, N. (2009). A surrogate fuel for kerosene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 I(1), 485–492. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.218>
- Hudaya, T., Widjaja, O., Rionardi, A., & Soerawidjaja, T. H. (2016). Synthesis of biokerosene through electrochemical hydrogenation of terpene hydrocarbons from turpentine oil. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 48(6), 655–664. <https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2016.48.6.2>
- Jung, J. K., Lee, Y., Choi, J. W., Jae, J., Ha, J. M., Suh, D. J., ... Lee, K. Y. (2016). Production of high-energy-density fuels by catalytic β -pinene dimerization: Effects of the catalyst surface acidity and pore width on selective dimer production. *Energy Conversion and Management*, 116, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.053>
- Knuuttila, P. (2013). Wood sulphate turpentine as a gasoline bio-component. *Fuel*, 104(2013), 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.036>
- Langa, E., Gibanel, F., Mainar, A. M., Pardo, J. I., & Urieta, J. S. (2005). Excess enthalpy, excess volume, and speed of sound deviation for mixtures of B-pinene + 1-butanol or 2-butanol at several temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(4), 1255–1261. <https://doi.org/10.1021/je050006+>
- Langa, E., Mainar, A. M., Pardo, J. I., & Urieta, S. (2006). Excess Enthalpy , Density , and Speed of Sound for the Mixtures -Pinene +. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2), 392–397. <https://doi.org/10.1021/je050294+>
- Lemmon, E. W., McLinden, M. O., & Friend, D. G. (2021). Thermophysical Properties of Fluid Systems. In P. J. Linstrom & W. G. Mallard (Eds.), *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Mahajan, A. R., & Mirgane, S. R. (2013). Excess molar volumes and viscosities for the

binary mixtures of n-octane, n-decane, n-dodecane, and n-tetradecane with octan-2-ol at 298.15 K. *Journal of Thermodynamics*, 1(1).
<https://doi.org/10.1155/2013/571918>

National Center for Biotechnology Information. (2021a). PubChem Compound Summary for CID 14896, beta-Pinene. Retrieved December 22, 2021, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/beta-Pinene>

National Center for Biotechnology Information. (2021b). PubChem Compound Summary for CID 8182, Dodecane. Retrieved December 22, 2021, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dodecane>

Redlich, O., & Kister, A. T. (1948). Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>

Zhao, G., Yuan, Z., Fan, M., Yin, J., & Ma, S. (2019). Experiment and correlation of the thermophysical properties for binary and ternary liquid mixtures of three fatty acid ethyl esters and n-dodecane. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111207. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111207>