



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología
Departamento de Física – Laboratorio de Fisicoquímica

**“Estudio Termodinámico y
Espectroscópico del Sistema nafta
Infinia comercial YPF + etanol a
303 K”**

Nuñez, Jorge Martín

Tesis de Licenciatura en Física

Agradecimientos

A mis papás, por ser mi apoyo más grande, por acompañarme y alentarme en todo momento.

A mis hermanas, que siempre están para ayudarme.

A mis tíos, por las incontables veces que me recibieron en sus casas y cariño brindado.

A Ana por su apoyo incondicional durante toda la carrera como compañera y amiga, por su calidez que siempre levanta los ánimos, y por ser mi compañera de viaje.

Al Dr. Néstor Katz y Dr. Mecchia Ortiz Juan por su gran y desinteresada disposición para transmitirme sus conocimientos. Por permitirme el uso de su laboratorio. Les agradezco su paciencia y pasión inspiradora para enseñarme.

A la Dr. Mónica Gramajo, por sus enseñanzas y exigencias en las materias dictadas, por su apoyo durante la carrera y por la lectura, corrección y aportes realizados en este trabajo.

A Ruth y Viviana mis “co-directoras” por sus consejos y su apoyo.

Al INSIBIO y a la Dr. Rosana Chein por el uso del establecimiento y del equipamiento.

A la Lic. Doly Chemes por su aporte desinteresado y enseñanzas muy útiles, por su buena predisposición al trabajo en el arreglo de espectros Raman.

Al laboratorio de físico química por ser una casa más.

Al laboratorio de Física experimental I y II, por ayudar a mi crecimiento y formación como profesional.

A mis compañeros Jony, Alan, Bruno, Lucio, Pato, Nico, Javier, María Julia, Valentin, por haberme ayudado más de una vez, y todas las cocas compartidas

A mis ‘hermano’, Lautaro, José y Gregorio por estar siempre.

A YPF por su aporte de muestras de nafta previamente analizadas.

A las becas CIUNT y CIN, por su ayuda económica.

A la UNT por permitirme y darme una educación de excelencia.

A la Dra. Gomez Marigliano Ana Clelia por hacerme entrar al mundo de la física, por su paciencia, consejos, tratarme como una igual, darme alas y por sobre todo su calor humano.

Y especialmente le quiero agradecer a mis abuelas, Angélica y Elena, y tío 'Gringo' y tía 'Pila', que siempre me apoyaron en mis estudios con su amor infinito.

INDICE

1. Resumen	5
2. Objetivos	5
3. Introducción	6
4. Fundamentos teóricos	7
4.1 Petróleo crudo	7
4.2 Hidrocarburos	9
4.2.1 Alifáticos	9
4.2.2 Cíclicos	11
4.3 Espectroscopia IR	12
4.4 Espectroscopia Raman	19
4.5 Reglas de selección..	22
4.7 Interpretación del espectro.	23
4.8 Índice de refracción.	28
4.9 Ley de Lambert-Beer	29
5. Parte experimental	30
5.1 Materiales	30
5.2 Métodos e instrumentos	30
5.2.1 Índice de refracción	31
5.2.2 Viscosidad y densidad	33
5.2.3 Espectros RAMAN	35
5.2.4 Espectros IR	36
5.2.5 Determinación experimental del calor de mezcla	38
6. Resultados y discusión	41
7. Conclusiones	64
8. Bibliografía	65

1. Resumen

El sistema seleccionado nafta infinia + etanol es un sistema líquido no electrolítico constituido por especies polares. El estudio de las propiedades fisicoquímicas y microscópicas de sistemas constituidos por las naftas comerciales y agregados de aditivos oxigenados permitidos (resoluciones 1283/06 y 478/09 de la Secretaría de Energía de la Nación) no está disponible en la literatura. Por tanto el conocimiento de las mismas es de fundamental importancia, tanto desde un punto de vista teórico como práctico. A este sistema se lo estudió desde dos puntos de vista:

- a) **Macroscópico:** midiendo propiedades tales como densidad, viscosidad e índice de refracción de los componentes y de sus mezclas binarias en todo el rango de composición, obteniendo las respectivas propiedades de exceso y desviaciones de la idealidad, y el calor de mezcla de dicho sistema a 303 K. A partir de estos resultados se inferirá el comportamiento microscópico del sistema.
- b) **Microscópico:** se intentará corroborar el comportamiento microscópico del sistema, obtenido de información macroscópica, a través de determinaciones espectroscópicas; en particular, espectroscopia IR y Raman.

2. OBJETIVOS

1 - Estudiar las propiedades termofísicas del sistema nafta comercial Infinia + etanol a 303K.

2- Caracterizar las propiedades macroscópicas: índice de refracción, densidad, viscosidad y calor de mezcla

3 - Obtener para cada componente y sus mezclas los espectros IR y Raman de las mismas

4 - Evaluar la evolución temporal de un conjunto de mezclas nafta comercial Infinia + Etanol, para distintas %masa en Nafta.

Los tanques de almacenaje de naftas de las estaciones de servicios poseen en su gran mayoría, en el fondo de los mismos, agua de condensación. El uso de Etanol como aditivo oxigenado de las naftas hace que sea de fundamental importancia el estudio del comportamiento de estas naftas reformuladas en presencia del agua de condensación de los tanques.

3. INTRODUCCION

Con el transcurso del tiempo hubieron importantes modificaciones en la composición de las naftas. Continuamente se realizan grandes inversiones en investigación y desarrollo, a nivel Nacional e Internacional, con el fin de hallar composiciones que conduzcan a una menor contaminación ambiental, particularmente del aire y el agua, que puedan acompañar la evolución de los motores y sean más rentables. Esto condujo a la elaboración de un número importantes normativas, tales como la resolución 478/2009 de la Secretaría de Energía de la Nación que establecen las especificaciones que deberán cumplir los combustibles que se comercialicen para consumo en el Territorio Nacional, entre ellas el contenido de compuestos oxigenados.

Para lograr estos requerimientos pueden emplearse diversos compuestos oxigenados; siendo los principales alcoholes y éteres, porque presentan alto poder antidetonante, evitando el uso de agentes tóxicos alquilados. Pueden emplearse Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), Isopropanol (IPA), Alcohol tert-Butílico (TBA), 2-Butanol (SBA), Alcohol isobutílico (IBA), Metil tert-butil éter (MTBE), Metil tert-amil éter (TAME), Etil tert-butil éter (ETBE), Diisopropil éter (DIPE).

Los aditivos oxigenados más difundidos y que están actualmente en uso en varias partes del mundo son el MTBE y ETBE, siendo el MTBE el más empleado en América y ETBE en la Unión Europea. El MTBE tiene una solubilidad en agua relativamente elevada, lo que representa un serio inconveniente medioambiental ya que podría producir contaminación de aguas superficiales y subterráneas.

Actualmente el uso de MTBE, como aditivo oxigenado, se ve como un potencial problema ambiental, dado que el remedio para la contaminación del aire ha creado contaminación del agua. Esto ha generado una actitud de rechazo al uso del MTBE, a tal punto que el Senado de EE.UU aprobó una resolución que expresa su apoyo a un programa nacional de eliminación del MTBE y su reemplazo por etanol, que es el aditivo que actualmente se utiliza en Argentina.

El etanol puede obtenerse de materias primas “renovables” de producción y comercialización regional, tal como la caña de azúcar o el maíz, lo que impacta muy favorablemente en las economías de las regiones que las cultivan, procesan y comercializan, tales como Tucumán. Según la resolución 37/2016 del Ministerio de Energía y Minería, las naftas de uso automotor para el abastecimiento del mercado interno deben poseer un 12% de etanol en su composición; y además mediante el decreto 543/2016 se garantiza que el 50% del etanol utilizado para las naftas sea elaborado a partir de la caña de azúcar.

Debido a la bajísima solubilidad de los hidrocarburos de las naftas en agua y a la elevada solubilidad de etanol en la misma es que surge una de las principales

dificultades en el uso de naftas aditivadas con etanol. Aún con pequeñas cantidades de agua, el sistema se puede separar en dos fases: i) una fase superior rica en hidrocarburos mezclados con etanol y muy pequeñas cantidades de agua cuyo destino final es el motor; ii) una fase inferior acuosa que puede llegar a tener una concentración importante de etanol y algunos hidrocarburos, principalmente aromáticos solubles en etanol cuyo destino final serán los acuíferos. Esto es muy importante, ya que esta separación de fases ocasiona dos efectos no deseados 1) modifica la composición de las naftas y puede tener efectos altamente indeseables durante su combustión si la modificación sufrida es apreciable y 2) altera considerablemente la composición del agua en los acuíferos.

Como el etanol es uno de los aditivos más utilizados en nuestro medio, por las razones antes mencionadas, es deseable disponer de información respecto de la variación de las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento a nivel microscópico de las naftas comerciales, como función de la concentración de etanol y del tiempo (por la posibilidad de que ocurra una separación de fases por disolución en agua), las cuales no se encuentran en la literatura.

Para esta tesis de grado se eligió estudiar la nafta comercial Infinia de Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF) a una temperatura de 303 K. Se elaboraron mezclas de Nafta Infinia + Etanol a distintas concentraciones de %masa en nafta barriendo de 0% a 100%, y se caracterizaron sus propiedades macroscópicas (densidad, viscosidad, índice de refracción) en función del tiempo, se determinó el calor de mezcla y la variación de su composición, en función del tiempo, por medio de espectroscopia RAMAN e IR.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 EL PETRÓLEO CRUDO

El petróleo crudo es la principal materia prima de la industria de Refinación del Petróleo; está constituido mayoritariamente por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, moléculas que se componen de carbono e hidrógeno, y por un pequeño porcentaje de otros compuestos como nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos órgano metálicos.

La teoría más aceptada sobre su origen orgánico, plantea que fue formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar a los hidrocarburos. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se concentran en formaciones geológicas características, no permeables y porosas que constituyen lo que se denomina yacimiento dentro de un campo petrolífero.

Los yacimientos se encuentran estratificados, en su capa superior se encuentra gas, en una segunda capa el líquido hidrocarbonado y por último agua salada. Algunos yacimientos solo contienen gas, denominado Gas Natural, compuesto fundamentalmente por sulfuro de hidrógeno y metano. Los yacimientos pueden localizarse en tierra y bajo el mar.

Aproximadamente 600 tipos diferentes de hidrocarburos han sido identificados en el petróleo y es probable que existan cientos de compuestos más. En un crudo están presentes, en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. El número de átomos de carbono y la forma en que están colocados dentro de las moléculas de los diferentes compuestos proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Así tenemos que los hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a la temperatura ambiente.

Como consecuencia de su origen, condiciones de evolución y antigüedad, los crudos tienen diferente composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas de las que están formadas. Las características físicas variarán en función de esta composición e inciden en las posibilidades de refinamiento, o aprovechamiento, para la obtención de sus productos derivados, principalmente combustibles, lubricantes, asfaltos y materias primas para petroquímica, así como en su valoración económica.

En función de la mayor proporción de algún tipo de hidrocarburo que conforman la mezcla, los crudos se clasifican según su base: parafínica, nafténica, asfáltica y mixta.

-Base parafínica: Las parafinas livianas dan buenos aceites para usos domésticos, pues no producen humo al quemarse, y son resistentes al calor. Las parafinas más espesas contienen cristales blancos y blandos que cuando son aislados y refinados forman lo que se conoce como cera parafinada.

-Base nafténica: Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles, es decir, componentes que se evaporan fácilmente a temperatura ambiente.

-Base asfáltica: Contienen además de carbono e hidrógeno, gran cantidad de azufre.

-Base mixta: Ningún crudo es realmente netamente nafténico, asfáltico o parafínico en su composición química, sino que contienen proporciones de los otros tipos, caracterizándose por la predominancia del compuesto en mayoría.

4.2 HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son un grupo de compuestos orgánicos constituidos por átomos de carbono e hidrógeno. Los átomos de carbono se unen entre sí formando el esqueleto básico, pudiendo hacerlo en estructuras lineales simples y/o ramificadas o en estructuras cíclicas en forma de anillos. La diversidad de hidrocarburos es muy amplia y de igual forma lo son sus propiedades físicas y químicas; por esta razón sus aplicaciones son múltiples: se los emplea directamente como combustibles, como solventes, o como materia prima para la síntesis de productos medicinales, agroquímicos, plásticos, drogas industriales, etc.

Dentro de ellos existen familias de compuestos agrupadas según su estructura molecular y propiedades. Pueden dividirse en hidrocarburos alifáticos y cíclicos; y estos a su vez pueden dividirse entre saturados (solamente presentan enlaces σ) y no saturados (presentan enlaces σ y π). La figura 1, resume esta clasificación.

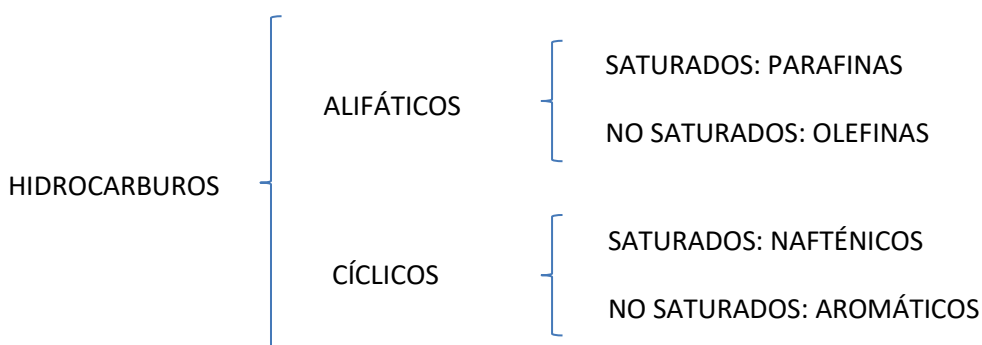


Figura 1 Clasificación de hidrocarburos

4.2.1 Hidrocarburos alifáticos.

A. Saturados: Parafínicos o alcanos.

Las parafinas son las más ricas en hidrógeno, son saturadas y por tanto relativamente estables. Las parafinas más comunes (hexano, heptano....) son líquidas, pero se pueden encontrar gaseosas o sólidas, a temperatura ambiente.

- Cadena recta única: parafínicos normal

La figura 2 representa la forma general de una parafina no ramificada.

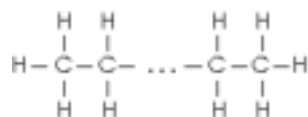


Figura 2. Forma general de un parafínico de cadena recta.

Nomenclatura: terminación *etano*.

- Cadena ramificada: isoparafinas

Son formas isómeras de los hidrocarburos parafínicos normales, es decir, tienen el mismo número de átomos de carbono e igual masa molecular pero distinta geometría molecular. Se los diferencia de los anteriores utilizando el prefijo *iso... ano*. La figura 3 representa la forma general de una parafina ramificada

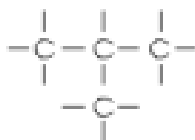


Figura 3. Forma general de una isoparafina.

B. No saturados: olefínicos o alquenos

Las olefinas son hidrocarburos alifáticos no saturados, por lo que tienen deficiencia de hidrógeno, consecuentemente son muy reactivos y se combinan fácilmente con el hidrógeno, oxígeno, cloro y azufre. Esto causa que no se encuentren altos porcentajes de olefinas en los combustibles. Sin embargo son apreciados en la manufactura de varios productos, entre ellos el plástico. Los carbonos se disponen en cadena recta o ramificada.

- Cadena recta:

1 doble enlace: olefinas normales: $\text{C}_n \text{H}_{2n}$

Nomenclatura: terminación *eno*

La figura 4 representa dos ejemplos olefinas no ramificada



Figura 4. Esquema de etileno y propileno.

4.2.2 Hidrocarburos cíclicos

El ciclo, o núcleo, puede estar constituido por un número cualquiera de átomos de carbono. No obstante es más frecuente que contenga seis carbonos, por corresponder a los 109° del ángulo normal de unión de los átomos de carbono.

A. Saturados: Naftenos de fórmula general $C_n H_{2n}$

Son isómeros de los hidrocarburos olefínicos. Su denominación es la misma de los parafínicos, procedida del prefijo *ciclo*. Existen el ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano (de fórmula C_6H_{12}). La condensación de dos núcleos cualesquiera da un hidrocarburo complejo saturado y pesado. Los naftenos son saturados, lo que hace que sean resistentes a los cambios, incluyendo la oxidación. La figura 5 representa un ejemplo de un nafteno.

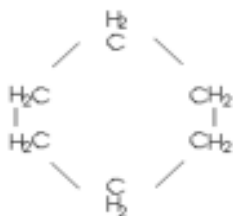


Figura 5. Esquema de ciclo hexano.

B. No saturados

Teniendo en cuenta sólo el ciclo de seis átomos de carbono, la instauración puede darse en tres formas: simple, doble o triple, ya que en este núcleo resulta imposible que se den dos dobles enlaces consecutivos. Si se tiene

1 doble enlace: cicloolefínicos, como el ciclohexeno;

2 dobles enlaces: ciclodiolefínicos, como el ciclohexadieno;

3 dobles enlaces: bencénicos o aromáticos.

Esta última estructura cíclica no saturada responde a la ley de Hückel (estructura cíclica, en que todos sus átomos carbonos tienen hibridación sp^2 y

presenta $(4n+2)$ electrones π) dando lugar a una forma estable de la molécula, motivo por el que es mucho más frecuente que las dos anteriores. Los hidrocarburos bencénicos se encuentran en los petróleos crudos en proporciones variables.

Son deseables en la gasolina, pues tienen propiedades antidetonantes importantes. El nombre aromáticos surge por su olor característico. Algunos se usan en la producción del TNT, colorantes, plásticos, insecticidas, etc. Hoy en día se ha limitado su concentración en los derivados por ser nocivos a la salud, son cancerígenos.

La figura 6 representa un ejemplo de un aromático.

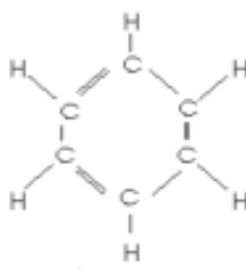


Figura 6. Esquema de benceno.

4.3 ESPECTROSCOPIA IR

Al analizar la energía de una molécula, es posible describirla como la contribución de tres energías: energía rotacional, energía vibracional y energía electrónica. En primera aproximación estas contribuciones pueden ser consideradas separadamente.

Al realizarse una transición, esto es, al pasar de un estado cuántico a otro, se absorbe o emite energía. En general, una variación de energía puede calcularse mediante la ley de Bohr:

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. Si se absorbe energía, es decir, si la molécula absorbe un fotón, $\Delta E_m > 0$; mientras que si la molécula emite un fotón $\Delta E_m < 0$ y la molécula disminuirá su energía.

Para transiciones electrónicas $\Delta E \sim O(10^1 \text{ eV})$, por lo que las frecuencias de la radiación electromagnética asociadas estarán en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. En caso de las transiciones vibracionales $\Delta E \sim O(10^{-1} \text{ eV})$, por lo que las frecuencias aparecen en la región infrarroja del espectro, mientras que la de rotación pura $\Delta E \sim O(10^{-4} \text{ eV})$ y las frecuencias se encuentran en la región de microondas y del infrarrojo lejano.

Para comprender el mecanismo de absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas, consideremos en primera instancia un modelo semiclásico. Tomemos el caso más simple, de dos átomos de masas puntuales m_1 y m_2 unidos por un resorte perfectamente elástico, de masa despreciable, que simula el enlace químico (son ejemplo las moléculas de HCl, CO, NO, etc.)

Si los átomos tienen diferente electronegatividad, la densidad electrónica no será simétrica respecto del enlace sino que se encuentra desplazada hacia el átomo más electronegativo originándose un dipolo, cuyo momento dipolar es μ .

Si el enlace se estira, se origina una fuerza que actúa en sentido contrario al desplazamiento que tiende a restaurar la posición de equilibrio. La magnitud de ésta fuerza es proporcional al estiramiento y entonces tendremos:

$$F = -k(r - r_e) \quad (3)$$

Donde r es la distancia interatómica; r_e es la distancia interatómica de equilibrio y k la constante de fuerza del enlace.

El valor de la constante k es una medida de la rigidez del enlace en consideración. Si tenemos en cuenta la segunda ley de Newton, tendremos:

$$F = m.a = \sigma \left(\frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} \right) \quad (4)$$

donde σ es la masa reducida del sistema, $\sigma = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

De (3) y (4), obtenemos una ecuación de movimiento, y una de las posibles soluciones es:

$$X = (r - r_e) = A \text{ sen}(2\pi\nu t + \delta) \quad (5)$$

Donde δ es la constante de fase; A la amplitud del movimiento vibratorio y ν la frecuencia, que viene dada por:

$$v = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{\sigma} \right)^{1/2} \quad (6)$$

De la ecuación (5) se observa que el desplazamiento es una función periódica del tiempo y en consecuencia, al cambiar la distancia también varía la distribución electrónica y, por lo tanto, el momento dipolar de la molécula variará en forma periódica y con la misma frecuencia que el desplazamiento.

Como v depende de la constante de fuerza k del enlace involucrado, así como de la masa reducida del sistema, se puede esperar que los grupos funcionales, tales como C=O; C-H; OH; etc, tengan una zona de vibración característica, que variará ligeramente debido a la influencia del resto de la molécula y del entorno, siempre que las interacciones sean débiles comparados con la energía del enlace.

En general éste es el caso y así se presentan zonas características de absorción para cada grupo funcional como puede verse en la Figura 7. Sin embargo, la influencia del resto de la molécula y del entorno produce corrimientos de las bandas que pueden dar información estructural muy valiosa del entorno del grupo en observación.

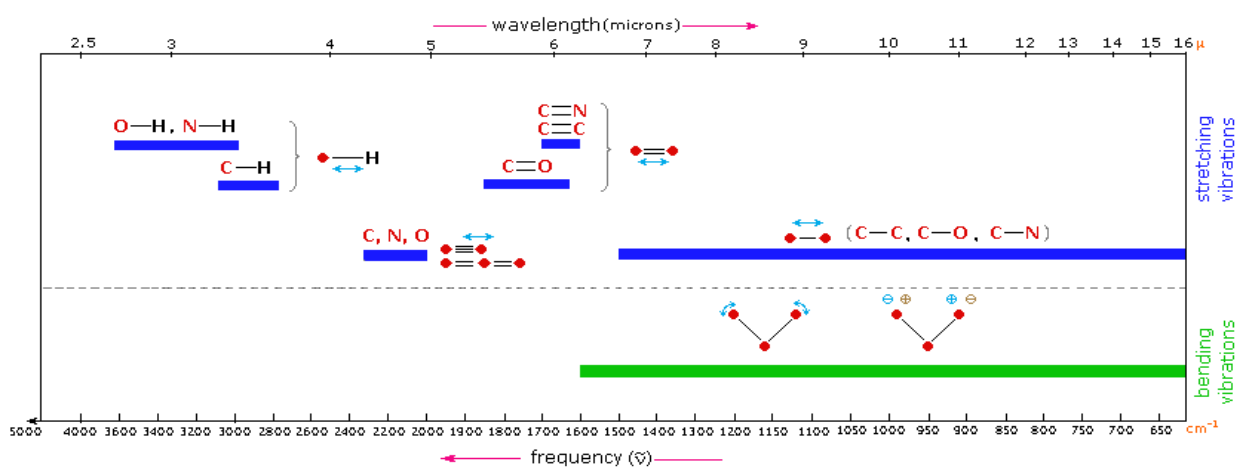


Figura 7. Regiones del espectro y las bandas de absorción que en ellas se presentan.

La ecuación (5) es la ecuación de movimiento de un oscilador armónico donde el potencial es:

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (7)$$

Utilizando este potencial en la ecuación de Schrödinger, y resolviendo la misma se encuentra que:

$$E_v = \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (8)$$

donde $\hbar = h/2\pi$, siendo h la constante de Planck; v es el número cuántico vibracional ($v = 0, 1, 2, \dots$); y $(1/2\pi)(k/\mu)^{1/2} = \nu_e$ es la frecuencia mecánica de vibración.

Bajo estas suposiciones, los niveles de energía están igualmente espaciados, y para cada nivel existe solo un estado posible.

La interacción del vector eléctrico de una onda electromagnética con una molécula puede causar una transición vibracional si el momento dipolar de la molécula cambia con la coordenada vibracional

Debido a que las moléculas diatómicas homonucleares no poseen momento dipolar para ninguna distancia internuclear, estas moléculas no absorben en el IR (ejemplos: O₂, H₂, N₂, etc).

Para moléculas heteromoleculares, el momento dipolar varía con la distancia internuclear, y para pequeños desplazamientos, podemos expresar el momento dipolar μ como:

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dX} \right)_e X + \left(\frac{d^2\mu}{dX^2} \right)_e \left(\frac{X^2}{2!} \right) + \dots \quad (9)$$

El término cuadrático será muy pequeño para valores de X pequeños. El momento de transición desde un nivel v'' a un nivel v' es:

$$R_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \mu \psi_{v''} dX = \mu_e \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dX + \left(\frac{d\mu}{dS} \right)_e \int \psi_{v'}^* X \psi_{v''} dX \quad (10)$$

pero como $\psi_{v'}$ y $\psi_{v''}$ son autofunciones de un mismo Hamiltoniano son

ortogonales; por lo que el primer término es distinto de cero solo si $v' = v''$ (es decir, si no hay transición vibracional).

El segundo término será distinto de cero solo si :

$$\Delta v = \pm 1 \quad (11)$$

La expresión para la absorción de bandas permitidas es:

$$\nu = \frac{[E(v+1) - E(v)]}{h} \quad (12)$$

De este modo todas las transiciones permitidas contribuyen a una sola banda de absorción y la intensidad de la banda es proporcional a $\left(\frac{d\mu}{dX}\right)^2$.

El oscilador armónico es un modelo útil, pero para muchos propósitos es inadecuado. Así por ejemplo, no predice la disociación molecular a grandes amplitudes vibracionales como tampoco la presencia de sobretonos ni de bandas de combinación.

El momento dipolar μ es solo lineal con el desplazamiento para pequeños valores de X . La inclusión de términos de mayor orden en la ecuación (8) contribuye a la intensidad de las bandas con $\Delta v > 1$ (anarmonicidad eléctrica). Además la suposición de un potencial armónico es válido para pequeños valores de X . Esta anarmonicidad mecánica es evidente al observar que los niveles de energía de la mayor parte de las moléculas no están igualmente espaciados, sino que convergen lentamente.

Una función potencial general puede escribirse como una serie de Taylor con un mínimo en la distancia de equilibrio:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_e X + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_e X^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial X^3}\right)_e X^3 + \dots \quad (13)$$

Si tomamos arbitrariamente $V_0 = 0$, la condición de mínimo establece que

$\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_e = 0$. Luego el tercer término de la ecuación (12) que es distinto de cero, puede ser escrito como $\frac{1}{2}k_e X^2$. Si consideramos hasta éste término, tenemos el potencial de un oscilador armónico. Si se retiene el término cúbico en la expresión de V , es decir se utiliza el potencial de un oscilador anarmónico, tendremos como expresión de los niveles de energía:

$$E_v = h\nu_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu_e\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (14)$$

donde ν_e es la frecuencia armónica de vibración y χ_e es la constante de anarmonicidad.

De ésta última expresión se puede observar que los niveles de energía no se encuentran igualmente espaciados. Por lo tanto los sobretonos (correspondientes a transiciones $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$ prohibidas en el oscilador armónico, pero permitidas para el modelo del oscilador anarmónico), no se encontrarán a exactamente el doble, triple, etc de la fundamental, como se puede ver en la figura 8. El número de onda $\tilde{\nu}_v$ de la energía del nivel fundamental y sus sobretonos es:

$$\tilde{\nu}_v = \tilde{\nu}_e v - \chi_e \tilde{\nu}_e (v + v^2) \quad v = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

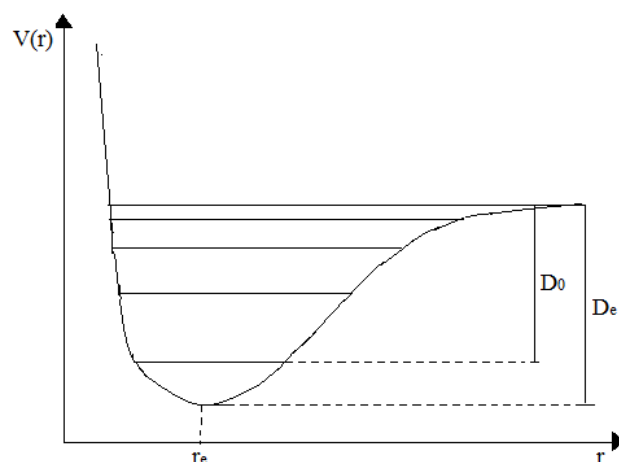


Figura 8 Niveles de energía vibracionales de oscilador anarmónico

En moléculas poliatómicas, en las cuales aparecen un gran número de osciladores separados, la anarmonicidad produce bandas de *combinación* y bandas de *diferencia*. Las primeras aparecen a una frecuencia que es igual a la suma de dos (a veces tres) bandas fundamentales. Las bandas de diferencia surgen de transiciones desde un nivel excitado de una vibración usualmente de baja frecuencia a un nivel excitado de otra vibración de mayor frecuencia. Como las bandas de diferencia parten de niveles excitados desaparecen a bajas temperaturas, en donde solo el nivel fundamental está poblado. Estas nuevas bandas (sobretonos, de combinación) que aparecen en el espectro son en general muy débiles. Sin embargo, a veces, un sobretono tiene una frecuencia muy próxima a la de otra fundamental. Entonces aparecen en el espectro dos bandas relativamente intensas donde se espera que aparezca solo una correspondiente a la fundamental. Este efecto se llama *Resonancia de Fermi*.

Ambas bandas involucran tanto a la fundamental como al sobretono. Cuanto mas pequeña sea la diferencia tanto mas semejantes serán ambas bandas y tenderán a ubicarse simétricamente respecto de la posición no perturbada.

Si bien en moléculas simples como el agua (H_2O), metanol (CH_3OH), dióxido de carbono (CO_2), etc es posible establecer todos los tipos de vibraciones sin demasiada dificultad, esto se vuelve muy complicado para moléculas más complejas.

Para definir un sistema de N átomos necesitamos conocer $3N$ coordenadas (x , y , z para cada átomo). Si los átomos están unidos formando una molécula, para definir el sistema se necesitan: 3 parámetros para fijar los grados de libertad de traslación (solo se requiere de la especificación de las coordenadas del centro de masa) y además, tres parámetros para definir los grados de libertad de rotación (dos en caso de moléculas lineales). Por lo tanto hay definidos 6 grados de libertad y $(3N-6)$ dará el número de grados de libertad internos (vibraciones de tensión y flexión). Para moléculas lineales tendremos $3N-5$ modos normales de

vibración.

Tomemos como ejemplo el H₂O:

Tendremos $3N-6 = (3 \times 3) - 6 = 3$ modos normales de vibración. Estos se representan a la figura 9.

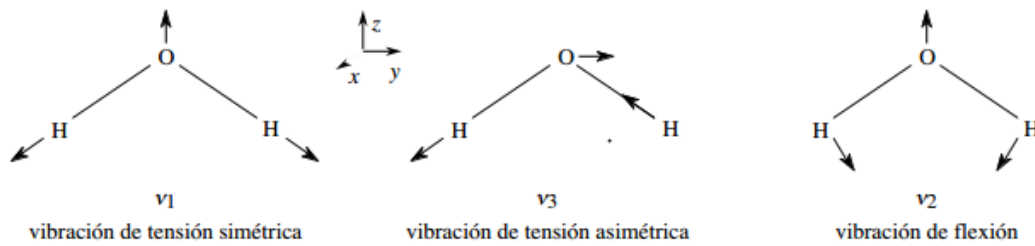


Figura 9 Modos normales de vibración del agua

4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando un haz de luz atraviesa un medio material, los fotones pueden interactuar con este a partir de diversos procesos físicos. La eficiencia de los diferentes procesos de interacción materia-fotón es una función que depende de las propiedades de los fotones (energía, fluencia, polarización, etc.), de las propiedades del material (niveles energéticos, permeabilidad eléctrica, etc.) y el número de partículas involucradas. Entre los diferentes procesos posibles se encuentra la dispersión, que se caracteriza por la modificación del momento del fotón incidente. A su vez, la dispersión puede ser elástica, la cual no involucra modificación de la energía del fotón (Rayleigh), o inelástica (Raman) en donde si hay un intercambio de energía entre la materia y el fotón incidente. Estas dispersiones pueden ser utilizadas para el estudio y análisis de estructuras, interacciones, entre otras.

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin ninguna alteración del mismo, es decir, es no destructiva.

El análisis sobre espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que

la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular, interacciones, etc. de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Cuando los fotones del haz de luz incidente tienen una energía $h\nu_0$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, la mayor parte atraviesan la muestra sin interactuar y solo una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía virtual (estado vibracional o rotacional superior no permitido), el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Las variaciones de frecuencias observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía, según la ecuación de Bohr. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidas a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

La figura 10 muestra un esquema de las transiciones debido a la dispersión Raman.

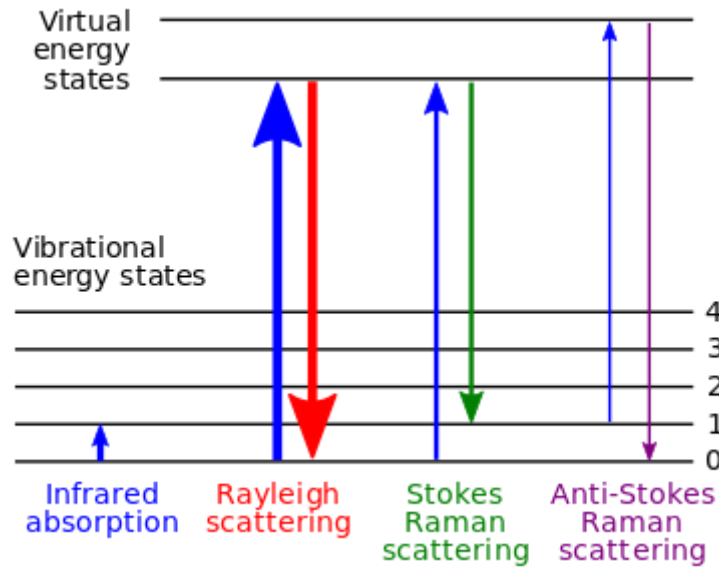


Figura 10 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que la interacción es elástica ya que ni el fotón ni la moléculas sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión de Rayleigh;
- si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que la interacción es inelástica (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
 - si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de pasar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes;
 - si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la moléculas, inicialmente se encontraba en estado vibracional de mayor energía que el fundamental y después de la

interacción pasa al fundamental; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$, y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. Así se tendrá un espectro Raman que representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado $\tilde{\nu}$ al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (16)$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, y por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la dispersión Raman anti-Stokes. Esto se traduce en que la intensidad de la dispersión Raman Stokes es del orden de 100 veces superior a la de la dispersión Raman anti-Stokes.

En ocasiones, debido a la naturaleza química de material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman.

4.5 REGLAS DE SELECCIÓN

- Raman

La espectroscopia Raman estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre niveles cuánticos. Pero la colisión entre un fotón y molécula también puede dispersar el fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión.

Las líneas Raman son muy débiles ya que solo un 0,001% de la radiación incidente se dispersa, y, de ésta, solo 1% es radiación Raman. La dispersión Raman no es una interacción de resonancia. La interacción se produce entre la polarización de la nube electrónica y el vector oscilante de la radiación. La regla de selección global para esta espectroscopia dice que la vibración tiene que

cambiar la polarizabilidad de la molécula para que sea activa. En términos de simetría, una vibración origina una banda fundamental sí, y sólo sí, la simetría de la vibración es igual a al menos uno de los componentes del tensor de polarizabilidad de la molécula ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$).

- IR

Las vibraciones moleculares producen oscilaciones en las cargas eléctricas con frecuencias gobernadas por las frecuencias normales de vibración del sistema. Un dipolo molecular oscilante puede interactuar directamente con una radiación electromagnética de la misma frecuencia, produciendo la absorción de energía por resonancia. Estas absorciones aparecen en el infrarrojo. Las reglas de selección para la espectroscopia infrarroja son:

-Regla de selección específica: Solo están permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos: $\Delta v = \pm 1$. Al ser el IR una espectroscopia de absorción, y no de emisión, $\Delta v = +1$. La banda más importante de un modo de vibración es la debida a la transición entre el estado más poblado y el primer excitado: $v = 0 \rightarrow v = 1$ y recibe el nombre de banda fundamental.

Regla de selección global: La vibración molecular tiene que producir un dipolo oscilante para que pueda absorber energía. Una vibración molecular da lugar a una banda activa en el IR si, y sólo si, la simetría de la vibración es la misma que la de una o más coordenadas x, y, z .

4.6. INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO

Al analizar un espectro IR o Raman con el objetivo de obtener información estructural resultan útiles las siguientes indicaciones:

- 1.- Analizar el espectro buscando inicialmente la presencia de grupos funcionales.
- 2.- El significado de una banda depende tanto de la región espectral donde se encuentra como de la intensidad.
- 3.- La ausencia de bandas en una región puede ser un criterio de utilidad equivalente a la presencia de las mismas.
- 4.- Deben tenerse en cuenta siempre las condiciones de registro de un espectro. Así, para los espectros registrados en solución deben eliminarse del análisis las

zonas de fuerte absorción del solvente. Lo mismo es válido para los espectros registrados en suspensiones, donde deben excluirse las bandas asociadas con el agente dispersor.

Zonas del espectro IR medio.

- 3700-2500 cm^{-1} Vibraciones de valencia con hidrógeno (μ pequeñas)

ν_{OH} : 3700-2500 cm^{-1} (bandas intensas)

especies libres 3700-3500 cm^{-1}

especies asociadas: disminuye la frecuencia:

alcoholes hasta 3300 cm^{-1}

ácidos: bandas muy anchas, centro en 3000 cm^{-1}

ν_{NH} : 3550-3100 cm^{-1} (bandas de intensidad media)

especies libres 3550-3400 cm^{-1}

especies asociadas: disminuye la frecuencia

ν_{CH} : 3330-2700 cm^{-1} (bandas de intensidad variable, depende del número de grupos CH presentes y de la polaridad de los enlaces)

La posición depende de la hibridación del carbono:

$\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$ = 3000-2800 cm^{-1}

$\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$ = 3100-2980 cm^{-1}

$\nu_{\text{Csp-H}}$ = 3333-3267 cm^{-1}

$\nu_{\text{O=Csp}^2\text{-H}}$ = 2800-2700 cm^{-1} (aldehídos)

- 2260-2100 cm^{-1} Vibraciones de valencia de enlaces triples (k elevadas).

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2260-2100 cm^{-1} bandas débiles

$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2260-2215 cm^{-1} bandas de intensidad media

- 2000-1400 cm^{-1} Vibraciones de valencia de enlaces dobles o parcialmente dobles (hacia 1600-1400 cm^{-1} también doblajes: δ_{OH} , δ_{NH} , δ_{CH})

$\nu_{\text{C=O}}$ 1900-1550 cm^{-1} bandas intensas, su posición depende de los sustituyentes

$\nu_{\text{C=C}}$ 1680-1630 cm^{-1} bandas de intensidad media a débil

$\nu_{C=N}$ 1690-1520 cm^{-1} bandas de intensidad media

$\nu_{C=C}$ 1610-1450 cm^{-1} varias bandas, intensidad variable

$\nu_{N=O}$ 1570-1310 cm^{-1} bandas intensas

- 400-1000 cm^{-1} Región de la huella de la molécula. Vibraciones de valencia de enlaces simples y doblajes, muy fuertemente acopladas

ν_{C-O} bandas con acentuado carácter de vibraciones de valencia con oxígeno o

ν_{C-F} flúor reconocibles por su elevada intensidad.

También aparecen aquí las vibraciones de valencia de enlaces dobles con elementos del tercer periodo o superiores ($\nu_{C=S}, \nu_{S=O}, \nu_{P=O}$, bajo valor de k).

- 1000-650 cm^{-1} Vibraciones de doblajes fuera del plano. Vibraciones de valencia de baja energía

γ_{CH} Olefinas y aromáticos. Varias bandas, dependen del patrón de sustitución

γ_{OH} Presentes en alcoholes y ácidos asociados

γ_{NH} Presentes en aminas y amidas

- Hidrocarburos

- Alcanos

El espectro de los n-alcanos puede interpretarse sobre la base de las vibraciones de valencia y doblaje correspondientes a los enlaces C-C y C-H. Los doblajes asociados a la cadena carbonada δ_{C-C} son vibraciones de baja energía, fuertemente acopladas y fuera del rango del IR medio. Las vibraciones de valencia ν_{C-C} son en general débiles (baja polaridad de estos enlaces) y muy fuertemente acopladas presentándose en la zona de la huella de la molécula. Estas bandas tienen poca utilidad práctica. Las vibraciones más interesantes son las correspondientes a las vibraciones de estiramiento o valencia ν_{C-H} y los doblajes correspondientes. Las vibraciones de valencia ν_{C-H} se presentan en los alcanos en la zona de 3000-2800 cm^{-1} , su posición es muy estable ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) y corresponden esencialmente a los movimientos localmente acoplados de los hidrógenos unidos a un mismo carbono. Las vibraciones de doblaje con hidrógeno δ_{C-H} aparecen por debajo de 1500 cm^{-1} , son de diferente naturaleza y algunas de ellas suministran información estructural sobre la ramificación o la longitud de la cadena carbonada.

- Olefinas

La presencia de un doble enlace C=C en una cadena carbonada puede ser detectada por IR o por Raman, por la presencia en el espectro de una serie de bandas asociadas con vibraciones de la agrupación vinílica.

* ν_{C-H} : las vibraciones de valencia o estiramiento se encuentran generalmente por encima de 3000 cm^{-1} , lo que las diferencia de las vibraciones de este tipo en los alcanos. Esto se debe a una mayor constante de fuerza de la vibración, debida a la hibridación sp^2 del carbono. En el caso de olefinas mono-sustituidas y gem-disustituidas las vibraciones del grupo CH_2 terminal acoplan entre sí, presentándose dos bandas $\nu^{as}CH_2$ y ν^sCH_2 en 3080 y 2985 cm^{-1} .

* $\nu_{C=C}$: estas vibraciones dan lugar a una banda de intensidad media a débil (baja polaridad del enlace C=C) en $1680-1600\text{ cm}^{-1}$. Esta banda está ausente del espectro en dobles enlaces simétricamente sustituidos y está casi siempre ausente en olefinas trans di-sustituidas por grupos no polares.

* δ_{C-H} : estas vibraciones en el plano resultan de poca utilidad estructural.

* γ_{C-H} : las vibraciones de doblaje fuera del plano dan lugar a bandas intensas de baja energía en la zona $1000-650\text{ cm}^{-1}$. Son muy características y dado que representan movimientos acoplados, permiten determinar el tipo de sustitución en la olefina:

-olefinas mono-sustituidas: 2 bandas intensas en 990 y 910 cm^{-1}

-olefinas gem-di-sustituidas: 1 banda intensa en 890 cm^{-1}

-olefinas cis-di-sustituidas: 1 banda de intensidad media en 680 cm^{-1}

-olefinas trans-di-sustituidas: 1 banda intensa en 970 cm^{-1}

-olefinas tri-sustituidas: 1 banda de intensidad media en 825 cm^{-1} .

* $2\nu_{C-H}$: adicionalmente se pueden observar estas bandas armónicas para las olefinas mono-sustituidas y gem-di-sustituidas en la zona $1860-1750\text{ cm}^{-1}$.

- Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos presentan numerosas bandas de absorción en IR y Raman. Las vibraciones de doblajes en el plano resultan poco útiles en la determinación estructural.

Los compuestos aromáticos presentan los siguientes grupos de bandas de interés:

* ν_{C-H} : debido a la hibridación sp_2 de los carbonos aromáticos, estas vibraciones aparecen en la misma zona que las vibraciones equivalentes de las oleofinas, $3100-3000\text{cm}^{-1}$, generalmente son varias bandas cercanas, a veces no resueltas: $3096-3048$, $3039-3025$ y $3020-3000\text{cm}^{-1}$.

* $\nu_{C=C}$: se presentan varias bandas producto del acoplamiento de las vibraciones de los enlaces $C=C$ del anillo aromático, corresponden a los modos normales de 1604 , 1585 , 1500 y 1450cm^{-1} . Dependiendo de la simetría y el patrón de sustitución algunas de estas bandas pueden no observarse.

* γ_{C-H} : vibraciones semejantes a las que presentan las oleofinas, dan lugar a bandas intensas en la zona de bajas frecuencias y dependen del número de hidrógenos vecinos en el anillo. En la tabla 1, se dan expresa las frecuencias vibracionales en función del número de H vecinos.

Tabla 1. Bandas γ_{C-H} en aromáticos.

H vecinos	$\gamma_{C-H} / \text{cm}^{-1}$
5	770-730
4	770-735
3	810-750
2	860-800
1	900-860

* $2\gamma_{C-H}$: las vibraciones γ_{C-H} dan lugar a armónicos y bandas de combinación en la zona $2000-1670\text{cm}^{-1}$.

- Alquinos

Los alquinos terminales pueden detectarse con facilidad en IR y Raman por presentar bandas características correspondientes a las vibraciones $\nu_{C_{sp}-H}$ y $\nu_{C\equiv C}$. Los alquinos centrales son de difícil detección pues carecen de la banda $\nu_{C_{sp}-H}$ y la banda $\nu_{C\equiv C}$ es muy débil o está ausente del espectro (baja polaridad).

* $\nu_{C_{sp}-H}$: se presenta como una banda fina en $3340-3270\text{cm}^{-1}$. La agudeza de la banda evita su confusión con bandas $\hat{\nu}_{X-H}^{asoc}$ (compuestos con grupos OH y NH).

* $\nu_{C\equiv C}$: origina una banda débil pero de fácil detección pues la región donde aparece, 2260-2100 cm^{-1} , está generalmente libre de bandas. Si el alquino es terminal la banda es muy débil o está ausente y su frecuencia es más alta que en los alquinos terminales:

Alquino terminal: $\nu_{C\equiv C}$ 2140-2100 cm^{-1}

Alquino central: $\nu_{C\equiv C}$ 2260-2190 cm^{-1}

* ν_{C-H} : los alquinos terminales presentan adicionalmente una banda ancha e intensa en el extremo de bajas frecuencias del IR medio debida a vibración de doblaje del grupo C-H, $\nu_{C/H}$, en 700-610 cm^{-1} que da lugar también a una banda armónica débil en 1370-1220 cm^{-1} .

4.7 ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Se denomina índice de refracción al cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio v cuyo índice se calcula. Se simboliza con la letra n y se trata de un valor adimensional.

$$n = \frac{c}{v} \quad (17)$$

Las ecuaciones de Maxwell, que describen las propiedades de la radiación electromagnética, condujeron a la conclusión de que el índice de refracción de un medio no magnético a una frecuencia ν está relacionado con la permitividad relativa a esta frecuencia ϵ_r y con la permeabilidad electromagnética relativa μ_r , por:

$$n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \quad (18)$$

Para la mayoría de los materiales, μ_r es muy cercano a 1 en frecuencias ópticas, es decir, luz visible.

Por lo tanto, el índice de refracción determina la velocidad de la luz en el medio al que corresponde. Debido a su naturaleza electromagnética puede asociarse a muchas propiedades fisicoquímicas, ópticas, acústicas, etc. En particular su relación con la polarizabilidad molecular se puede entender imaginando que las interacciones de la radiación incidente con las nubes electrónicas de átomos y moléculas, de la muestra, inducen un momento dipolar oscilante que refleja la radiación. La radiación reflejada tiene la misma frecuencia que la luz incidente, pero su fase se retrasa por efecto de la interacción (siempre

que la frecuencia sea menor que la de una banda de absorción). Este retraso de fase, que aumenta a medida que las moléculas responden más intensamente (es decir, a medida que crece su polarizabilidad), retrasa la propagación de la luz, y por tanto hace más lento su paso a través del medio. Esta disminución de velocidad corresponde a un aumento del índice de refracción. Los fotones de radiación a alta frecuencia transportan más energías que los fotones de baja frecuencia, y por tanto pueden distorsionar las distribuciones electrónicas de las moléculas de modo más efectivo.

4.8 LEY DE LAMBERT-BEER

Es el resumen de dos leyes que nos permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el camino óptico. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

Si tenemos un haz de luz monocromática, con intensidad “ I_0 ”, que pasa a través de un material de espesor, “ l ”, la disminución de la intensidad de luz transmitida, “ I_t ”, será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, “ c ”.

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot l \cdot c} \quad (19)$$

el factor de proporcionalidad, “ ϵ ”, se denomina absorptibilidad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

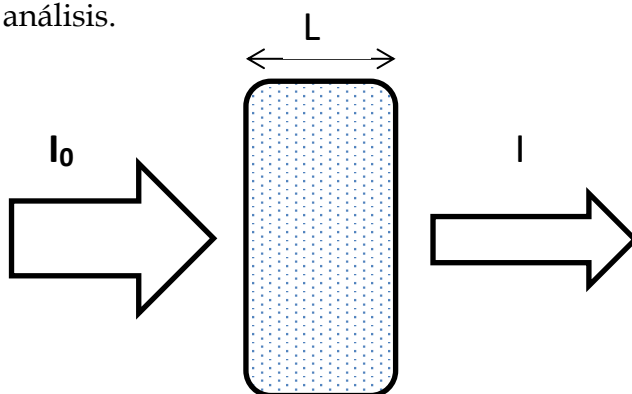


Figura 11. Solución absorbente de concentración c .

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación tenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c = A \quad (20)$$

se denomina absorbancia A.

La linealidad de la ley de Lambert-Beer está limitada por factores químicos e instrumentales. Estos pueden ser:

-Variaciones en la absorptividad a altas concentraciones ($>0.01M$) debido a interacciones electrostáticas de moléculas muy cercanas entre sí.

-Dispersión de la luz debido a la presencia de material dispersor en la muestra.

-Fluorescencia o fosforescencia de la muestra.

-Cambios en el equilibrio químico dependientes de la concentración. Por ejemplo si la solución se asocia, disocia o reacciona con el disolvente en función de su concentración.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

Se utilizaron dos muestras de nafta Infinia, una comercial, adquirida en una estación de servicio YPF y otra provista por la empresa YPF (Nafta Infinia N513) con su respectiva cromatografía. Con ambas naftas se realizaron mezclas con alcohol etílico anhidro absoluto marca Anedra a distintas concentraciones en %masa, las cuales se denominaron serie F, para la nafta comprada, y serie T, para la nafta Infinia N513.

5.2 Métodos e instrumentos

La densidad y la viscosidad fueron medidas con un Viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2, el cual lleva incorporada una segunda celda para la medición de la densidad, también se utilizó un densímetro de tubo vibrante marca KEM, modelo DA-300.

El índice de refracción fue medido con un refractómetro automático marca Leica modelo AR600.

Para la determinación experimental del calor de mezcla fue utilizado un calorímetro adiabático construido en el propio laboratorio, que con modificaciones responde al Para 1455.

Los espectros RAMAN se obtuvieron con un espectrofotómetro marca ThermoScientific DXR Smart Raman, los espectros IR con un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR, un espectrofotómetro infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo GX de la facultad de Bioquímica, Química y Farmacia; y un espectrofotómetro FT IR Nicolet iS50 perteneciente al INSIBIO.

5.2.1 Índice de refracción

Las determinaciones del índice de refracción para las distintas mezclas, se llevaron a cabo con un refractómetro automático para la línea D del Na, marca Leica, modelo AR600, mostrado en la figura 12.



Figura 12 Refractómetro Leica AR600

En este instrumento la detección de la línea oscura se lleva a cabo con una serie de fotodiodos posicionados uno al lado del otro sobre un cristal de silicio (semiconductor). Este detector convierte la señal de luz en una señal eléctrica cuya respuesta, idealmente, es lineal con bajo nivel de ruido y alta sensibilidad.

En los fotodiodos, la luz incide sobre el material semiconductor permitiendo que los electrones fluyan a través de él agotando la carga de un capacitor conectado a través del material. La cantidad de carga necesaria para recargar el capacitor a intervalos regulares es proporcional a la intensidad de la luz, donde dichos intervalos representan el periodo de cada ciclo de barrido. Cada diodo posee un capacitor conectado por medio de un switch de estado sólido a una línea de salida común y se pueden hacer 8, 16, 32, 64, 128 o 256 barridos por lectura, definibles por el usuario.

La sensibilidad del detector es suficiente como para leer muestras difíciles, tales como tinta o zumo de frutas. Posee hasta 5 puntos de calibración definibles por el operador. Las lecturas se llevan a cabo a través de una pantalla gráfica LCD que muestra un menú completo de operación en idiomas seleccionados por el operador. Posee una exactitud de $\pm 0,00001$ en el índice de refracción con un rango de 1.33298 a 1.52000 y hasta $\pm 0,01$ en % de sólidos.

La figura 13 muestra el sistema óptico con el cual trabaja este refractómetro.

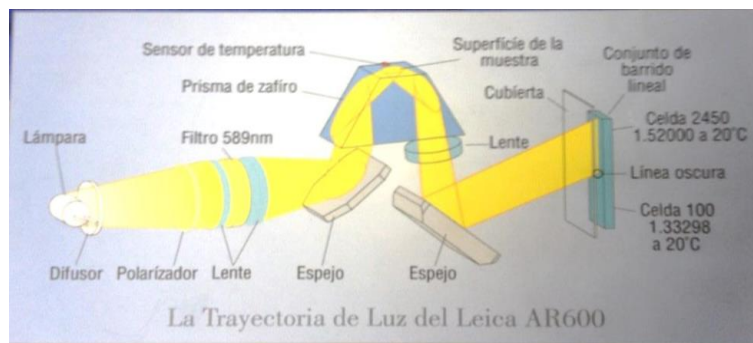


Figura 13 Sistema óptico del refractómetro Leica AR600.

El refractómetro cuenta con distintas tapas para cerrar la superficie de la muestra. Se utilizó una que cuenta con 4 entradas, dos de ellas son para mediciones en serie; las otras dos son para termostatar la muestra, conectándolas a un termostato; tal como se muestra en la figura 14.



Figura 14 Equipo utilizado para la medición termostatizada del índice de refracción. Refractómetro marca Leica modelo AR600 conectado en serie con un termostato.

5.2.2 Viscosidad y densidad

La viscosidad es un parámetro que describe el grado de fricción en los líquidos. Cada vez que actúa una fuerza sobre una sustancia, las capas de moléculas que la conforman se mueven unas contra otras. Entre las capas se produce fricción, y a mayor fricción, mayor es el valor de la viscosidad. Según el principio de Stabinger, la velocidad de deformación (o cizallamiento) es producida por un tubo que rota a velocidad constante, dentro del cual se encuentra la muestra y un rotor coaxial. La fricción entre el tubo y la muestra hace rotar a ésta, la cual a su vez hace rotar el rotor. Si no hubiera acción frenante, los tres componentes rotarían a la misma velocidad. Sin embargo, un pequeño imán incorporado en el rotor actúa como freno. El campo magnético que rodea al imán induce corrientes parásitas en el bloque de cobre que rodea la celda de medición, las cuales absorben energía del rotor ejerciendo de esta manera una acción frenante. Esto produce una diferencia de velocidad entre el tubo y el rotor interno, cuyo valor corresponde directamente al valor de viscosidad de la muestra; en la figura 15 se muestra un esquema de este sistema. La viscosidad medida es la viscosidad dinámica.

El viscosímetro Stabinger SVM 3000 (figura 16) lleva incorporada una segunda celda de medición para determinar asimismo la viscosidad cinemática. Esta es una celda desarrollada por Antón Paar, probada para la medición de la densidad, que funciona según el principio del tubo en U oscilatorio. Se introduce una pequeña cantidad de líquido, de densidad ρ , en un tubo capilar de volumen fijo V . El densímetro registra el período de oscilación del tubo, τ y a través de la ecuación general del densímetro, se convierte estas mediciones en densidades.

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V}{k}} \quad \rightarrow \quad \rho = \frac{k\tau^2}{4\pi^2 V} - \frac{m_0}{V} \quad (21)$$

Donde m_0 es la masa de la celda y k es el módulo de elasticidad del sistema.

- Características:

Viscosidad cinemática: Rango: 0,2 a 20000 mm²/s; Apreciación: ±0,00001 mm²/s

Viscosidad dinámica: Rango: 0,2 a 20000 mPa.s; Apreciación: ±0,00001 mPa.s

Densidad: Rango: 0,362 a 3,0 g/cm³; Apreciación: ±0,0001 g/cm³

Temperatura: Rango: -40 a +100 °C; Apreciación: ±0,001 °C

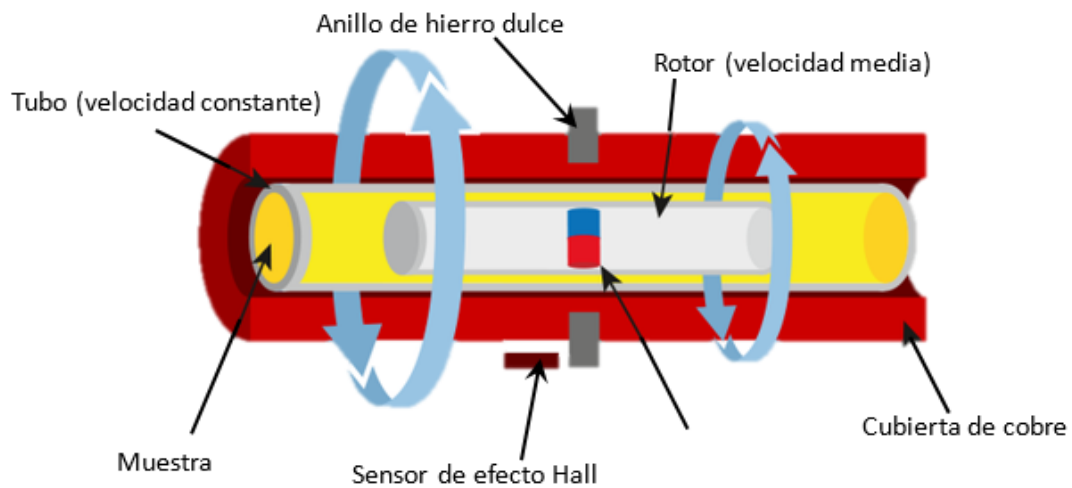


Figura 15 Esquema de Viscosímetro de Stabinger



Figura 16 Frente del viscosímetro Anton Para SVM 3000

Se utilizó también para medir la densidad de las muestras a diferentes temperaturas, un densímetro de tubo vibrante marca KEM, modelo DA-300, con el mismo principio de funcionamiento antes explicado. El mismo se muestra en la figura 17.



Figura 17. Densímetro de tubo vibrante marca KEM, modelo DA-300.

5.2.3. Espectros RAMAN

Se utilizó un espectrómetro DXR Smart Raman marca ThermoScientific (figura 18), con una resolución de 4 cm^{-1} , un espectrómetro dispersivo con microscopio trinocular, que cuenta con dos láser, de 532nm y de 780nm. En este trabajo se utilizó el láser de 780nm, ya que el otro producía fluorescencia y no se lograba ver bien el espectro.



Figura 18 Espectrómetro DXR Smart Raman ThermoScientific

El análisis se realiza directamente sobre la muestra, la cual puede encontrarse en cualquier estado de la materia (sólido, líquido o gaseoso), sin producir alteraciones en la misma, ya que es una técnica no destructiva.

El equipo cuenta con:

- Láser, seguridad clase I, para utilizar en entornos no restringidos.
- Hasta dos longitudes de onda de excitación que se pueden intercambiar para obtener resultados óptimos.
- Sistema patentado de alineación automática que garantiza un rendimiento óptimo.
- Calibración multipunto automatizada y rápida para la identificación fiable de muestras.
- Exposición y enfoque automático para una espectroscopia Raman verdaderamente basada en “apuntar y disparar”.
- Regulador de potencia del láser que garantiza la potencia del láser en la muestra.
- Disponibilidad de sustitución inmediata de, accesorios de muestreo inteligente y cabezales porta-herramienta dedicados para una gama completa de muestras.

5.2.4 Espectros IR

Los espectros IR fueron registrados en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR (figura 19), la zona de trabajo fue: 4000 a 400 cm^{-1} ; Resolución: 1 cm^{-1} . Celda SELLADA de KBrcon camino óptico 0.5 mm.



Figura 19 Espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR.

El registro puede hacerse tanto en %T (por ciento de transmitancia) como en absorbancia, poseyendo una resolución variable de acuerdo al tiempo de barrido (scan time).

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son:

- Fuentes de radiación
- Selectores de longitud de onda. Es la parte más importante del equipo, determinando en gran parte su calidad. Son dispositivos que filtran el espectro producido por la fuente, dejando "pasar" sólo radiaciones en un rango de longitud de onda determinada.
- Recipientes para la muestra: Las celdas que contienen la muestra deben fabricarse de un material que no interfiera con la radiación que estamos utilizando.
- Detector de radiación y procesador de señales: El detector es un transductor que convierte la energía radiante en una señal eléctrica. El procesador es un dispositivo que amplifica la señal electrónica que recibe del detector. Algunos pueden realizar operaciones matemáticas con la señal, tales como diferenciar, integrar o convertir en logaritmo.

En la figura 20 se muestra el diagrama del espectrofotómetro.

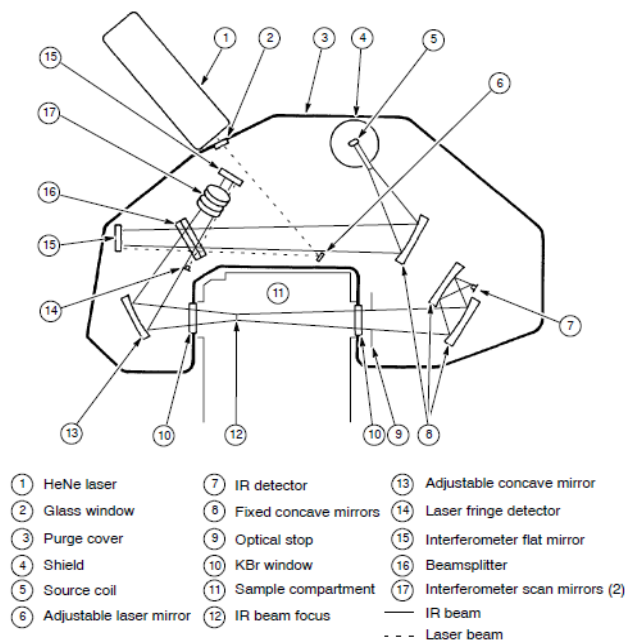


Figura 20 Diagrama típico de un Espectrofotómetro, Perkin Elmer modelo Spectrum RXI FT-IR

5.2.5 Determinación experimental del calor de mezcla

Para la determinación experimental del calor de mezcla fue utilizado un calorímetro adiabático construido en el propio laboratorio, que con modificaciones responde al Para 1455.

El calorímetro consiste en un vaso Dewar, colocado en el centro de un recipiente por el que se hace circular agua a una determinada temperatura, controlado con un Termostizador Haake DC10-K10 de apreciación ± 0.05 K, de modo que termostatice la muestra colocada dentro del vaso. El vaso está provisto de una tapa de Teflon que cierra herméticamente gracias a tres anillos de silicona que posee alrededor. La tapa posee un compartimento interno a donde se coloca el elemento mas denso, pesado con una balanza Mettler Toledo, modelo AG245, con apreciación de $\pm 0,1$ mg. para luego realizar la mezcla. Este es cargado a través de una jeringa hipodérmica colocada en la tapa. Los dos compartimentos del cilindro se separan mediante una membrana de teflón ajustada con una arandela de teflón que da hermeticidad al sistema. El cilindro de corte es hueco con filo en extremo inferior y solidario al eje central que va roscado en la parte interna con rosca izquierda, lo cual sirve para hacer avanzar el sistema y producir la rotura de la membrana permitiendo que los líquidos se mezclen. En la parte interna de la tapa se encuentra la resistencia de calentamiento, construida con alambre de Nicrom de 0,15 mm de diámetro y 18 Ω de resistencia, alimentada por una fuente de corriente continua marca Keithley con fuente de corriente programable. El sensor de temperatura, marca Hart Cientific 1502A con termómetro de platino e incertidumbre ± 0.007 K, es introducido a través de un orificio que atraviesa la tapa. Los cambios de temperatura fueron recolectados en una computadora usando una interface serial RS-232 y un apropiado programa de computadora. El tiempo fue medido con un cronómetro manual con error en la determinación de 0,2 s.

En el interior del calorímetro se colocó un agitador. La velocidad de giro se fijó en 200 r.p.m. aproximadamente, lo cual permite alcanzar rápidamente el

equilibrio térmico sin que la energía suministrada por la agitación sea apreciable respecto al calor de mezcla que se desea medir.

Una vez armado el conjunto, pesados ambos líquidos y colocados en sus respectivos compartimentos, se introduce el sistema dentro del recipiente termostatzado y se comienza su rotación registrándose la temperatura a intervalos de 15 segundos. Cuando la temperatura se mantiene estable, o la pendiente de la curva Temperatura vs tiempo es constante, se produce la rotura de la membrana mezclándose los líquidos, continuando con las lecturas de la temperatura hasta que la temperatura vuelve a estabilizarse o la pendiente de la curva sea constante. En ese momento se conecta la fuente a la resistencia, leyéndose la tensión y la corriente que circula, contabilizándose el tiempo y la temperatura a intervalos de 15 segundos. Al cabo de aproximadamente 5 minutos se interrumpe la corriente leyéndose la temperatura hasta que la pendiente sea constante.

Los resultados obtenidos se grafican como está indicado en la figura 21 para obtener a partir de ésta, los valores de ambos ΔT

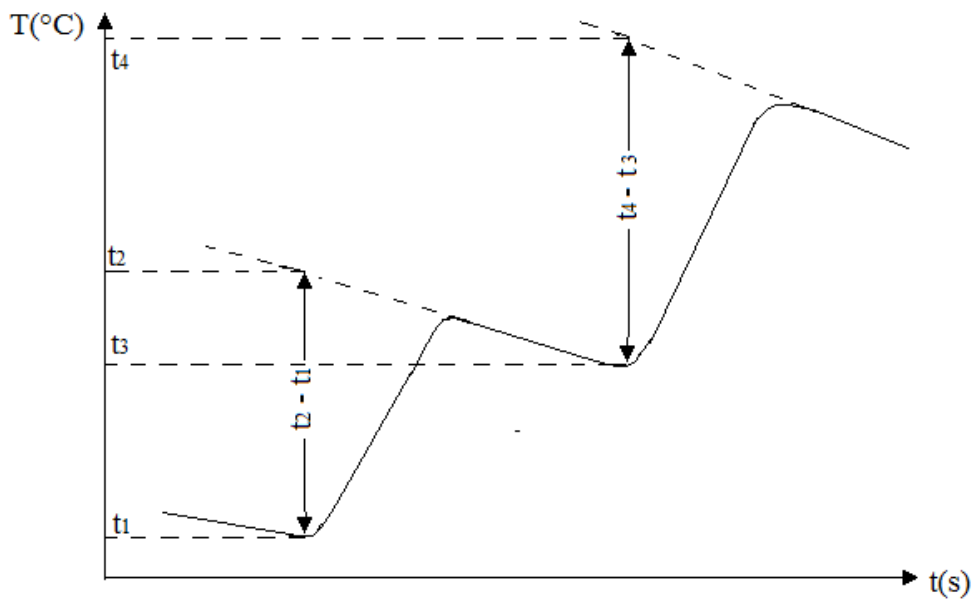


Figura 21- Curva de la variación de la temperatura como función del tiempo para un ensayo calorimétrico típico

Sabemos que:

$$Q_m = \frac{V \cdot I \cdot t \cdot (t_2 - t_1)}{(t_4 - t_3)} \quad (22)$$

donde Q_m es el calor evolucionado al producirse la mezcla por los m_m gramos de mezcla; V es la diferencia de potencial aplicada a los terminales de Rc; I intensidad de corriente que circula por Rc; t es el tiempo de pasaje de la corriente; $(t_2 - t_1)$ es la variación de temperatura producida en el proceso de mezcla y $(t_4 - t_3)$ es la variación de temperatura producida por el calentamiento eléctrico

Para conocer el calor de mezcla por mol:

$$h_m = \frac{Q_m}{m_m} \bar{M} \quad (23)$$

donde h_m es la entalpía de mezcla en (J/mol); m_m es la masa total de la mezcla en (g) y \bar{M} es el peso molecular medio de la mezcla : $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes cuyos pesos moleculares son M_1 y M_2 respectivamente.

El error estimado en la determinación del calor de mezcla es del orden del 1% aproximadamente.

6. RESULTADOS Y DISCUSION

En las tablas 2 y 3 se muestra las composiciones, en %masa de nafta calculado según la expresión (24), de las mezclas de las series F y T respectivamente. Las masas se midieron utilizando una balanza analítica Mettler Toledo modelo AG245

$$\%masa = \frac{m_{Et}}{m_{Et} + m_{Nafta}} \times 100 \quad (24)$$

Tabla 2. Composición de las mezclas de la serie F

Mezcla	<u>Masa de etanol</u> g	<u>Masa de Nafta Infinia</u> g	%masa
F1	11,6507	1,52462	11,5718
F2	10,44019	2,40103	18,6978
F3	9,15808	3,72056	28,8894
F4	7,73138	4,94155	38,9929
F5	6,36481	6,26925	49,6218
F6	5,07512	7,55810	59,8272
F7	3,85392	8,71579	69,3396
F8	2,40496	10,10165	80,7705
F9	1,24443	11,18006	89,9841

Tabla 3.Composición de las mezclas de la serie T

Mezcla	<u>Masa de etanol</u> g	<u>Masa de N513</u> g	%masa
T1	11,91133	1,23619	9,4025
T2	9,79799	3,04896	23,7330
T3	8,04886	5,01713	38,3984
T4	5,80774	6,83562	54,0649
T5	3,95800	8,78317	68,9354
T6	1,95730	10,10813	83,7776

Debido a que un objetivo fue evaluar la evolución temporal de las mezclas, todas se conservaron en recipientes individuales, tratando de emular a los tanques de transporte y almacenamiento de los combustibles. Es importante destacar que estas mezclas contienen agua proveniente de la condensación de la humedad

ambiente y de posibles filtraciones; y debido a la solubilidad del agua en el etanol esto puede favorecer la separación de fases.

El cuidado y la limpieza de los instrumentos es uno de los procesos más importantes para el investigador experimental, ya que un mal uso, un mal tratamiento o un mal lavado pueden dañar y perjudicar al equipo, la muestra, el trabajo e incluso el usuario. Para limpiar se debe utilizar un compuesto que disuelva a la muestra y que sea volátil, y luego un compuesto que disuelva al anterior y que sea aún más volátil; formando así una cadena de compuestos para limpieza. Se realizó un estudio previo y se comprobó que para asegurar la limpieza de los equipos y utensilios utilizados, en este caso, la cadena de limpieza debe ser tolueno, etanol y acetona, en ese orden; por lo tanto todos los equipos e instrumentales fueron limpiados con esa serie.

Se determinó la densidad, viscosidad e índice de refracción de las mezclas de Nafta Infinia+Etanol, a 303 K, en función del tiempo. Los datos obtenidos no pudieron ser comparados con valores de literatura, debido a la inexistencia de estos. Estos datos se representan en las tablas 4, 5, 6, 7 y 8.

Tabla 4. Densidad de mezclas de la serie F, a 303K, en función del tiempo

Mezclas	$\frac{\rho}{g.cm^{-3}}$					
	15-mar	11-abr	30-may	29-jun	14-jul	30-ago
Et	0,7829	0,7834	0,7848	0,7855	0,7860	0,7872
F1	0,7820	0,7827	0,7835	0,7835	0,7835	0,7854
F2	0,7793	0,7810	0,7801	0,7808	0,7798	0,7839
F3	0,7768	0,7784	0,7762	0,7786	0,7751	0,7796
F4	0,7702	0,7703	0,7704	0,7715	0,7736	0,7746
F5	0,7681	0,7683	0,7683	0,7682	0,7683	0,7693
F6	0,7620	0,7635	0,7653	0,7664	0,7673	0,7684

F7	0,7576	0,7603	0,7629	0,7636	0,7656	0,7658
F8	0,7517	0,7559	0,7613	0,7616	0,7634	0,7636
F9	0,7476	0,7529	0,7594	0,7601	0,7626	0,7629
Nafta	0,7426	0,7503	0,7573	0,7589	0,7601	0,7618

Tabla 5. Índice de refracción de mezclas de la serie F, a 303K, en función del tiempo

Mezclas	n_D					
	15-mar	11-abr	30-may	29-jun	14-jul	30-ago
Et	1,35998	1,35985	1,35922	1,35765	1,35698	1,35327
F1	1,36422	1,36456	1,36464	1,36478	1,36480	1,36488
F2	1,37023	1,37051	1,37079	1,37106	1,37114	1,37072
F3	1,37703	1,37729	1,37730	1,37770	1,37790	1,37886
F4	1,38150	1,38259	1,38381	1,38493	1,38533	1,38737
F5	1,38786	1,38930	1,39097	1,39192	1,39249	1,39434
F6	1,39642	1,39861	1,39884	1,39970	1,40101	1,40252
F7	1,40040	1,40268	1,40432	1,40568	1,40675	1,40998
F8	1,40667	1,40782	1,41349	1,41480	1,41608	1,41992

F9	1,4103	1,4133	1,4184	1,4218	1,4230	1,4282
Nafta	1,4136	1,4152	1,4226	1,4277	1,4311	1,4397

Tabla 6. Densidad de mezclas de la serie T, a 303K, en función del tiempo

Mezclas	$\frac{\rho}{g.cm^{-3}}$				
	10-dic-2015	15-mar-2016	11-abr-2016	26-may-2016	10-dic-2016
Et	0,7811	0,7829	0,7841	0,7848	0,7848
T1	0,7794	0,7822	0,7868	0,7873	0,7794
T2	0,7774	0,7807	0,7913	0,7924	0,7774
T3	0,7745	0,7791	0,7959	0,7982	0,7745
T4	0,7726	0,7790	0,7995	0,8073	0,7726
T5	0,7707	0,7809	0,8025	0,8123	0,7707
T6	0,7700	0,7824	0,8077	0,8214	0,7700
N513	0,7643	0,7882	0,8138	0,8301	0,7643

Tabla 7. Índice de refracción de mezclas de la serie T, a 303K, en función del tiempo

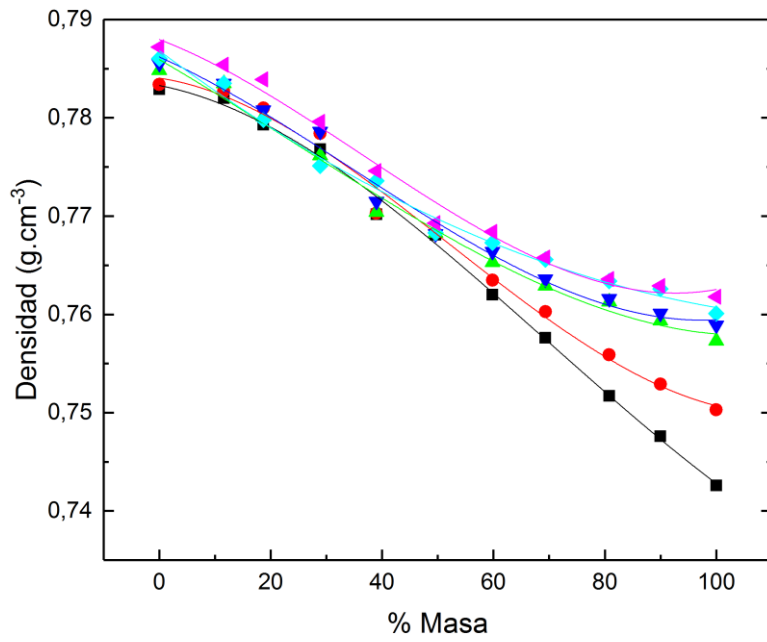
Mezclas	n_D				
	10-dic-2015	15-mar-2016	11-abr-2016	26-may-2016	10-dic-2016
Et	1,35998	1,35998	1,35985	1,35922	1,35922
T1	1,36495	1,36554	1,36574	1,36592	1,36495
T2	1,37617	1,37646	1,37650	1,37661	1,37617
T3	1,38718	1,38848	1,38908	1,39025	1,38718
T4	1,39915	1,40427	1,40518	1,40658	1,39915
T5	1,41208	1,41819	1,42140	1,42865	1,41208
T6	1,4241	1,4296	1,4388	1,4610	1,4241
N513	1,4347	1,4473	1,4688	1,4930	1,4347

Tabla 8. Viscosidad de mezclas de la serie T, a 303K, en función del tiempo

Mezclas	$\frac{\eta}{mPa.s}$	
	10-dic-2015	15-mar-2016
Et	0,9824	0,9947
T1	0,9264	0,9519
T2	0,8359	0,8632
T3	0,7370	0,7480
T4	0,6519	0,7193
T5	0,5663	0,6335
T6	0,4888	0,4948
N513	0,4238	0,4890

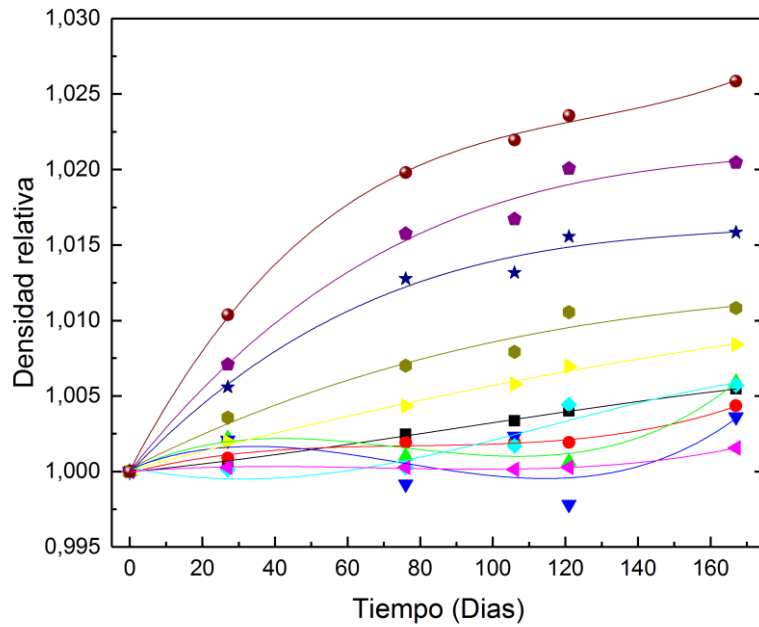
Los resultados experimentales de densidad e índice de refracción fueron graficados como función del %masa para cada tiempo y como función del tiempo para cada concentración (se normalizaron las curvas respecto a la primera medición, para poder comparar cómo evolucionan temporalmente); con el objeto de obtener ecuaciones empíricas que permitan dar valores de la propiedad en todo el rango de composición y tiempo estudiado.

- Los resultados experimentales para la serie F se presentan en las gráficas 1, 2, 3 y 4.



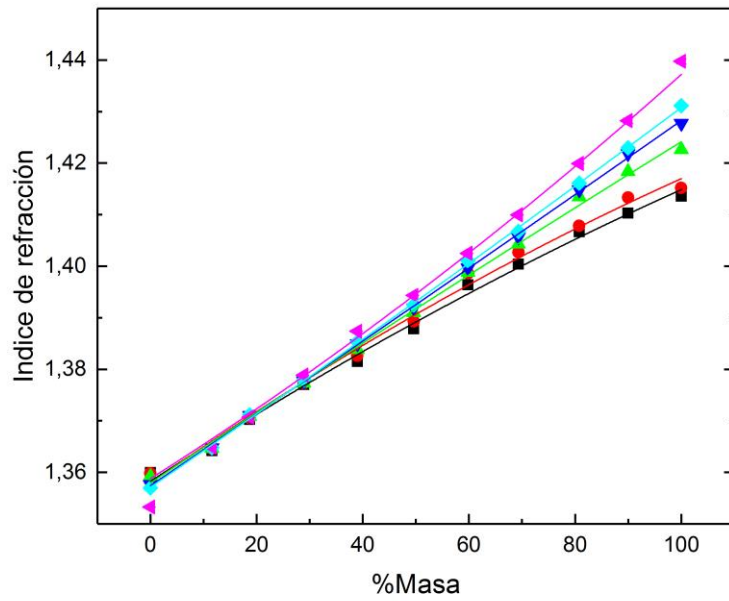
Gráfica 1 Densidad vs %Masa – Las curvas corresponden a las fechas

15/03 - ● 11/04 - ▲ 30/05 - ▼ 29/06 - ◆ 14/07 - ◀ 30/08

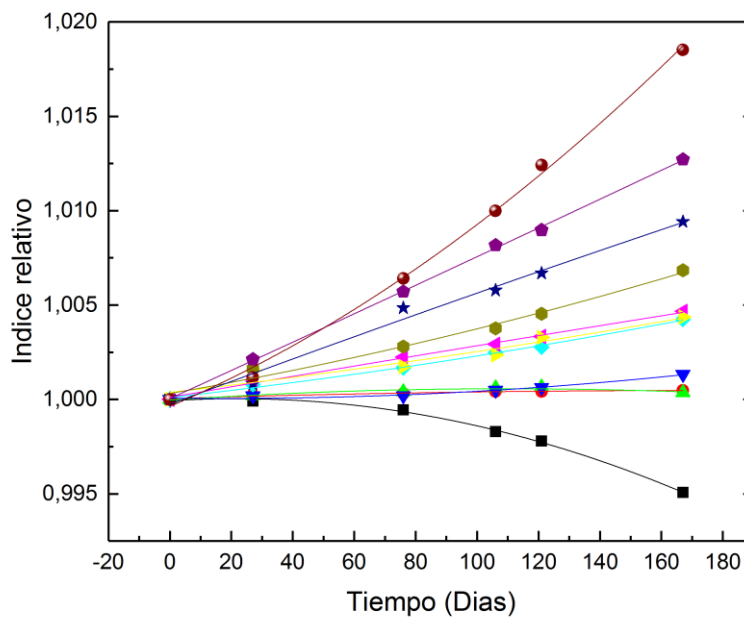


Gráfica 2 Densidad vs Tiempo - Las curvas corresponden a las mezclas:

■ Et - ● F1 - ▲ F2 - ▼ F3 - ◆ F4 - ◀ F5 - ▶ F6 - ● F7 - ★ F8 - ◆ F9 - ● Nafta



Gráfica 3 Índice de refracción vs %Masa – Las curvas corresponden a las fechas
 ■ 15/03 - ● 11/04 - ▲ 30/05 - ▼ 29/06 - ◆ 14/07 - ◀ 30/08



Gráfica 4 Índice vs Tiempo - Las curvas corresponden a las mezclas:
 ■ Et - ● F1 - ▲ F2 - ▼ F3 - ◆ F4 - ◀ F5 - ▶ F6 - ● F7 - ★ F8 - ◆ F9 - ● Nafta

Al analizar las curvas, se observó que el comportamiento de la densidad podía describirse al ajustar una dependencia polinomial de tercer orden tanto en función del

tiempo como del %masa; mientras que para el índice de refracción puede ajustarse una relación polinomial de segundo orden para cada variable. Además, se observó que, tanto en el índice de refracción como la densidad, cada mezcla evolucionaba temporalmente de manera diferente. También se destaca que la densidad en la muestra F5 permaneció invariante en el intervalo de tiempo estudiado.

Por lo que, para poder hallar una relación empírica que pueda describir adecuadamente nuestro sistema, se procedió a realizar el ajuste de superficies, una para densidad y una el índice (gráficas 5 y 6), en la que las variables independientes son el tiempo y de la composición de las mezclas, pudiendo hallar las siguientes ecuaciones:

Densidad (g.cm⁻³)

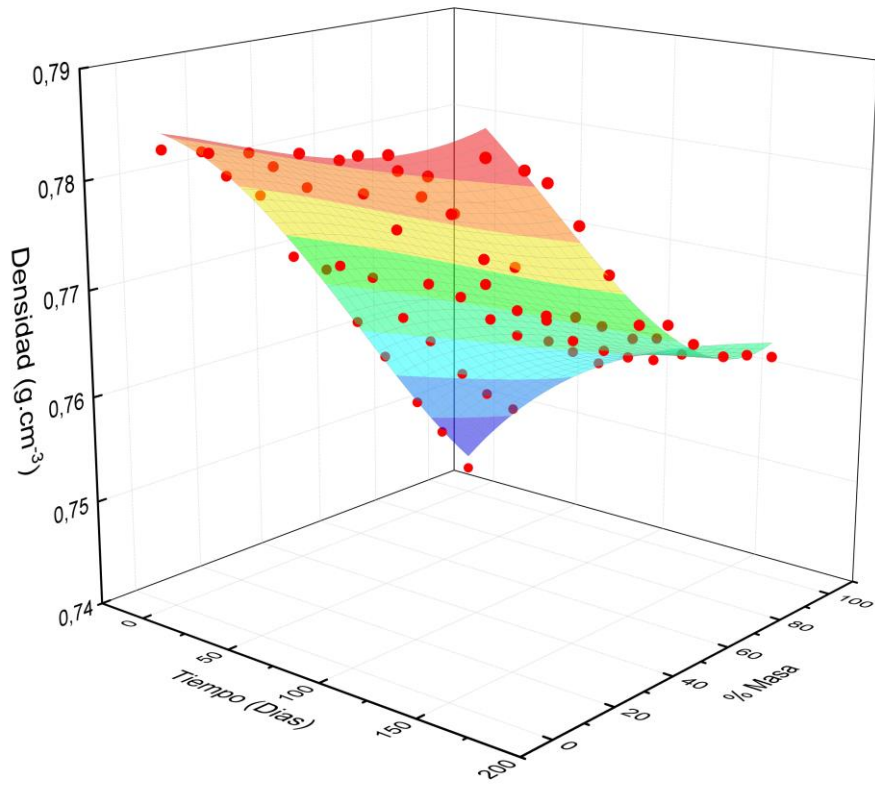
Adj. R² = 0.989

$$\begin{aligned} \rho = & 0,7843 + 1 \cdot 10^{-5} \cdot t \left(\frac{1}{\text{días}} \right) - 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \% \text{ en Masa} - 3 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 \left(\frac{1}{\text{días}^2} \right) \\ & + 4 \cdot 10^{-7} \cdot t \cdot \% \text{ en Masa} \left(\frac{1}{\text{días}} \right) - 4,9 \cdot 10^{-6} \cdot (\% \text{ en Masa})^2 \\ & + 2 \cdot 10^{-9} \cdot t^3 \left(\frac{1}{\text{días}^3} \right) - 9 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 \cdot \% \text{ en Masa} \left(\frac{1}{\text{días}^2} \right) \\ & + 1,9 \cdot 10^{-8} \cdot t \cdot (\% \text{ en Masa})^2 \left(\frac{1}{\text{días}} \right) + 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot (\% \text{ en Masa})^3 \end{aligned}$$

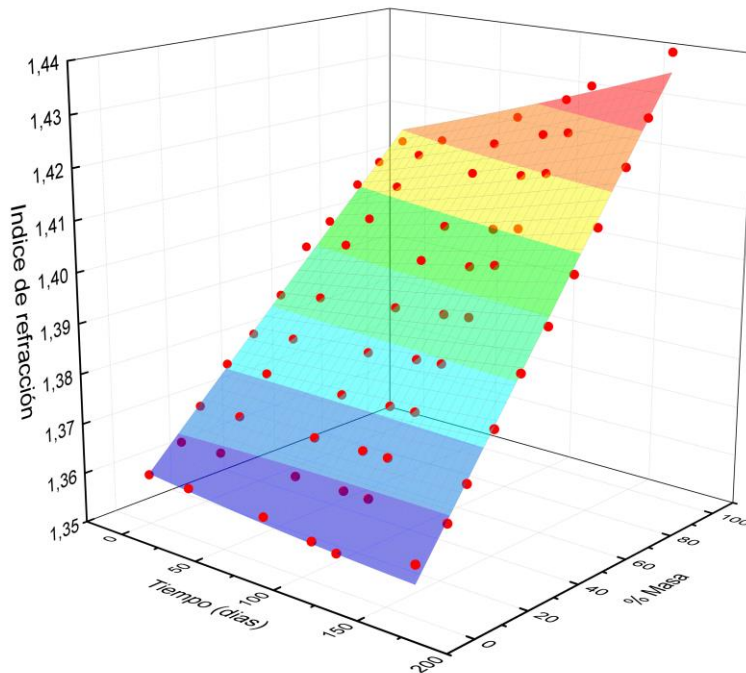
Índice de refracción

Adj. R² = 0.996

$$\begin{aligned} n = & 1,3602 - 4 \cdot 10^{-5} \cdot t \left(\frac{1}{\text{días}} \right) + 5,6 \cdot 10^{-4} \cdot \% \text{ en Masa} + 7 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 \left(\frac{1}{\text{días}^2} \right) \\ & + 1,43 \cdot 10^{-6} \cdot t \cdot \% \text{ en Masa} \left(\frac{1}{\text{días}} \right) - 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot (\% \text{ en Masa})^2 \end{aligned}$$

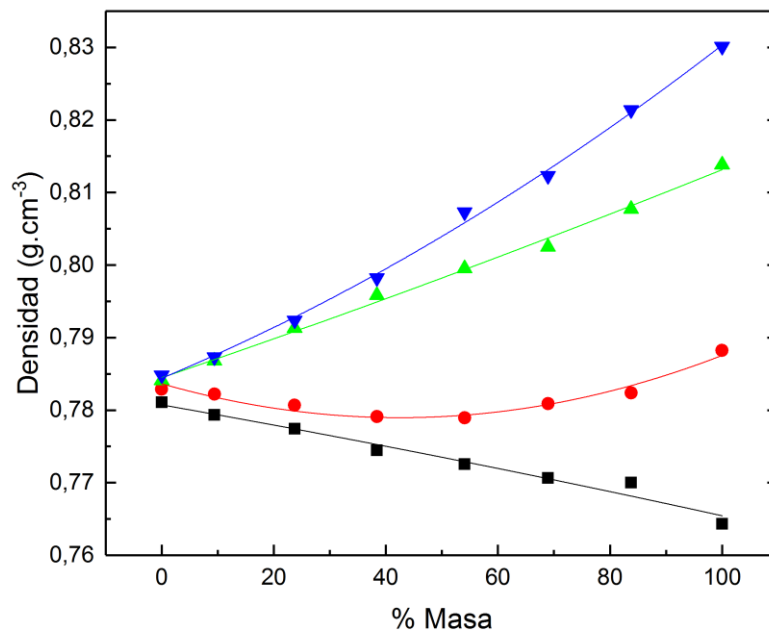


Gráfica 5 Densidad en función de Tiempo y %Masa

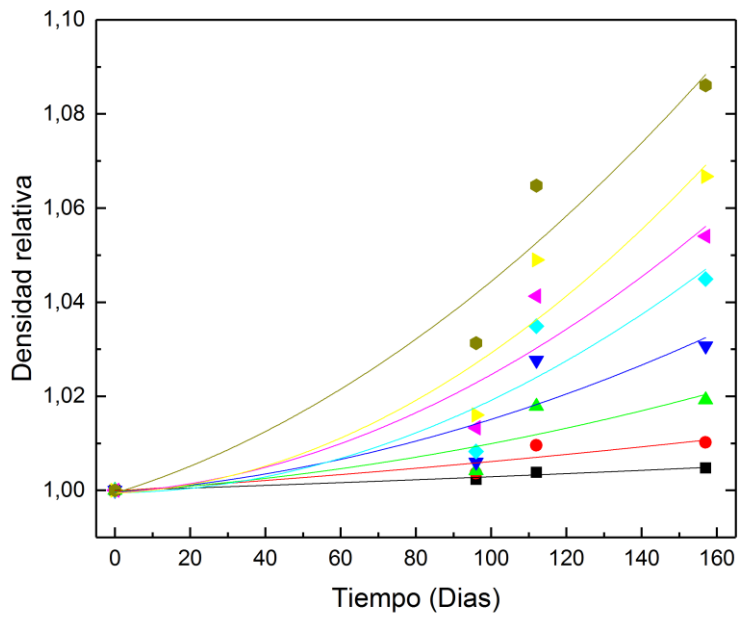


Gráfica 6 Índice de refracción en función de Tiempo y %Masa

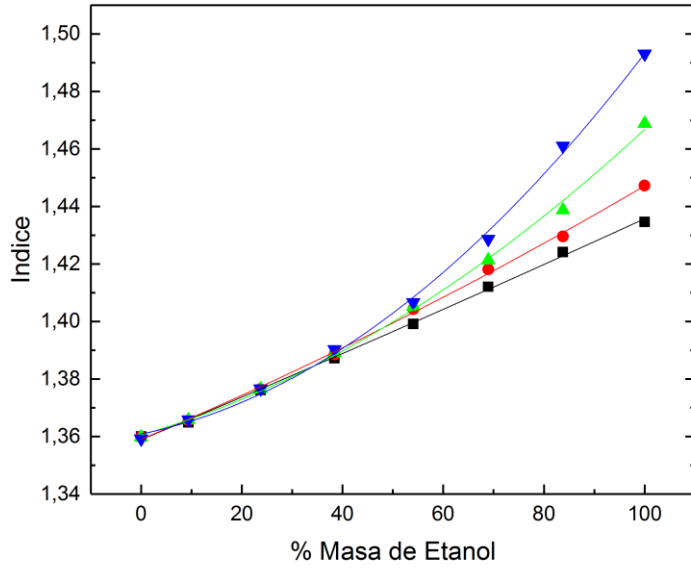
- Los resultados experimentales para la serie T se presentan en las gráficas 7, 8, 9, 10 y 11.



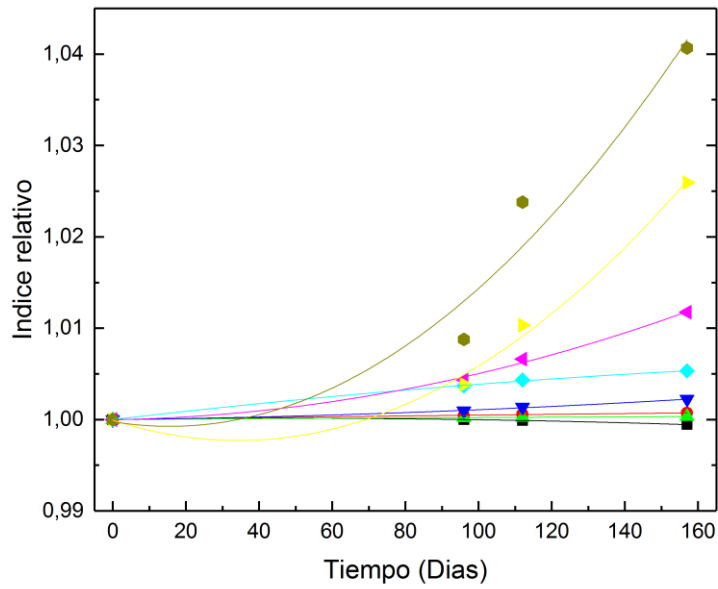
Gráfica 7 Densidad vs %Masa – Las curvas corresponden a las fechas
 ■10/12 - ●15/03- ▲11/04 - ▼26/05



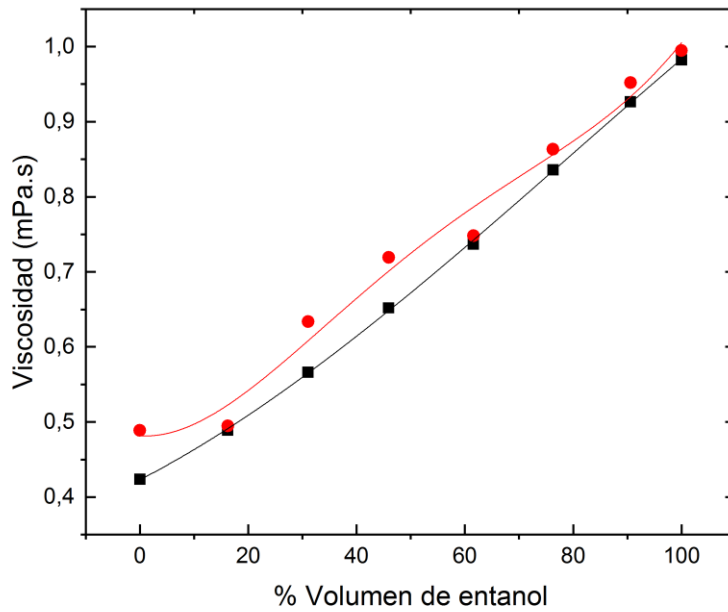
Gráfica 8 Densidad vs Tiempo – Las curvas corresponden a las mezclas
 ■ Et - ● T1 - ▲ T2 - ▼ T3 - ◆ T4 - ◀ T5 - ▶ T6 - ● Nafta



Gráfica 9 Índice vs %Masa – Las curvas corresponden a las fechas
 ■ 10/12 - ● 15/03 - ▲ 11/04 - ▼ 26/05



Gráfica 10 Índice vs Tiempo – Las curvas corresponden a las mezclas
 ■ Et - ● T1 - ▲ T2 - ▼ T3 - ◆ T4 - ◆ T5 - ► T6 - ● Nafta



Gráfica 11 Viscosidad vs %Masa – Las curvas corresponden a las fechas
 ■10/12 - ● 15/03

Se realizó un análisis análogo al de la serie F. El comportamiento de la densidad puede describirse al ajustar una dependencia polinomial de tercer orden tanto en función del

del %masa y de segundo orden en función del tiempo; mientras que para el índice de refracción puede ajustarse una relación polinomial de segundo orden tanto para el %masa y al tiempo. También se observó que, tanto en el índice de refracción como la densidad, cada mezcla evolucionaba temporalmente de manera diferente.

Se realizó el ajuste de superficies, una para densidad y una el índice (gráficas 12 y 13), en la que las variables independientes son el tiempo y de la composición de las mezclas, pudiendo hallar las siguientes ecuaciones:

Densidad (g.cm⁻³)

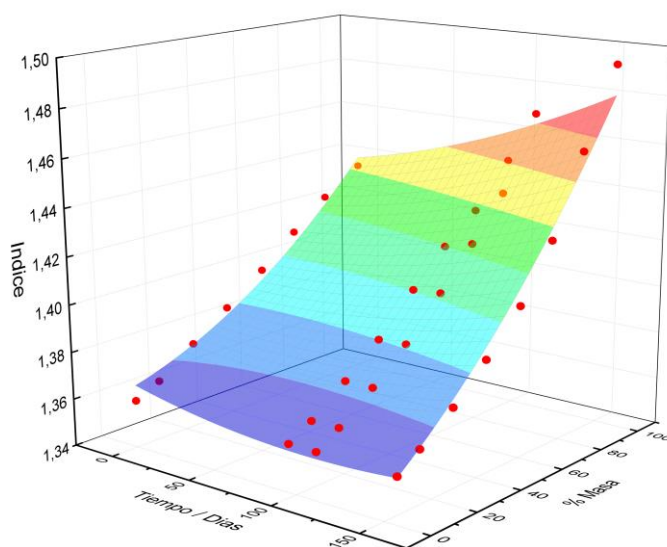
Adj. R² = 0.867

$$\rho = 0,784 - 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot t \left(\frac{1}{\text{días}} \right) - 3 \cdot 10^{-4} \cdot \% \text{ en Masa} + 10 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 \left(\frac{1}{\text{días}^2} \right) + 3,8 \cdot 10^{-6} \cdot t \cdot \% \text{ en Masa} \left(\frac{1}{\text{días}} \right) + 1 \cdot 10^{-6} \cdot (\% \text{ en Masa})^2$$

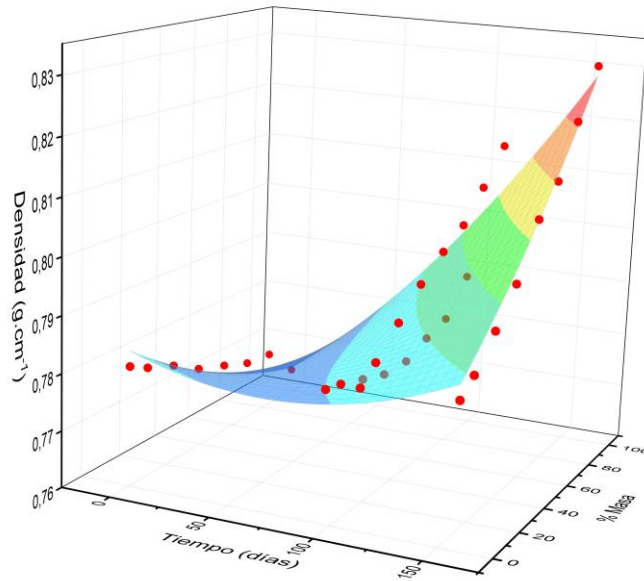
Índice de refracción

Adj. R² = 0.977

$$n = 1,366 - 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot t \left(\frac{1}{\text{días}} \right) + 3 \cdot 10^{-4} \cdot \% \text{ en Masa} + 8 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 \left(\frac{1}{\text{días}^2} \right) + 3,2 \cdot 10^{-6} \cdot t \cdot \% \text{ en Masa} \left(\frac{1}{\text{días}} \right) + 4 \cdot 10^{-6} \cdot (\% \text{ en Masa})^2$$



Gráfica 12 Índice en función de Tiempo y %Masa



Gráfica 13 Densidad en función de Tiempo y %Masa

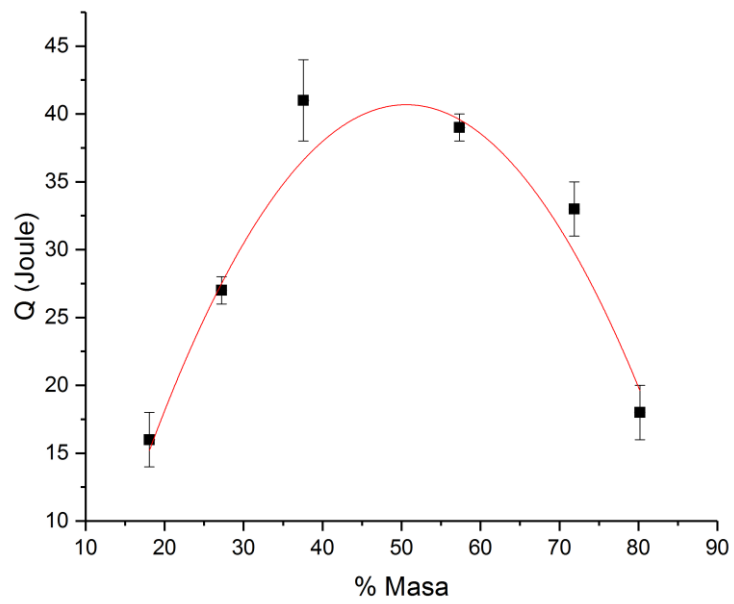
- Calor de Mezcla

Los datos de calor de mezcla están representados en la tabla 9.

Tabla 9. Calor de mezcla para distintos %m

Estos datos están representados en la gráfica 14.

Mezclas	$\frac{Q}{J}$
18,08	-16±2
27,20	-27±1
37,57	-41±3
57,34	-39±1
71,86	-33±2
80,17	-18±2

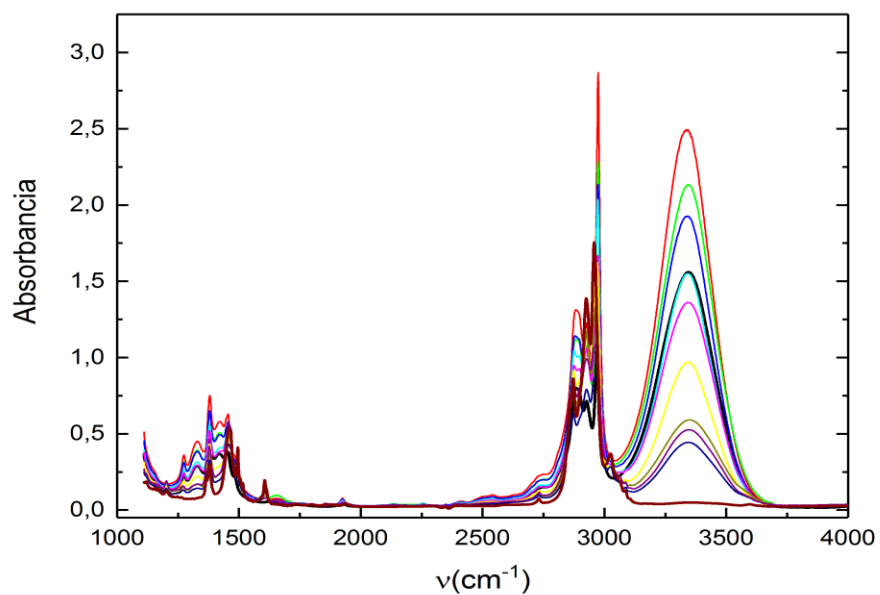


Gráfica 14 Calor de mezcla vs %m

En la gráfica 14 vemos que el sistema es endotérmico.

- Espectrometría IR

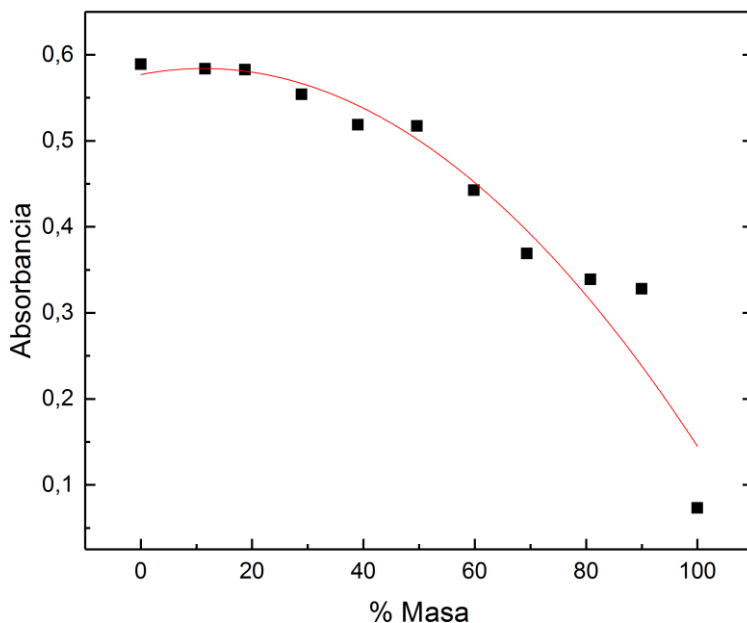
Se realizaron espectros IR para la serie F y están representados en la gráfica 14.



Gráfica 5 Espectros IR - Las curvas corresponden a las mezclas:
 ■ Et - ● F1 - ▲ F2 - ▼ F3 - ◆ F4 - ◀ F5 - ▶ F6 - ● F7 - ★ F8 - ◆ F9 - ● Nafta

Al observar el espectro se observa una notoria diferencia en el pico de 3348 cm^{-1} . Esta banda está relacionada al estiramiento del grupo O-H, el cual está presente en moléculas de agua y en el etanol. Es por ello que, siguiendo la evolución temporal de esta banda en cada muestra, una variación en la absorción puede significar que el sistema absorbió agua (suponiendo que la cantidad de etanol es invariable).

Además, al analizar esta banda es posible cuantificar el contenido porcentual del etanol en una muestra; se puede realizar una curva de calibración utilizando mezclas de composiciones conocidas (figura 15), pudiendo obtener una relación entre la absorbancia y el contenido porcentual de etanol. Por lo que este método podría ser utilizado dentro los protocolos de control de calidad de las naftas.

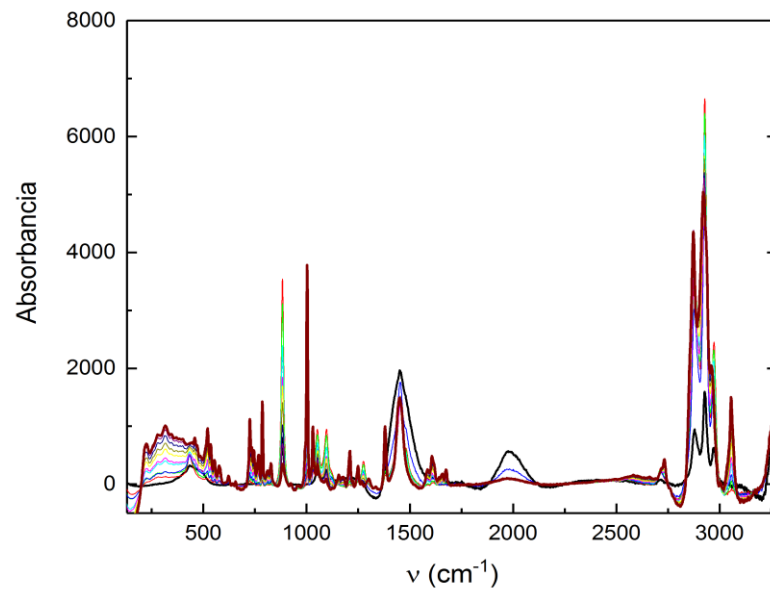


Gráfica 15 Absorbancia vs %Masa de nafta

Si bien la espectrometría IR, es un método muy prometedor para evaluar la posible absorción de agua; no se pudo realizar la evolución temporal de las mezclas debido a que no pudo acceder a un espectrómetro IR de manera periódica durante el transcurso de esta tesis.

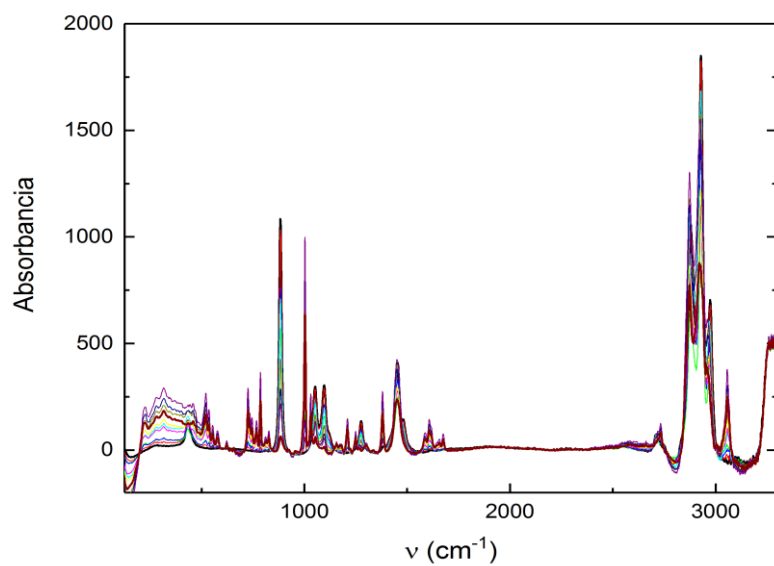
- Espectrometría RAMAN

Se realizaron espectros RAMAN para la serie T y F. Estos están representados en la gráfica 16, 17, 18 y 20.



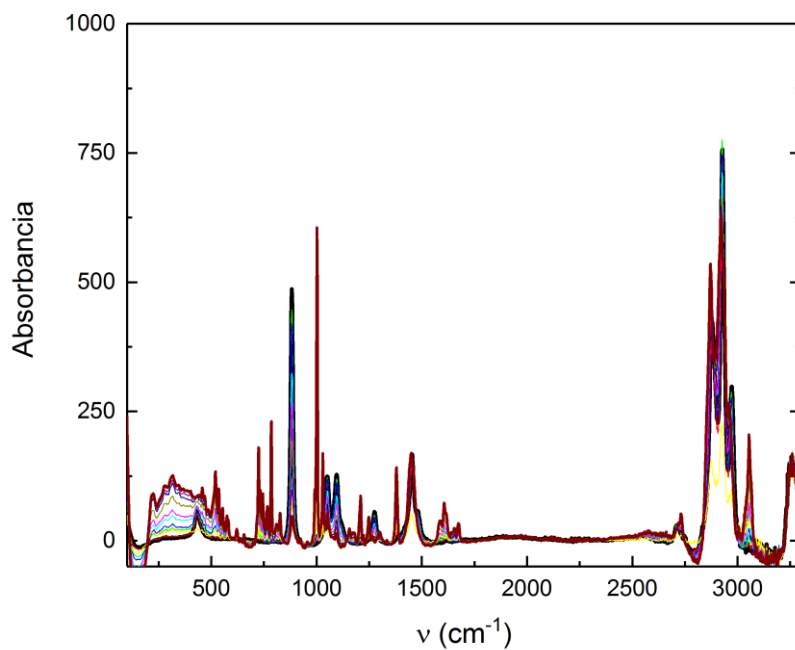
Gráfica 17 Espectro RAMAN - Serie F – Mayo - Las curvas corresponden a las mezclas:

■ Et - ● F1 - ▲ F2 - ▼ F3 - ◆ F4 - ◀ F5 - ▶ F6 - ● F7 - ★ F8 - ◆ F9 - ● Nafta



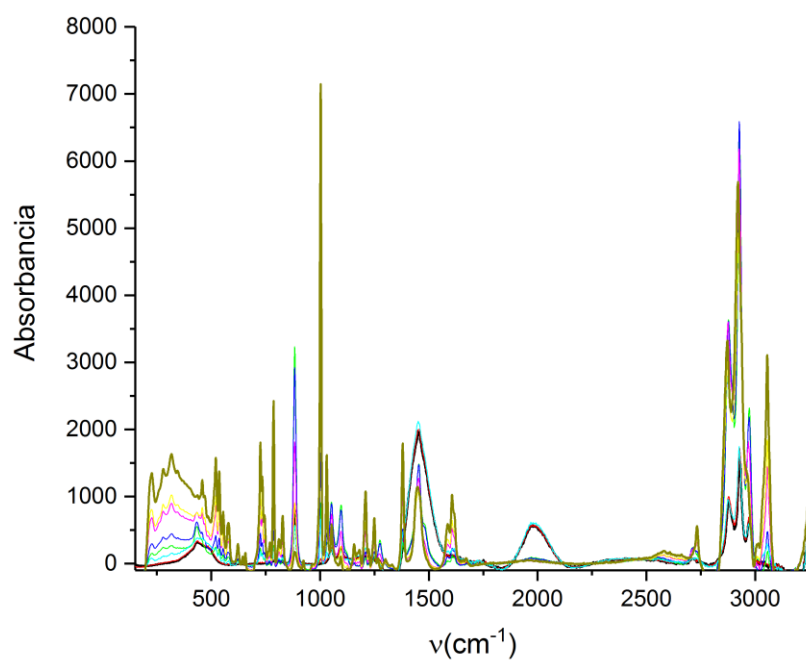
Gráfica 18 Espectro RAMAN – Serie F – Julio - Las curvas corresponden a las mezclas:

■ Et - ● F1 - ▲ F2 - ▼ F3 - ◆ F4 - ◀ F5 - ▶ F6 - ● F7 - ★ F8 - ◆ F9 - ● Nafta



Gráfica 19 Espectro RAMAN - Serie F – Diciembre - Las curvas corresponden a las mezclas:

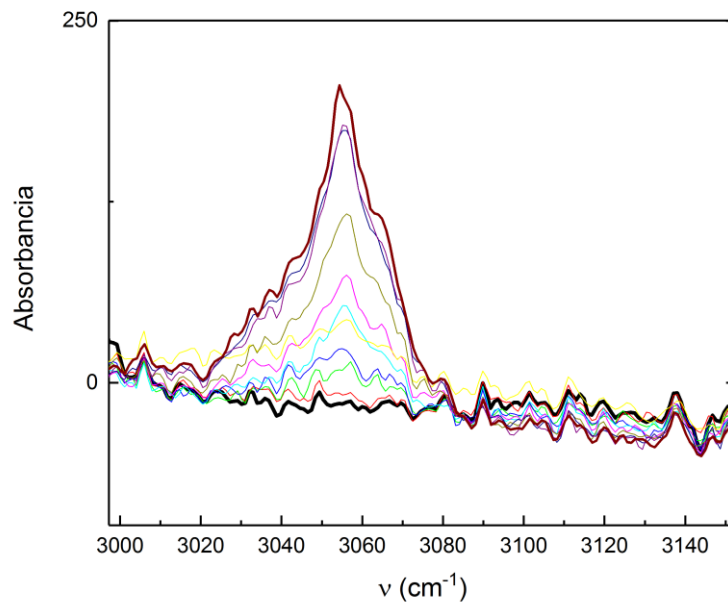
■ Et - ● F1 - ▲ F2 - ▼ F3 - ◆ F4 - ◀ F5 - ▶ F6 - ● F7 - ★ F8 - ◆ F9 - ● Nafta



Gráfica 20 Espectro RAMAN - Serie T - Las curvas corresponden a las mezclas
 ■ Et - ● T1 - ▲ T2 - ▼ T3 - ◆ T4 - ◀ T5 - ▶ T6 - ● Nafta

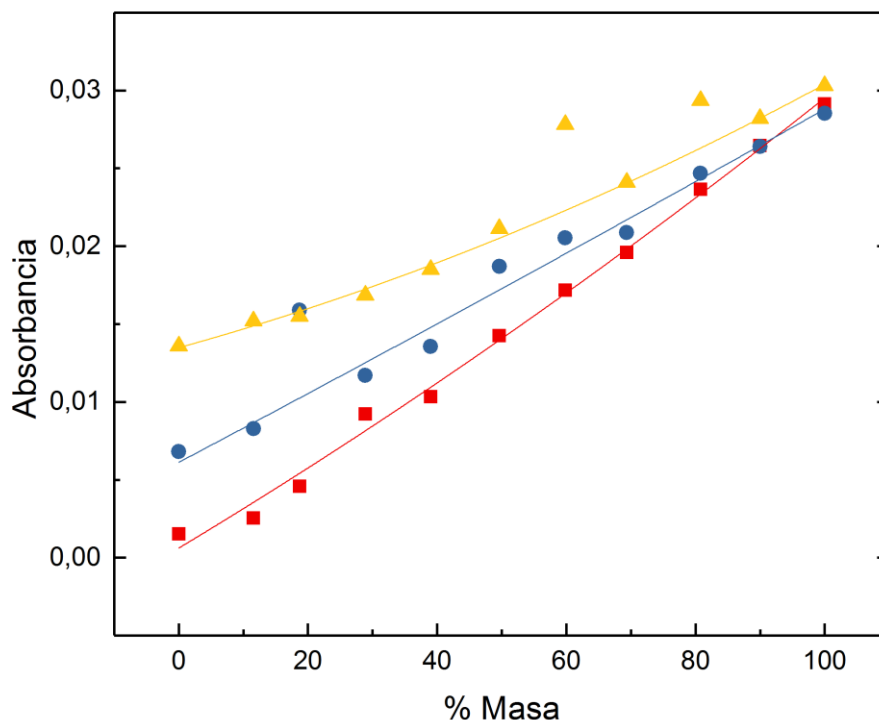
- Análisis serie F

Al analizar los espectros, se observan varias regiones en donde la absorción varía en función de la composición de las mezclas; en particular la banda de 3050 cm⁻¹(grafico 20), asociada al estiramiento CH de los aromáticos, muestra una mayor variación.



Gráfica 16 Banda de 3050 cm^{-1} de espectro RAMAN de Serie F -

Esta banda, está asociada a la presencia de aromáticos en la nafta, los cuales aportan poder antidetonante; por lo que su estudio puede brindarnos información acerca de la cantidad porcentual de aromáticos presentes, lo que indirectamente nos puede dar un indicio de la cantidad de etanol presente. En el grafico 21, se muestra la relación de la absorbancia (absorbancia de la banda respecto del total), para esta banda, en función de %masa para los tres conjuntos de mediciones (tres tiempos diferentes).

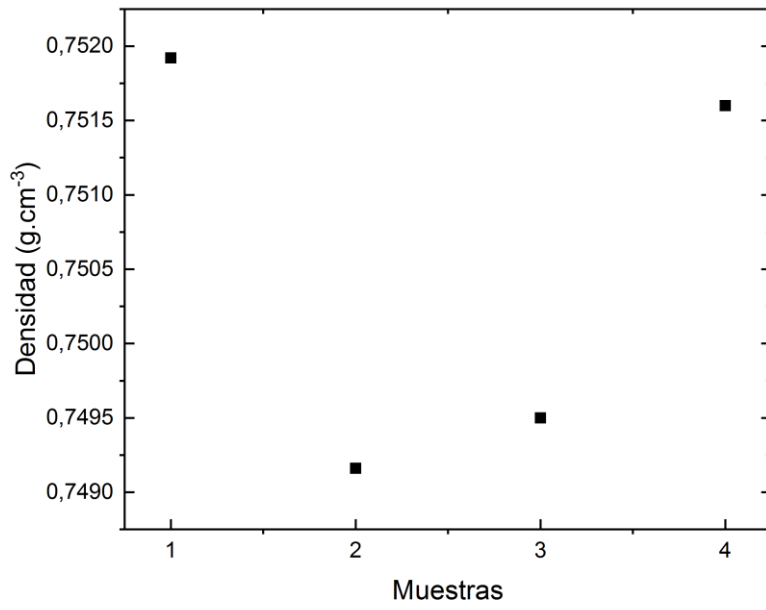


Gráfica 22 Banda de absorbanza de 3050 cm^{-1} en función de %m - Las curvas corresponden a las mezclas ■ Mayo 2016 - ● Julio 2016 - ▲ Diciembre 2016

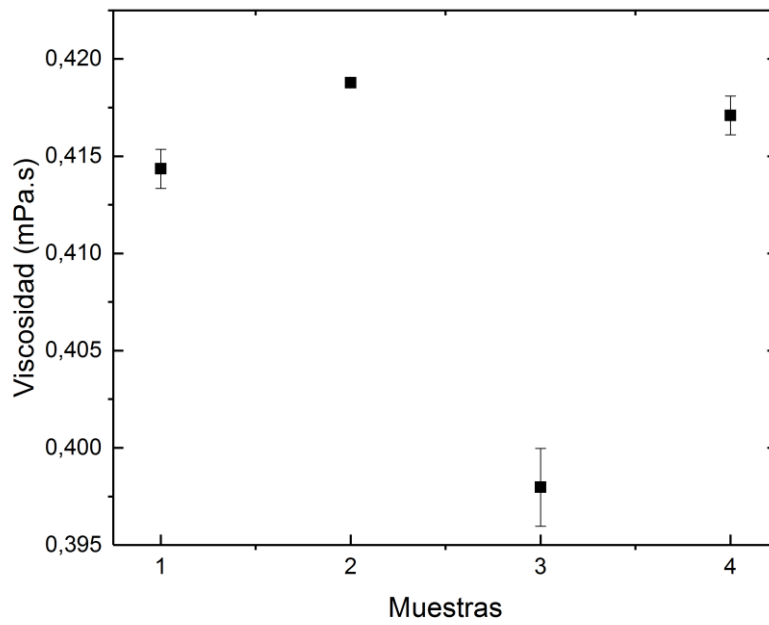
Se observa que la relación de absorción de la banda aumenta en función del tiempo, lo que indica un aumento porcentual de aromáticos en la composición total; producto de la volatilización de otros compuestos de menor presión de vapor. Se destaca que la mezcla F6 ($\approx 60\%$) en el mes de Diciembre mostraba turbulencias; por lo cual puede atribuirse a esto el cambio brusco en absorbanza para la curva de Diciembre.

- Comparación serie F y T

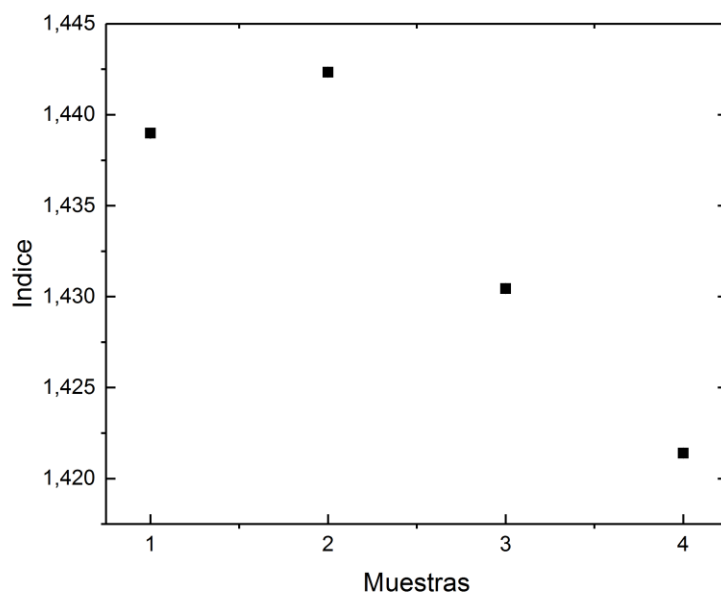
Al comparar los resultados macroscópicos medidos (índice de refracción y densidad), se observa que los valores, dentro del error, no coinciden y además presentan diferentes dependencias temporales. Esto nos llevó a plantearnos si estas diferencias estaban dadas por una posible contaminación de alguna de las naftas, o bien si era debido a la presencia de distintos aditivos. Para evaluar esto, se compraron (en el mismo día) nuevas muestras de Nafta comercial Infinia en cuatro estaciones de servicio YPF, y se midieron densidad, índice de refracción y viscosidad para las cuatro muestras (figuras 24, 25 y 26).



Gráfica 3 Densidad para cada muestra de Nafta comercial Infinia



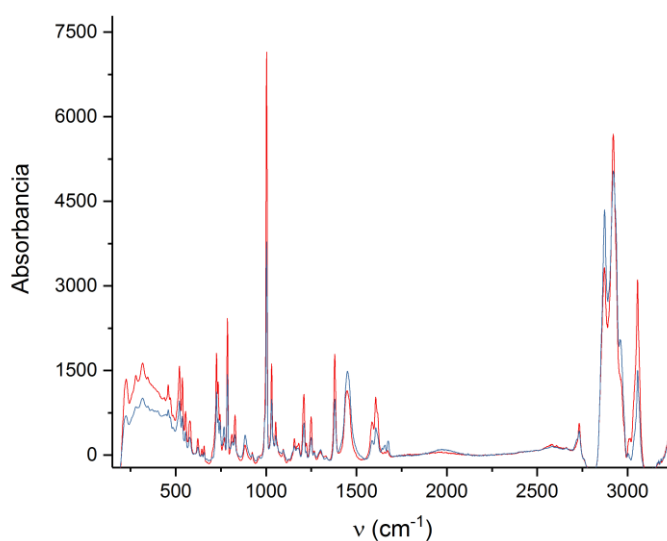
Gráfica 24 Viscosidad para cada muestra de Nafta comercial Infinia



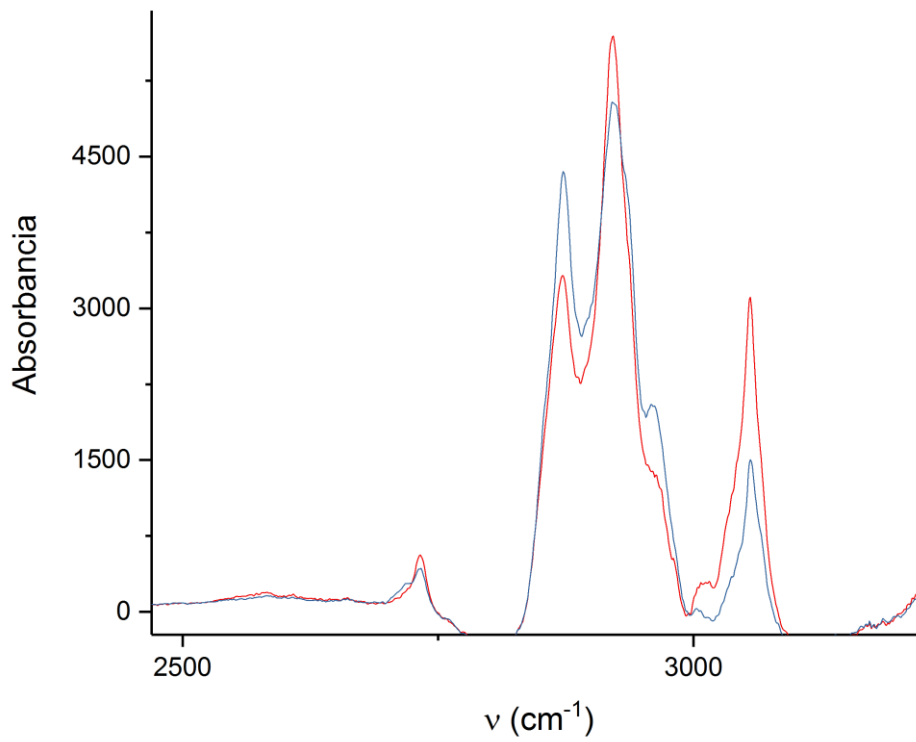
Gráfica 25 Índice de refracción para cada muestra de Nafta comercial Infinia

Al comparar las muestras, se observa que la cuatro presentan propiedades diferentes, y el orden de las diferencias entre ellas es dell orden del 2%, similar a las diferencias entre la serie F y T.

Además al superponer los espectros RAMAN medidos (figura 26 y 27) se observa que las composiciones son notoriamente diferentes.



Gráfica 26. Espectros RAMAN para muestras de nafta N513 y nafta infinia comercial



Gráfica 27. Espectros RAMAN para muestras de **nafta N513** y **nafta infinia comercial**

Por lo que, en primera instancia, se podría decir que las diferencias entre las series T y F no están dadas por los aditivos y se deben a otra causa, probablemente evaporación.

7. CONCLUSIONES

- Se cumplieron los objetivos de caracterizar las propiedades macroscópicas propuestas de las mezclas Nafta comercial Infinia + Etanol, en función de la concentración y el tiempo.
- Se obtuvieron los espectros IR y RAMAN para todas las mezclas. Se destaca que a partir de ambas técnicas espectroscópicas se pueden trazar curvas de calibración para evaluar el contenido porcentual de los distintos compuestos presentes; pudiendo ser implementados en los controles de calidad de las Naftas.
- Se evidenciaron cambios en las propiedades macroscópicas y en los espectros en función del tiempo. Se observó un cambio porcentual relativo en la composición de las naftas.
- Si bien no se pudo concluir de modo fehaciente la causa de las diferencias entre la serie F y T, esta incógnita motiva a una nueva línea de investigación que puede ser abordada en una tesis doctoral o en otra Tesina de grado

8. BIBLIOGRAFIA

- 1) Lamus C., Guzman A., Murcia B., Cabanzo R, Mejía-Ospino E.; "Uso de Análisis Multivariado En La Determinación SARA De Crudos Por espectroscopia NIR", Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. Instituto Colombiano del Petróleo ICP. Piedecuesta. Colombia.
- 2) Gómez Marigliano, Ana C.; Moreno Maldonado, Ana C.; Nuñez, J.M.; *Caracterización de nafta super comercial por espectroscopia infrarroja. Análisis de los componentes especiales.* 100° Reunión Nacional de Físicos Argentinos, 2015.
- 3) Atkins, P.W.; *Físicoquímica, 3 ed.*; Addison Wesley Iberoamericana.
- 4) Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* 4th ed.; John Wiley: New York, 1986.
- 5) Macho Aparicio, S.; *Metodologías analíticas basadas en espectrometría de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica.*
- 6) Dvorak, K. and Boublik, T., *Coll. Czech Chem. Commun.*, 1963, 28, 1249.
- 7) Boublik, T. and Benson, G. C., *Can. J. Chem.*, 1969, 47, 539.
- 8) Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. *Numerical Recipes in C.* 2nd ed.; Cambridge University Press, 1992
- 9) FAMAF, *Medición de viscosidad en líquidos*, 2011.
- 10) Hitachi High-Technology, *Hitachi Ratio beam spectrophotometer 1900.*
- 11) <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultravioleta/736-espectros-vis-uv-en-compuestos-organicos.html>
- 12) <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-visible-ultravioleta/740-espectros-uv-en-compuestos-aromaticos.html>
- 13) <http://campus.usal.es/~licesio/1415TifG1/1415TifD03.pdf>