



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES  
TERMODINÁMICAS INVOLUCRADAS EN EL  
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE LAS CETONAS  
ALÍLICAS VERBENONA Y CARVONA**

Autor

Juan Camilo Herrera Agamez

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Medellín, Colombia  
2019



Determinación de propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de producción de las cetonas alifáticas verbenona y carvona.

Juan Camilo Herrera Agamez

Informe de práctica académica presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero Químico

Asesora  
PhD. Lina María González Rodríguez

Grupo de Investigación Catálisis Ambiental

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Medellín, Colombia  
2019.



Agradecimientos al Grupo Catálisis Ambiental por la financiación de este trabajo a través del proyecto: “P6. Aprovechamiento sostenible de aceites esenciales para su valoración económica”, financiado por la Universidad de Antioquia, Colciencias, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842- 212-2018.

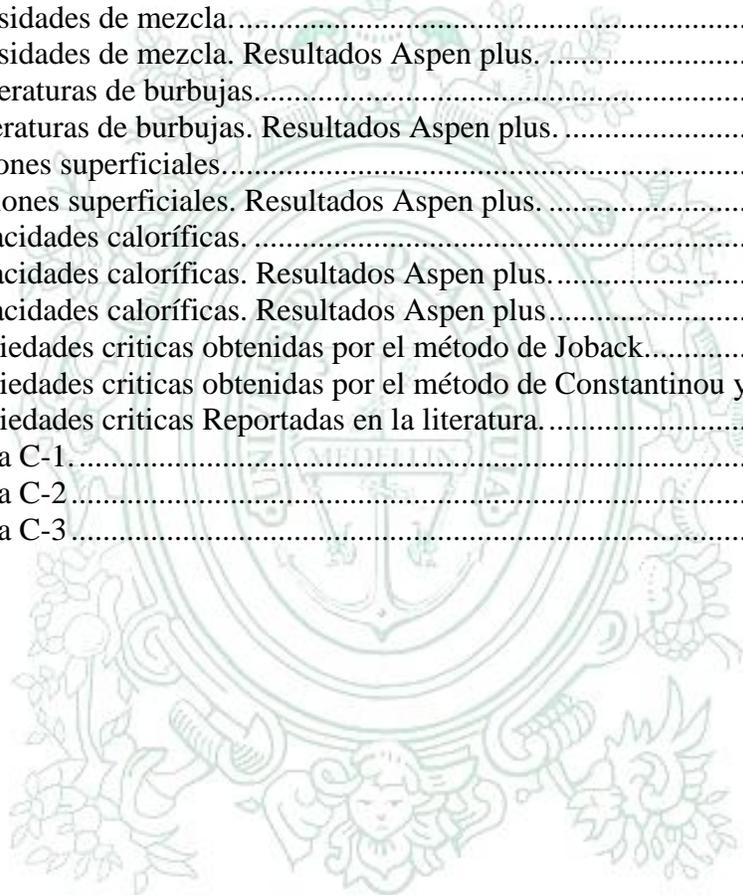
Igualmente, se agradece la participación de la estudiante de Ingeniería Química Xilena Patricia Oviedo Bustamante en la experimentación y redacción del documento. Por razones personales, Xilena optó por la realización de Práctica empresarial.

## TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS.....	5
INDICE DE ILUSTRACIONES.....	6
INDICE DE GRÁFICAS.....	7
RESUMEN .....	8
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
<b>3. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
3.1. DENSIDAD .....	12
3.2. VISCOSIDAD .....	13
3.3. TENSIÓN SUPERFICIAL .....	13
3.4. PUNTO DE BURBUJA .....	13
3.5. TEMPERATURA DE EBULLICIÓN.....	14
3.6. CAPACIDAD CALORÍFICA .....	14
3.7. MÉTODO DE JOBACK .....	14
3.8. MÉTODO DE CONSTANTINOU Y GANI (CG).....	15
<b>4. METODOLOGÍA.....</b>	<b>17</b>
<b>5. RESULTADOS Y ANALISIS.....</b>	<b>19</b>
5.1. MEDICIONES EXPERIMENTALES.....	19
5.1.1. <i>Densidad</i> .....	19
5.1.2. <i>Viscosidad</i> .....	20
5.1.3. <i>Temperatura de burbuja</i> .....	22
5.1.4. <i>Tensión superficial</i> .....	23
5.1.5. <i>Capacidad calorífica</i> .....	25
5.2. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES.....	31
5.2.1 <i>Propiedades críticas</i> .....	31
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>33</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>34</b>
ANEXO 1.....	35
ANEXO 2.....	35
ANEXO 3.....	36
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>37</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Densidades de mezcla.....	19
<b>Tabla 2.</b> Densidad de solución 0.125 M de $\alpha$ -pineno en acetona.....	20
<b>Tabla 3.</b> Densidades de mezcla. Resultados Aspen plus.....	20
<b>Tabla 4.</b> Viscosidades de mezcla.....	21
<b>Tabla 5.</b> Viscosidades de mezcla. Resultados Aspen plus.....	21
<b>Tabla 6.</b> Temperaturas de burbujas.....	22
<b>Tabla 7.</b> Temperaturas de burbujas. Resultados Aspen plus.....	23
<b>Tabla 8.</b> Tensiones superficiales.....	24
<b>Tabla 9.</b> Tensiones superficiales. Resultados Aspen plus.....	24
<b>Tabla 10.</b> Capacidades caloríficas.....	25
<b>Tabla 11.</b> Capacidades caloríficas. Resultados Aspen plus.....	25
<b>Tabla 12.</b> Capacidades caloríficas. Resultados Aspen plus.....	26
<b>Tabla 13.</b> Propiedades críticas obtenidas por el método de Joback.....	31
<b>Tabla 14.</b> Propiedades críticas obtenidas por el método de Constantinou y Gani.....	32
<b>Tabla 15.</b> Propiedades críticas Reportadas en la literatura.....	32
<b>Tabla 16.</b> Tabla C-1.....	35
<b>Tabla 17.</b> Tabla C-2.....	35
<b>Tabla 18.</b> Tabla C-3.....	36



UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA  
1803

## INDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1.</b> Síntesis de carvona y verbenona.....	9
<b>Ilustración 2.</b> Proceso de producción de cetonas alílicas (Becerra, 2017).....	12
<b>Ilustración 3.</b> Capilaridad.....	18

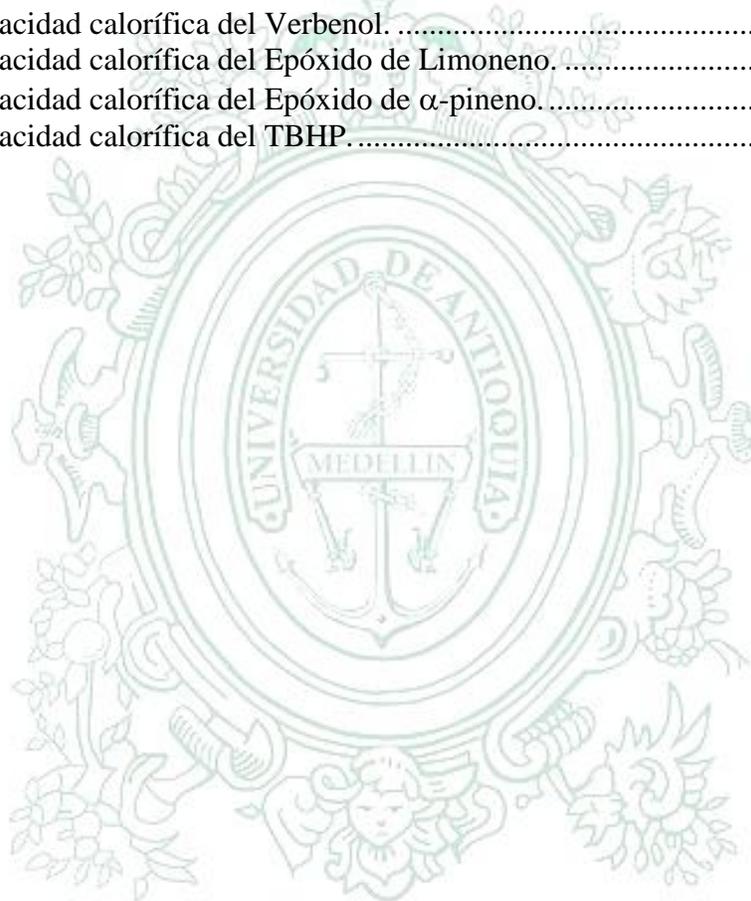


UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA

1803

## INDICE DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b> Capacidad calorífica del Limoneno.....	27
<b>Gráfica 2.</b> Capacidad calorífica del $\alpha$ -pineno. ....	27
<b>Gráfica 3.</b> Capacidad calorífica de la Carvona.....	28
<b>Gráfica 4.</b> Capacidad calorífica de la Verbenona.....	28
<b>Gráfica 5.</b> Capacidad calorífica del Carveol. ....	29
<b>Gráfica 6.</b> Capacidad calorífica del Verbenol. ....	29
<b>Gráfica 7.</b> Capacidad calorífica del Epóxido de Limoneno.....	30
<b>Gráfica 8.</b> Capacidad calorífica del Epóxido de $\alpha$ -pineno.....	30
<b>Gráfica 9.</b> Capacidad calorífica del TBHP.....	31



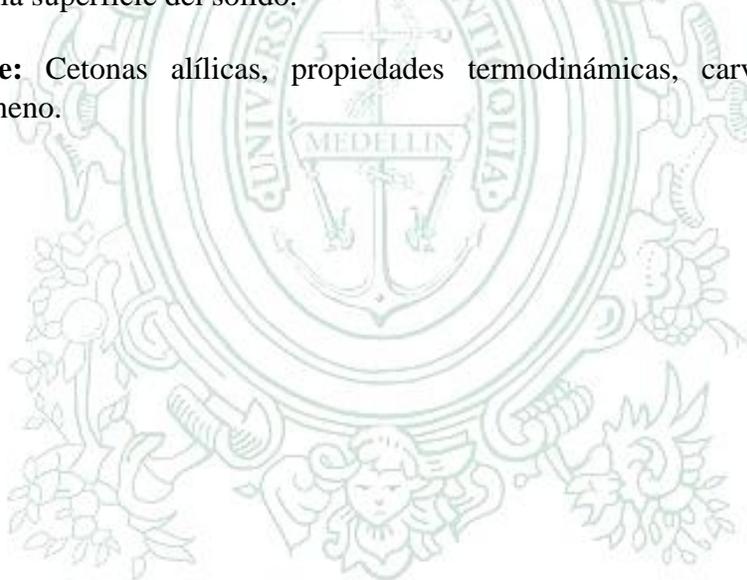
UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA

1803

## RESUMEN

Con el fin de ampliar los conocimientos que se tienen de las propiedades termodinámicas de las cetonas alílicas, carvona y verbenona, se llevó a cabo una serie de experimentos y algunas simulaciones con el objetivo de medir y predecir algunas propiedades termodinámicas de las mezclas de reacción requeridas en el diseño del proceso de producción de carvona y verbenona a partir de limoneno y  $\alpha$ -pineno, respectivamente. Inicialmente, se identificaron las propiedades termodinámicas implicadas en el diseño del proceso, seguida por una revisión bibliográfica exhaustiva. Se realizaron múltiples experimentos, para la determinación experimental de la densidad de mezcla, temperatura de burbuja, viscosidad de mezcla, tensión superficial y como se afectan dichas propiedades al añadir el catalizador de la reacción. Se evidenció que en propiedades como densidad, tensión superficial, temperatura de burbuja y la capacidad calorífica de mezcla, que los compuestos con grupos funcionales similares tuvieron resultados similares a las propiedades. Adicionalmente se observó que las tensiones superficiales y temperatura de burbuja disminuyen con la adición del catalizador, lo que puede estar ligado a las propiedades de la superficie del sólido.

**Palabras clave:** Cetonas alílicas, propiedades termodinámicas, carvona, verbenona, limoneno,  $\alpha$ -pineno.



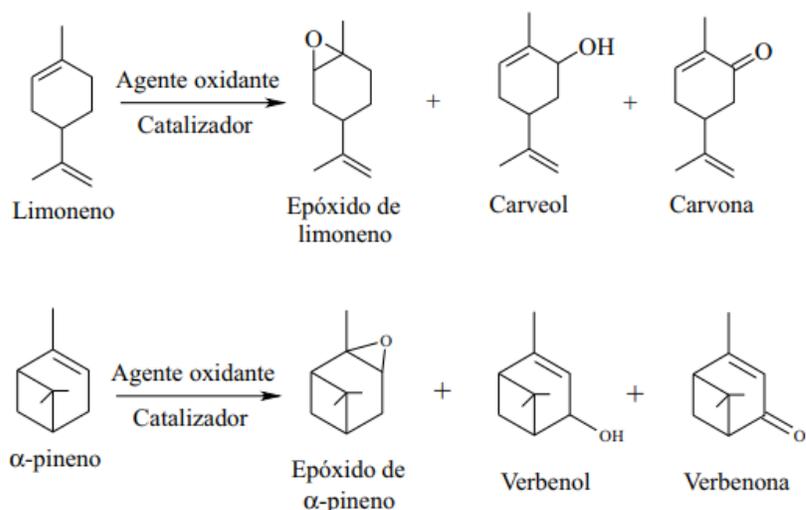
UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA

1803

## 1. INTRODUCCIÓN

El limoneno es un hidrocarburo monocíclico de la familia de los terpenos, se extrae del aceite esencial de la naranja, es de bajo costo, y este se presenta en forma de enantiómeros (+) y (-). Este terpeno es de poco valor agregado y puede ser oxidado a la cetona alílica carvona, la cual es un compuesto de mayor interés y de mayor valor agregado (Brill et al, 2017). De igual forma el  $\alpha$ -pineno es un monoterpeno cíclico que se extrae de los árboles de pino, y es un monoterpeno de amplio uso a nivel industrial. Por su parte de la oxidación del  $\alpha$ -pineno se obtiene la verbenona, el cual es un producto de mayor valor agregado que el  $\alpha$ -pineno. En la oxidación de estos dos monoterpenos se obtienen alcoholes como el carveol y el verbenol, epóxidos como el epóxido de limoneno y epóxido de  $\alpha$ -pineno y las cetonas alílicas carvona y verbenona (Ilustración 1) (Barrera et al, 2008).

Para el diseño del proceso de producción de las cetonas alílicas carvona y verbenona, se hace necesario el conocimiento del comportamiento y las propiedades de las mezclas de reacción. Es por esto que se han realizado estudios y simulaciones de dichas mezclas, pero la información disponible de estudios experimentales es muy limitada. Por lo cual el propósito del presente trabajo además de ahondar en el conocimiento disponible de las propiedades termodinámicas de las mezclas de reacción de la carvona y la verbenona, es generar nuevo conocimiento mediante el desarrollo experimental. En esto radica la importancia del presente trabajo, en la generación de nuevo conocimiento el cual puede servir como base para nuevos proyectos de carácter investigativo.



*Ilustración 1. Síntesis de carvona y verbenona*

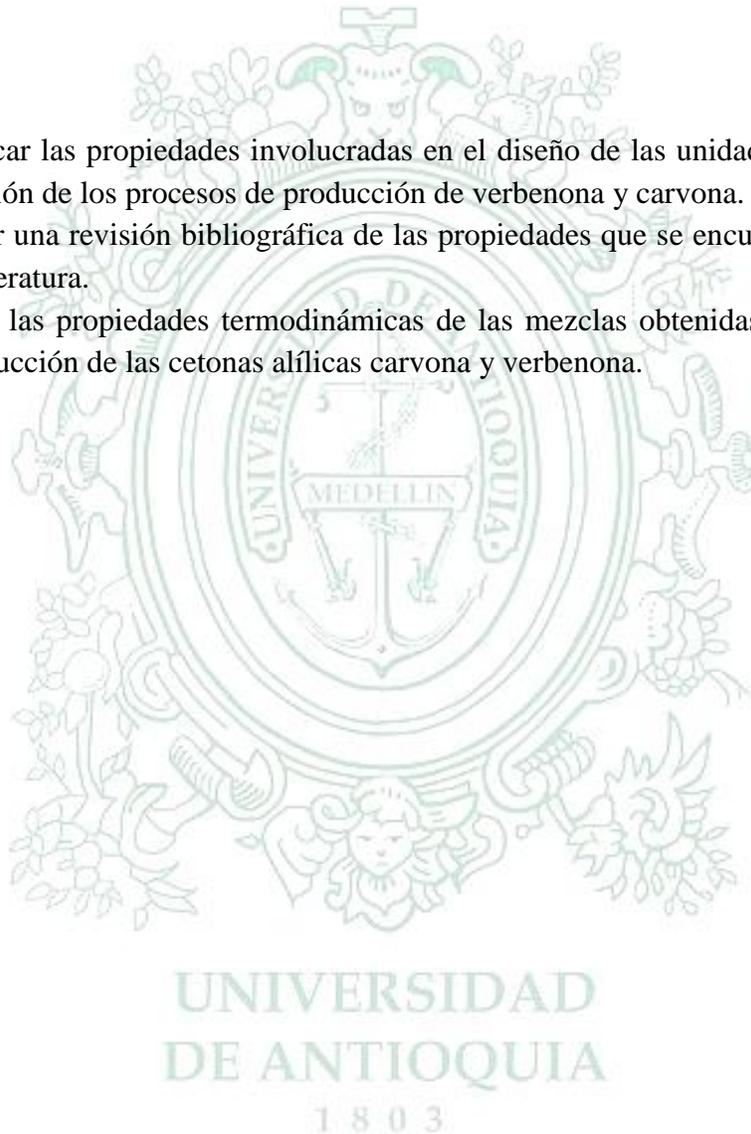
## 2. OBJETIVOS

### General

Determinar propiedades termodinámicas de las mezclas involucradas en la producción de la verbenona y la carvona a partir del alfa-pineno y limoneno utilizando el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$ .

### Específicos

- Identificar las propiedades involucradas en el diseño de las unidades de reacción y separación de los procesos de producción de verbenona y carvona.
- Realizar una revisión bibliográfica de las propiedades que se encuentran reportadas en la literatura.
- Estimar las propiedades termodinámicas de las mezclas obtenidas en los procesos de producción de las cetonas alílicas carvona y verbenona.



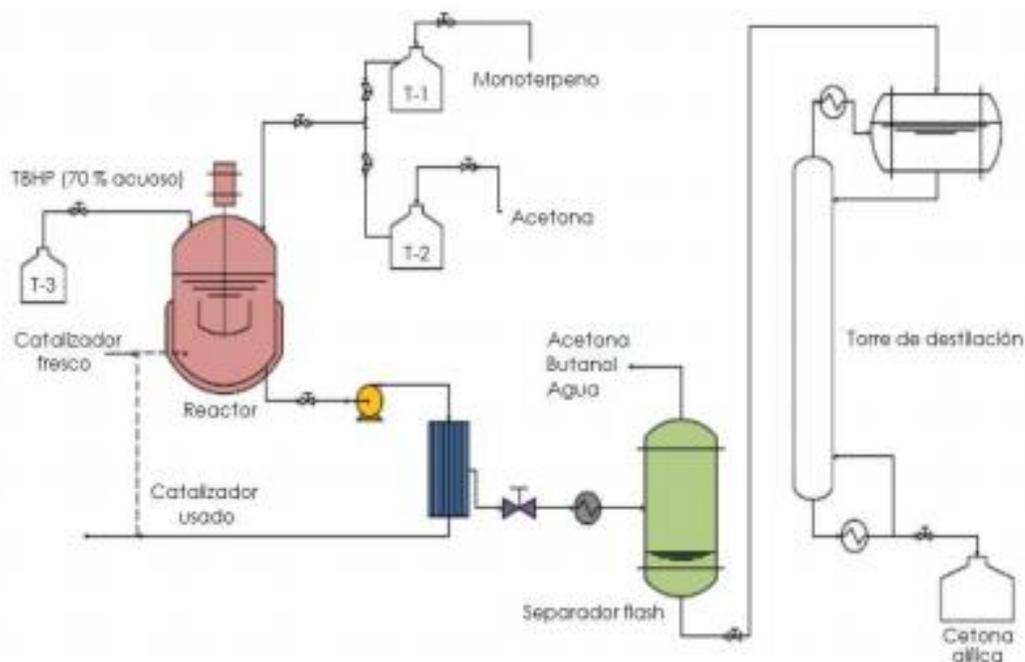
### 3. MARCO TEÓRICO

Los monoterpenos son los principales componentes de los aceites esenciales de los vegetales y son los fitoquímicos inhibidores de crecimiento más abundantes que han sido identificados en las plantas superiores. Son conocidos por su potencial alelopático contra malezas y plantas de cultivo.

El limoneno y el  $\alpha$ -pineno son monoterpenos que provienen de los aceites esenciales de la naranja y la trementina, respectivamente. La trementina se obtiene por exudación de árboles de pino (Coppen & Hone, 1995) o como un subproducto de la industria papelera (Coppen & Hone, 1995; Lindmark-Henriksson et al., 2003).

De la oxidación de monoterpenos se obtienen epóxidos, aldehídos, cetonas, ésteres y éteres, los cuales son intermediarios en la preparación de cosméticos, productos farmacéuticos, agroquímicos, sabores y fragancias (Fdil et al., 1996; Crowell, 1997; Murphy et al., 2000; Allal et al., 2003; De Carvalho & Da Fonseca, 2006a). En la oxidación del limoneno y el  $\alpha$ -pineno se presenta una competencia entre la oxidación del doble enlace y la oxidación en la posición alílica, debido a la presencia de los enlaces dobles de estas moléculas. El predominio de una reacción sobre la otra depende de la naturaleza de la olefina y de la estabilidad relativa de los radicales alílicos formados (Murphy et al., 2000).

Para la producción de verbenona y carvona se ha planteado el proceso presentado en la Ilustración 2, en el cual, el monoterpeno ( $\alpha$ -pineno o limoneno) dispersado en acetona se oxida con tert-butil hidroperóxido (TBHP) comercial al 70 % en agua a 40 °C durante 24 h de reacción. La conversión de los terpenos es superior al 80 % y la selectividad a las cetonas está entre el 16 y el 23 % lo que hace necesario una serie de equipos para purificarlos (Becerra, 2018). El sistema de purificación consiste en un filtro para separar el catalizador, un separador tipo flash, con sus equipos auxiliares, para la recuperación de parte de la acetona, el agua y el tert-butanol. Finalmente, se pasa a una torre de destilación batch para obtener la cetona alílica.



*Ilustración 2. Proceso de producción de cetonas alílicas (Becerra, 2017)*

Para el diseño de estas unidades de proceso se requieren las propiedades de las sustancias puras y de las mezclas presentes, cabe resaltar que a pesar de que existen numerosos informes y estudios de sistemas catalíticos heterogéneos sobre la oxidación de  $\alpha$ -pineno y el limoneno, los estudios sobre estos compuestos y las propiedades de las mezclas son limitados, por lo que se hace necesario realizar un estudio en el cual se determinen las variables involucradas en este proceso.

Estas propiedades se han estimado mediante el método de contribución de grupos, el cual es adecuado en algunos casos pero tiene un error asociado. Debido a este error, en este estudio se pretende realizar una estimación más acertada a la realidad determinando algunas propiedades de forma experimental. Entre estas propiedades, la densidad se puede estimar mediante un picnómetro y una balanza, la viscosidad mediante un viscosímetro, las capacidades caloríficas con base a las capacidades caloríficas de otras sustancias ya conocidas, el punto de ebullición y de fusión a partir de la temperatura a la cual se da el cambio de fase, la presión de vapor mediante un manómetro de mercurio y a partir de este también el calor de vaporización, y con estas dimensionar cada uno de los equipos (Cengel, 2001).

### 3.1. Densidad

La densidad se define como la masa de una sustancia por unidad de volumen. La densidad se da en  $\text{kg/m}^3$  en unidades del SI o también en el sistema anglosajón  $\text{lb}_m/\text{ft}^3$  y  $\text{g/cm}^3$ . Otras formas de densidad comúnmente utilizadas son la densidad molar (densidad dividida por el peso molecular) en  $\text{kmol/m}^3$ , la densidad relativa (densidad relativa al agua a  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ) y la gravedad específica del término más antiguo (densidad relativa al agua a  $60\text{ }^\circ\text{F}$ ). A menudo, la inversa de densidad, volumen específico y la inversa de densidad molar, volumen molar,

se correlacionan y se utilizan para transmitir información equivalente. (Green & Perry, 2008)

### 3.2. Viscosidad

La viscosidad se define como el esfuerzo cortante por unidad de área en cualquier punto de un fluido confinado, dividido por el gradiente de velocidad en la dirección perpendicular a la dirección del flujo. La viscosidad absoluta  $\eta$  es el esfuerzo cortante en un punto, dividido por el gradiente de velocidad en ese punto. La unidad de viscosidad SI es Pa·s [ $1 \text{ kg} / (\text{m} \cdot \text{s})$ ], pero la unidad de peso cgs (P) [ $1 \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ] también se usa comúnmente. Debido a que muchos fluidos comunes tienen viscosidades del orden de 0.01 P, la unidad de centipoise (cP) también se usa con frecuencia ( $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ). La viscosidad cinemática  $\nu$  se define como la relación de la viscosidad absoluta a la densidad a la misma temperatura y presión. La unidad SI para  $\nu$  es  $\text{m}^2/\text{s}$ , pero también suele dar en stokes (St) ( $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) o centistokes (cSt) ( $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) (Green & Perry, 2008).

La viscosidad de un fluido es esa propiedad que determina la cantidad de su resistencia a una fuerza de corte. La viscosidad se debe principalmente a la interacción entre las moléculas de fluido. Las viscosidades de los líquidos disminuyen con los aumentos de temperatura, pero no se ven afectadas de manera apreciable por los cambios de presión. La viscosidad absoluta de los gases aumenta con el aumento de la temperatura, pero no cambia apreciablemente por los cambios en la presión. Dado que el peso específico de los gases cambia con los cambios de presión (constante de temperatura), la viscosidad cinemática varía inversamente a la presión (Giles, Evett, & Cheng, 2014).

### 3.3. Tensión superficial

Una molécula en el interior de un líquido está bajo fuerzas atractivas en todas las direcciones y la suma vectorial de estas fuerzas es cero. Pero una molécula en la superficie de un líquido es activada por una fuerza cohesiva interna neta que es perpendicular a la superficie. Por lo tanto, se requiere trabajo para mover las moléculas a la superficie contra esta fuerza opuesta, y las moléculas de la superficie tienen más energía que las interiores.

La tensión de la superficie  $\sigma$  (sigma) de un líquido es el trabajo que se debe hacer para traer suficientes moléculas desde el interior del líquido a la superficie para formar una nueva área de unidad de esa superficie ( $\text{J}/\text{m}^2$  o  $\text{ft} \cdot \text{lb}/\text{ft}^2$ ). De manera equivalente, las moléculas de superficie energizadas actúan como si compusieran una hoja estirada, y  $\sigma = \Delta F / \Delta L$  donde  $\Delta F$  es la fuerza elástica transversal a cualquier elemento de longitud  $\Delta L$  en la superficie, da las unidades  $\text{N}/\text{m}$  o  $\text{lb}/\text{ft}$ . (Giles, Evett, & Cheng, 2014). La tensión superficial de un líquido,  $\gamma$ , es la fuerza por unidad de longitud sobre la superficie que se opone a la expansión del área de la superficie.

### 3.4. Punto de burbuja

El punto de burbuja se define como la condición de componente de hidrocarburo en la cual el sistema es completamente líquido, con la excepción de una sola gota (infinitamente

pequeña) de vapor presente. La cantidad de vapor se especifica, de forma conveniente, para que la composición del líquido sea la composición del sistema total. Esto significa que, si se quiere encontrar el punto de burbuja de una composición líquida, simplemente lo tomamos para una cantidad muy pequeña de vapor especificado (Erwin, 2002).

### 3.5. Temperatura de ebullición

El punto de ebullición normal (temperatura de ebullición) de una sustancia es la temperatura a la cual la presión de vapor de la sustancia es igual a la presión atmosférica. En el punto de ebullición, una sustancia cambia su estado de líquido a gas. Una definición más estricta del punto de ebullición es la temperatura a la cual la fase líquida y vapor (gas) de una sustancia pueden existir en equilibrio. Cuando se aplica calor a un líquido, la temperatura del líquido aumenta hasta que la presión de vapor del líquido es igual a la presión de la atmósfera circundante (gases). En este punto no hay un aumento adicional en la temperatura y la energía térmica adicional suministrada se absorbe como calor latente de vaporización para transformar el líquido en gas. Esta transformación se produce no solo en la superficie del líquido (como en el caso de la evaporación, pero también en todo el volumen del líquido, donde se forman burbujas de gas. El punto de ebullición de un líquido disminuye si la presión de la atmósfera circundante (gases) disminuye. Por otro lado, si la presión de la atmósfera circundante (gases) aumenta, el punto de ebullición aumenta. Por esta razón, es habitual cuando el punto de ebullición de una sustancia incluye la presión a la que se observa, si esa presión no es la estándar, es decir, 760 mm de mercurio o 1 atmósfera (STP, temperatura y presión estándar). El punto de ebullición de una solución suele ser más alto que el del disolvente puro y esta elevación del punto de ebullición es una de las propiedades colectivas comunes a todas las soluciones (Speight, 2017).

### 3.6. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica se define como la energía requerida para cambiar la temperatura de una masa unitaria (calor específico) o mol (capacidad de calor molar) del material en un grado a presión constante. Las unidades típicas son  $J/(kg \cdot K)$  (Green & Southard, 2019).

Los valores de propiedades físicas, lo suficientemente precisos para muchas aplicaciones de ingeniería, pueden estimarse en ausencia de datos experimentales confiables. Uno de los propósitos de este trabajo es proporcionar una estimación de la capacidad calorífica de las mezclas con base a las capacidades caloríficas de una sustancia ya conocida y realizando luego un balance de energía.

### 3.7. Método de Joback

Joback (1984; 1987) reevaluó el esquema de contribución grupal de Lydersen, agregó varios grupos funcionales nuevos y determinó nuevos valores de contribución. Sus relaciones por las propiedades críticas son:

$$T_c(K) = T_b \left[ 0.584 + 0.965 \left\langle \sum_k N_k(tck) \right\rangle - \left\langle \sum_k N_k(tck) \right\rangle^2 \right]^{-1} \quad ec. 1$$

$$P_c(bar) = \left[ 0.113 + 0.0032 N_{atoms} - \sum_k N_k(pck) \right]^{-2} \quad ec. 2$$

$$V_c(cm^3 mol^{-1}) = 17.5 + \sum_k N_k(vck) \quad ec. 3$$

donde las contribuciones se indican como tek, pek y vek. Las identidades del grupo y los valores de Joback para las contribuciones a las propiedades críticas se encuentran en el Anexo1 (Tabla C1). Para  $T_c$ , se necesita un valor del punto de ebullición normal,  $T_b$ . Esto puede ser de un experimento o por una estimación de los métodos dados.

### 3.8. Método de Constantinou y Gani (CG)

Constantinou y Gani (1994) desarrollaron un método avanzado de contribución grupal basado en los grupos UNIFAC, pero permiten funciones más sofisticadas de las propiedades deseadas y también contribuciones a un nivel de "Segunda Orden". Las funciones dan más flexibilidad a la correlación, mientras que la Segunda Orden supera parcialmente la limitación de UNIFAC que no puede distinguir configuraciones especiales como isómeros, múltiples grupos ubicados juntos, estructuras de resonancia, etc., en la "Primera Orden". La formulación CG de una función  $f[F]$  de una propiedad  $F$  es:

$$F = f \left[ \sum_k N_k(F_{1k}) + W \sum_j M_j(F_{2j}) \right] \quad ec. 4$$

donde  $f$  puede ser una función lineal o no lineal,  $N_k$  es el número de grupos de primer orden de tipo  $k$  en la molécula;  $F_{1k}$  es la contribución del grupo de primer orden etiquetado como  $1k$  a la propiedad especificada,  $F$ ;  $M_j$  es el número de grupos de segundo orden de tipo  $j$  en la molécula; y  $F_{2j}$  es la contribución para el grupo de segundo orden marcado  $2j$  a la propiedad especificada,  $F$ . El valor de  $W$  se establece en cero para los cálculos de primer orden y se establece en la unidad para los cálculos de segundo orden.

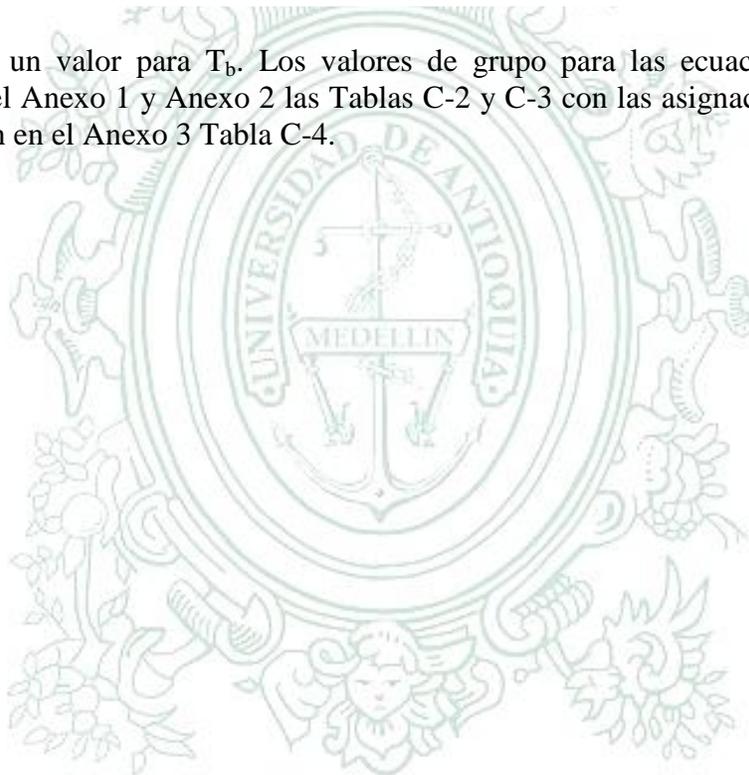
Para las propiedades críticas, las formulaciones CG son:

$$T_c(K) = 181.128 \ln \left[ \sum_k N_k(tc1k) + W \sum_j M_j(tc2j) \right] \text{ ec.5}$$

$$P_c(\text{bar}) = \left[ \sum_k N_k(pc1k) + W \sum_j M_j(pc2j) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705 \text{ ec.6}$$

$$V_c(\text{cm}^3\text{mol}^{-1}) = \left( -0.00435 + \left[ \sum_k N_k(vc1k) + W \sum_j M_j(vc2j) \right] \right) \times 1000 \text{ ec.7}$$

$T_c$  no requiere un valor para  $T_b$ . Los valores de grupo para las ecuaciones (5 a 7) se encuentran en el Anexo 1 y Anexo 2 las Tablas C-2 y C-3 con las asignaciones de muestra que se muestran en el Anexo 3 Tabla C-4.



UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA

1803

#### 4. METODOLOGÍA

- Se realizó la identificación de cada una de las propiedades necesarias de las sustancias que se tienen en cada etapa del proceso de síntesis de cetonas alílicas.
- Se realizó una revisión bibliográfica de las propiedades, para así identificar cuáles de estas han sido determinadas de forma experimental y como se pueden medir las propiedades faltantes. Se identificaron las propiedades necesarias a determinar para el proceso de síntesis de la carvona y verbenona:
  - Propiedades estimadas para componentes puros: peso molecular, punto de ebullición normal, temperatura crítica, presión crítica y volumen crítico.
  - Propiedades dependientes de la temperatura: capacidad calorífica de los líquidos, sólidos y gases, presión de vapor, viscosidad y tensión superficial.
- Luego de la revisión bibliográfica de las propiedades, se identificó que se determinarían de forma experimental la densidad, viscosidad, temperatura de burbuja y tensión superficial y se estimarían las propiedades críticas de los compuestos puros mediante métodos de contribución de grupos.
- Se determinó la medición de las propiedades termodinámicas para las diferentes mezclas que se podían presentar en el proceso de acuerdo con el estado de agregación en el que se podía encontrar la mezcla en el equipo de proceso. Las propiedades medidas fueron:
  - Densidad: la medición de la densidad para las sustancias puras y las mezclas se realizó utilizando un picnómetro. Esta medición se realizó para las sustancias puras y mezclas diluidas en acetona y para realizar la medición fue necesario preparar soluciones de 11 ml.
  - Viscosidad: la medición de la viscosidad se realizó mediante un viscosímetro rotacional marca Fungilab. Fue necesario preparar soluciones de 25 ml para que el equipo pudiera operar de forma correcta.
  - Temperatura de burbuja: para unas composiciones definidas, utilizando un termómetro y un capilar, se llevó la mezcla a ebullición y se retiró el calentamiento, la temperatura a la cual deje de burbujear el capilar sería la temperatura de burbuja de la mezcla (Smith, 1959).
  - Tensión Superficial: Para determinar la tensión superficial se hizo uso de la capilaridad (ley de Jurin) las cuales se relacionan mediante la ecuación:

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho g r}$$

Donde (ver Ilustración 3):

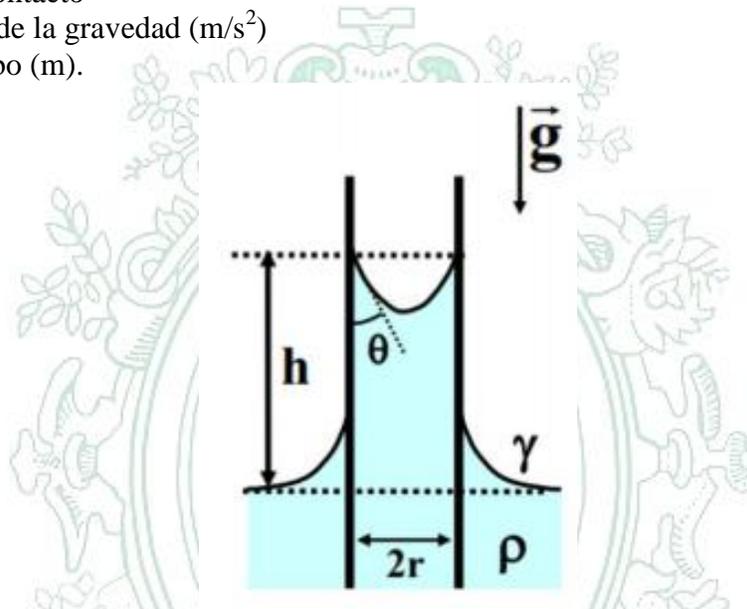
$h$ = altura del líquido que asciende

$\gamma$ = tensión superficial interfacial (N/m)

$\theta$ = ángulo de contacto

$g$ = aceleración de la gravedad ( $m/s^2$ )

$r$  = radio del tubo (m).



*Ilustración 3. Capilaridad*

- A partir de los métodos de contribución de grupos fueron estimadas las propiedades críticas para las sustancias puras (carvona y verbenona).
- Se estimó de la capacidad calorífica de las mezclas con base a las capacidades caloríficas de una sustancia ya conocida y realizando luego un balance de energía.

UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

## 5. RESULTADOS Y ANALISIS

### 5.1. MEDICIONES EXPERIMENTALES

#### 5.1.1. Densidad

A continuación, en la tabla 1 se encuentran tabuladas las densidades determinadas experimentalmente de las mezclas de reacción correspondientes a la producción de carvona y verbenona, estas soluciones se midieron con un picnómetro a una temperatura de 20°C, este procedimiento fue realizado por triplicado. Se puede observar que los compuestos similares obtuvieron densidades similares, tales son los casos de los terpenos ( $\alpha$ -pineno, limoneno), terpenoides (carvona y verbenona), alcoholes (carveol y verbenol) y las mezclas de reacción. También cabe destacar que estas mezclas obtuvieron ciertas desviaciones respecto al solvente. En la tabla 2 se muestra la densidad del  $\alpha$ -pineno cuando el catalizador estaba suspendido en la mezcla, con evaluar la desviación que proporciona su adición. Los resultados de esta prueba presentaron una desviación del 0,00634 %, razón por la cual se determinó que el catalizador no afecta significativamente medida la densidad de la mezcla.

*Tabla 1. Densidades de mezcla.*

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación (%)
Limoneno (0,125 M)	0,7849	0,15
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	0,7858	0,27
Carvona (0,125 M)	0,7928	1,16
Verbenona (0,125 M)	0,7939	1,30
Carveol (0,125 M)	0,7945	1,38
Verbenol (0,125 M)	0,7941	1,33
Epóxido de limoneno (0,125 M)	0,792	1,06
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	0,7919	1,05
TBHP (0,325 M)	0,7906	0,88
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	0,7888	0,65
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	0,7886	0,63
<i>Acetona sola</i>	0,7837	<i>ND</i>

ND: no determinada. <sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

**Tabla 2.** Densidad de solución 0.125 M de  $\alpha$ -pineno en acetona.

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		Desviación (%)
Con catalizador	Sin catalizador	
0,78894	0,78889	0,00634

Posteriormente, utilizando el Software Aspen Plus se realizó una simulación para modelar las mezclas binarias y mezclas de reacción. Los resultados de estas simulaciones correspondientes a la densidad se presentan en la tabla 3. En estos se observa la misma tendencia de las densidades experimentales, en donde las mezclas de compuestos con grupos funcionales similares tienen densidades muy cercanas.

**Tabla 3.** Densidades de mezcla. Resultados Aspen plus.

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Limoneno (0,125 M)	0,7860
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	0,7861
Carvona (0,125 M)	0,7933
Verbenona (0,125 M)	0,7937
Carveol (0,125 M)	0,7943
Verbenol (0,125 M)	0,7944
Epóxido de limoneno (0,125 M)	0,7929
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	0,7925
TBHP (0,325 M)	0,7912
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	0,7886
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	0,7887
Acetona sola	0,7836

<sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

### 5.1.2. Viscosidad.

Las viscosidades de las mezclas se determinaron a las condiciones atmosféricas del laboratorio, es decir, a 0,84 atm y 20°C. La viscosidad se determinó mediante un viscosímetro de discos paralelos. Como podemos observar en la tabla 4, en general, la viscosidad en las mezclas es muy cercana con ciertas desviaciones, excepto en el caso de la mezcla con el epóxido de  $\alpha$ -pineno.

**Tabla 4. Viscosidades de mezcla.**

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Viscosidad (cp)
Limoneno (0,125 M)	1,110
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	1,037
Carvona (0,125 M)	0,987
Verbenona (0,125 M)	1,037
Carveol (0,125 M)	0,983
Verbenol (0,125 M)	0,990
Epóxido de limoneno (0,125 M)	1,053
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	1,223
TBHP (0,325 M)	1,153
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	1,073
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	1,075

<sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

Nuevamente se modelaron las mezclas mediante el programa Aspen plus, los resultados para las viscosidades se encuentran en la tabla 5. Como podemos observar, los resultados varían un poco con respecto a los resultados experimentales, lo que puede deberse a la evaporación de la acetona durante la toma de medidas en el viscosímetro, lo que dificultaba la estabilidad de la medición. También cabe destacar, que en la simulación se observa un patrón similar al obtenido con las densidades, en donde las mezclas de compuestos con grupos funcionales similares, muestran viscosidades similares.

**Tabla 5. Viscosidades de mezcla. Resultados Aspen plus.**

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Viscosidad (cp)
Limoneno (0,125 M)	0,86
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	0,855
Carvona (0,125 M)	0,878
Verbenona (0,125 M)	0,875
Carveol (0,125 M)	0,888
Verbenol (0,125 M)	0,883
Epóxido de limoneno (0,125 M)	0,845
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	0,843
TBHP (0,325 M)	0,893
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	0,857
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	0,859

<sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

### 5.1.3. Temperatura de burbuja.

La temperatura de burbuja se determinó experimentalmente, teniendo en cuenta el efecto de la presencia de catalizador, los resultados se encuentran en la tabla 6. Como se puede observar, las temperaturas de burbuja no siguen ningún patrón determinado, como sucede con las densidades de mezcla, pero cabe resaltar la adición del catalizador disminuye de manera considerable la temperatura de burbuja para las mezclas. Esto puede deberse al hecho que el catalizador es un sólido poroso, el cual, al tener un área superficial bastante grande, facilita la formación de las burbujas en el seno del fluido.

**Tabla 6.** Temperaturas de burbujas.

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Temperatura de burbuja (°C)	
	Sin catalizador	Con catalizador <sup>a</sup>
Limoneno (0,125 M)	53,67	49,33
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	52,33	48,67
Carvona (0,125 M)	50,67	48,33
Verbenona (0,125 M)	51,67	47,67
Carveol (0,125 M)	51,00	49,33
Verbenol (0,125 M)	50,67	48,33
Epóxido de limoneno (0,125 M)	51,67	49,67
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	51,67	48,33
TBHP (0,325 M)	51,33	47,67
Mezcla de reacción limoneno <sup>b</sup>	50,33	48,33
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>c</sup>	51,33	48,67
Acetona sola	51,37	48,46

<sup>a</sup>:0,25% mol catalizador FePcCl<sub>16</sub>/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>c</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

En la tabla 7 se presentan las temperaturas de burbujas obtenidas mediante simulación, para este caso, como no se pudo modelar el sistema con catalizador, solo se presentan las temperaturas de burbuja para el sistema sin el catalizador, como podemos observar, los datos son muy similares a los obtenidos de manera experimental.

**Tabla 7. Temperaturas de burbujas. Resultados Aspen plus.**

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Temperatura de burbuja (°C)
Limoneno (0,125 M)	52,732
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	52,392
Carvona (0,125 M)	50,732
Verbenona (0,125 M)	50,608
Carveol (0,125 M)	51,062
Verbenol (0,125 M)	51,682
Epóxido de limoneno (0,125 M)	51,423
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	51,512
TBHP (0,325 M)	50,382
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	50,390
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	51,711
<i>Acetona sola</i>	51,615

<sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

#### 5.1.4. Tensión superficial.

De igual forma que la temperatura de burbuja, la tensión superficial se midió para las mezclas en presencia y ausencia de catalizador y se reportan en la tabla 8. Como se puede observar, las tensiones superficiales disminuyen con la adición del catalizador, con esto se puede concluir que el catalizador tiene propiedades surfactantes, disminuyendo la tensión superficial en la interfaz.

Los resultados de las simulaciones realizadas para la tensión superficial se reportan en la tabla 9, de igual forma solo se realizó la simulación para las mezclas sin catalizador. Como las tensiones superficiales obtenidas de manera experimental son semejantes a las obtenidas en la simulación podemos validar los datos experimentales.

**Tabla 8. Tensiones superficiales.**

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Tensión superficial (dyn/cm)	
	Sin catalizador	Con catalizador <sup>a</sup>
Limoneno (0,125 M)	24,342	24,199
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	24,466	24,232
Carvona (0,125 M)	23,941	23,702
Verbenona (0,125 M)	23,973	23,733
Carveol (0,125 M)	22,047	21,827
Verbenol (0,125 M)	23,331	23,087
Epóxido de limoneno (0,125 M)	23,271	23,039
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	24,558	24,313
TBHP (0,325 M)	21,938	21,618
Mezcla de reacción limoneno <sup>b</sup>	24,494	24,249
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>c</sup>	21,856	21,338
<i>Acetona sola</i>	23,734	21,261

<sup>a</sup>:0,25% mol catalizador FePcCl<sub>16</sub>/NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>c</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

Los resultados de las simulaciones realizadas para la tensión superficial se reportan en la tabla 9, de igual forma solo se realizó la simulación para las mezclas sin catalizador. Como las tensiones superficiales obtenidas de manera experimental son semejantes a las obtenidas en la simulación podemos validar los datos experimentales.

**Tabla 9. Tensiones superficiales. Resultados Aspen plus.**

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Tensión superficial (dyn/cm)
Limoneno (0,125 M)	23,782
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	23,791
Carvona (0,125 M)	23,721
Verbenona (0,125 M)	23,729
Carveol (0,125 M)	23,723
Verbenol (0,125 M)	23,725
Epóxido de limoneno (0,125 M)	23,682
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	23,674
TBHP (0,325 M)	22,145
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	23,694
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	23,688
<i>Acetona sola</i>	23,734

<sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno).

<sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

### 5.1.5. Capacidad calorífica.

Posteriormente se determinaron las capacidades caloríficas de las mezclas de reacción de manera experimental, estos datos se encuentran tabulados en la tabla 10. Podemos observar que los compuestos similares tienen capacidades caloríficas de mezcla similares al mezclarlos con la acetona.

**Tabla 10.** Capacidades caloríficas.

Mezclas en acetona (Concentración, M)	Capacidad calorífica (KJ/KgK)	Desviación (%)
Limoneno (0,125 M)	2,2572	4,46
$\alpha$ -pineno (0,125 M)	2,2579	4,49
Carvona (0,125 M)	2,2842	5,71
Verbenona (0,125 M)	2,2810	5,56
Carveol (0,125 M)	2,2415	3,73
Verbenol (0,125 M)	2,2305	3,22
Epóxido de limoneno (0,125 M)	2,2865	5,82
Epóxido de $\alpha$ -pineno (0,125 M)	2,2797	5,50
TBHP (0,325 M)	2,2182	2,65
Mezcla de reacción limoneno <sup>a</sup>	2,2964	6,27
Mezcla de reacción $\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	2,2906	6,01
Acetona sola	2,1608	ND

ND: no determinada. <sup>a</sup>:teniendo en cuenta la conversión del limoneno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,0325 M limoneno; 0,0925 M carvona; 0,00425 M carveol y 0,00425 M Epóxido de limoneno). <sup>b</sup>:teniendo en cuenta la conversión del  $\alpha$ -pineno a compuestos conocidos luego de 24 h de reacción y con una conversión total del TBHP (0,025 M  $\alpha$ -pineno; 0,021 M verbenona; 0,005 M verbenol y 0,012 M Epóxido de  $\alpha$ -pineno).

Adicionalmente, se realizaron simulaciones con el software Aspen plus para determinar el comportamiento de la capacidad calorífica de las sustancias puras en función de la temperatura del sistema, estos resultados se encuentran tabulados en las tablas 11 y 12. Estos resultados se graficaron en Excel (Gráficas 1 – 9) para obtener un polinomio que correlacione la capacidad calorífica con la temperatura.

**Tabla 11.** Capacidades caloríficas. Resultados Aspen plus.

Temperatura (K)	Compuesto			
	Limoneno Cp (J/molK)	$\alpha$ -pineno Cp (J/molK)	Carvona Cp (J/molK)	Verbenona Cp (J/molK)
273	229,90	224,09	235,13	245,52
283	235,49	229,65	240,59	251,34
293	241,01	235,14	245,96	257,07
303	246,46	240,58	251,26	262,72
313	251,84	245,96	256,47	268,29

323	257,16	251,27	261,60	273,78
333	262,40	256,52	266,65	279,17
343	267,58	261,71	271,62	284,48
353	272,70	266,84	276,51	289,70
363	277,74	271,91	281,32	294,82
373	282,72	276,92	286,06	299,86
383	287,63	281,86	290,72	304,79
393	292,48	286,74	295,30	309,64
403	297,26	291,56	299,81	314,39
413	301,98	296,32	304,24	319,04
423	306,62	301,01	308,60	323,60
433	311,21	305,65	312,89	328,06
443	315,73	310,22	317,11	332,42
453	320,18	314,73	321,26	336,69
463	324,57	319,18	325,34	340,87
473	328,90	323,56	329,35	344,95

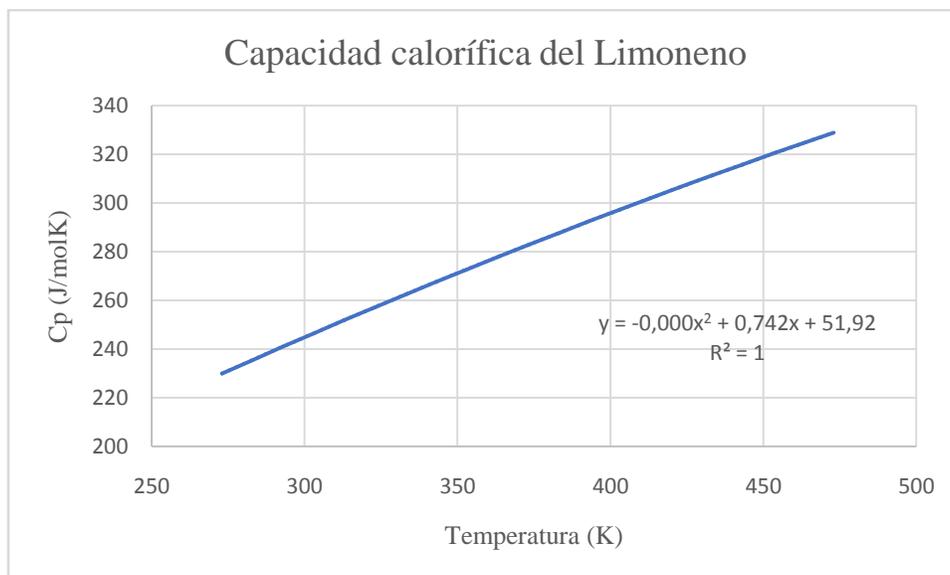
*Tabla 12. Capacidades caloríficas. Resultados Aspen plus*

Temperatura (K)	Compuesto				
	Carveol Cp (J/molK)	Verbenol Cp (J/molK)	Epóxido de limoneno Cp (J/molK)	Epóxido de $\alpha$ - pineno Cp (J/molK)	TBHP Cp (J/molK)
273	242,65	242,76	246,26	246,38	150,53
283	248,49	248,46	252,13	252,27	153,32
293	254,13	254,09	257,92	257,97	156,08
303	259,69	259,66	263,63	263,59	158,82
313	265,18	265,15	269,26	269,14	161,53
323	270,58	270,58	274,81	274,62	164,22
333	275,91	275,94	280,28	280,03	166,88
343	281,17	281,23	285,67	285,36	169,52
353	286,35	286,46	290,99	290,63	172,13
363	291,46	291,62	296,23	295,82	174,71
373	296,49	296,71	301,39	300,93	177,27
383	301,45	301,73	306,47	305,98	179,80
393	306,33	306,69	311,48	310,95	182,30
403	311,15	311,58	316,42	315,84	184,78
413	315,89	316,40	321,28	320,66	187,23
423	320,56	321,15	326,07	325,40	189,65
433	325,16	325,84	330,78	330,07	192,05
443	329,69	330,46	335,42	334,67	194,41
453	334,15	335,02	339,99	339,19	196,76

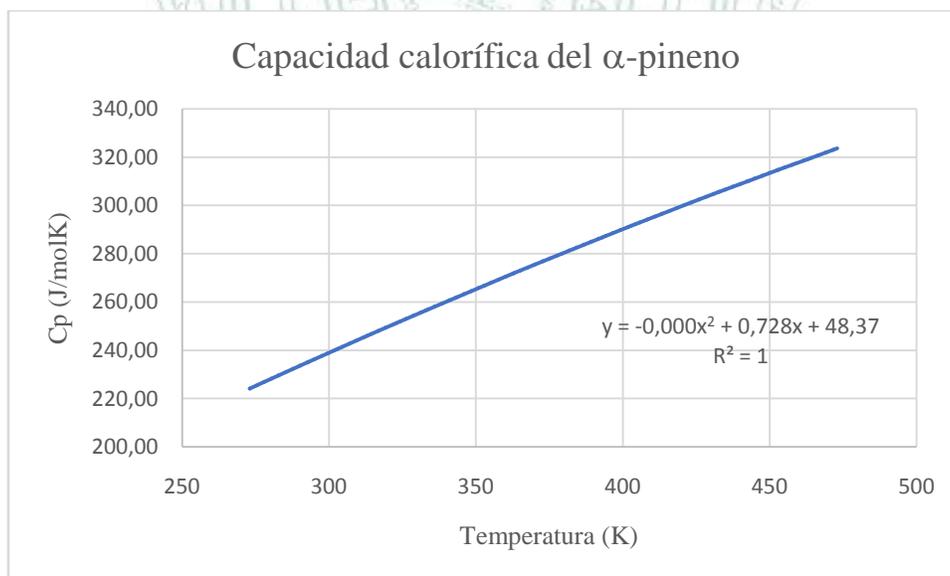
---

463	338,54	339,50	344,48	343,63	199,07
473	342,86	343,93	348,90	348,00	201,35

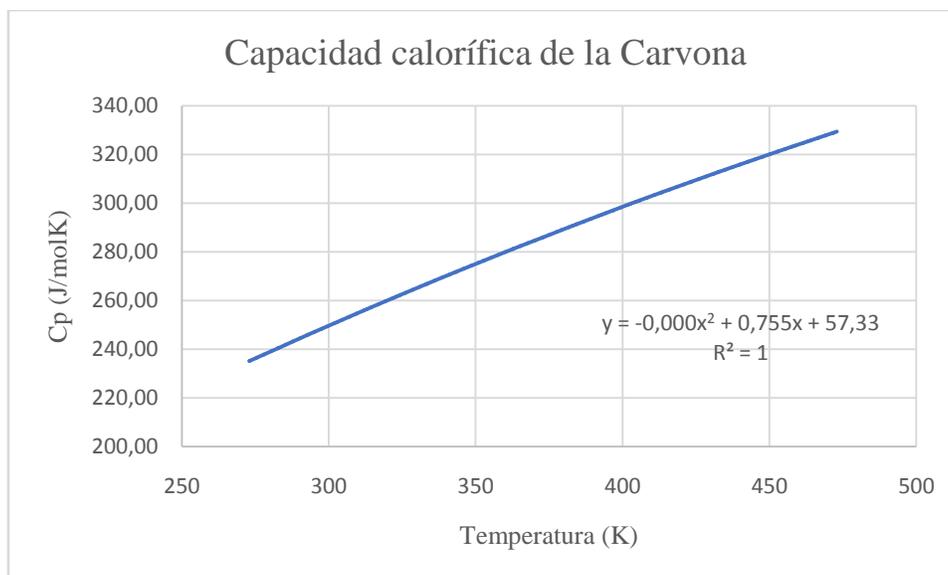
---



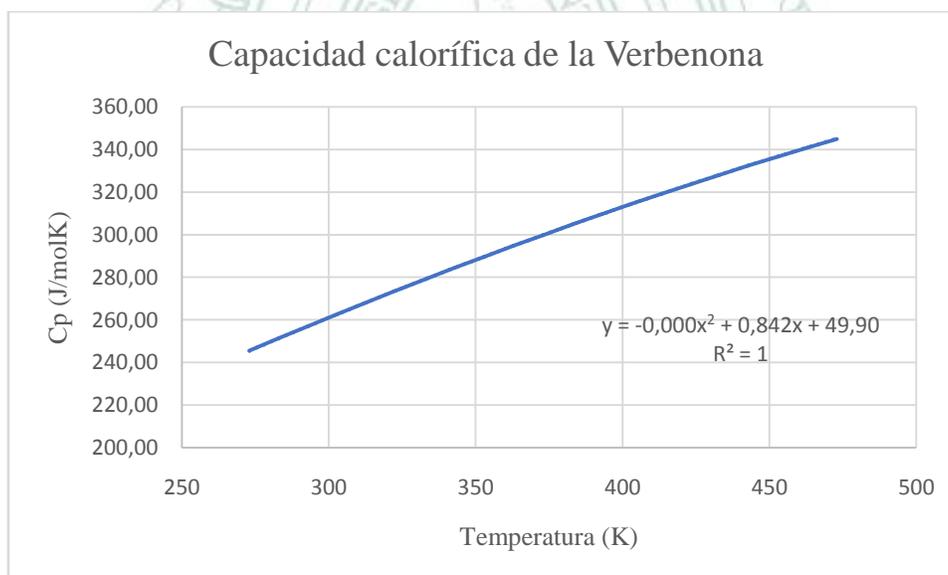
*Gráfica 1. Capacidad calorífica del Limoneno.*



*Gráfica 2. Capacidad calorífica del  $\alpha$ -pineno.*

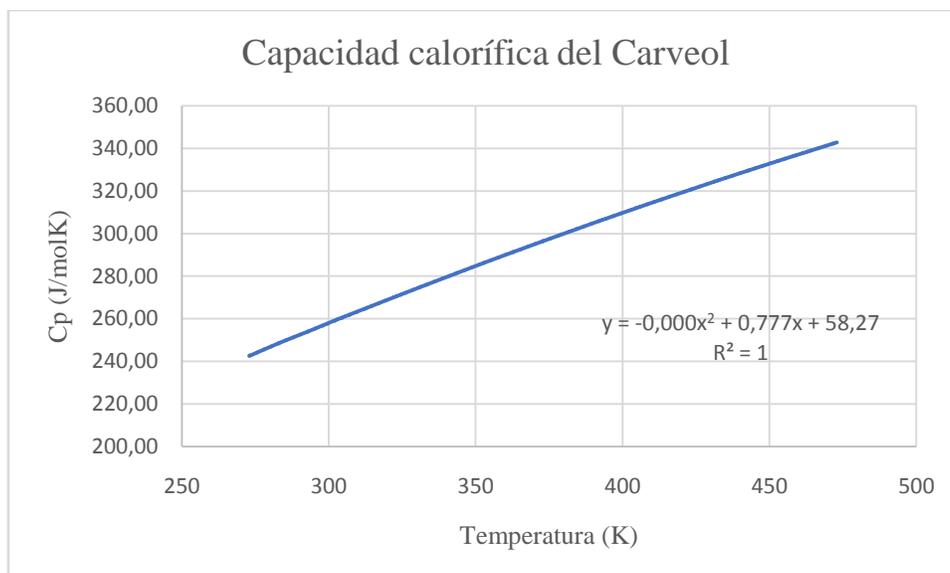


*Gráfica 3. Capacidad calorífica de la Carvona.*

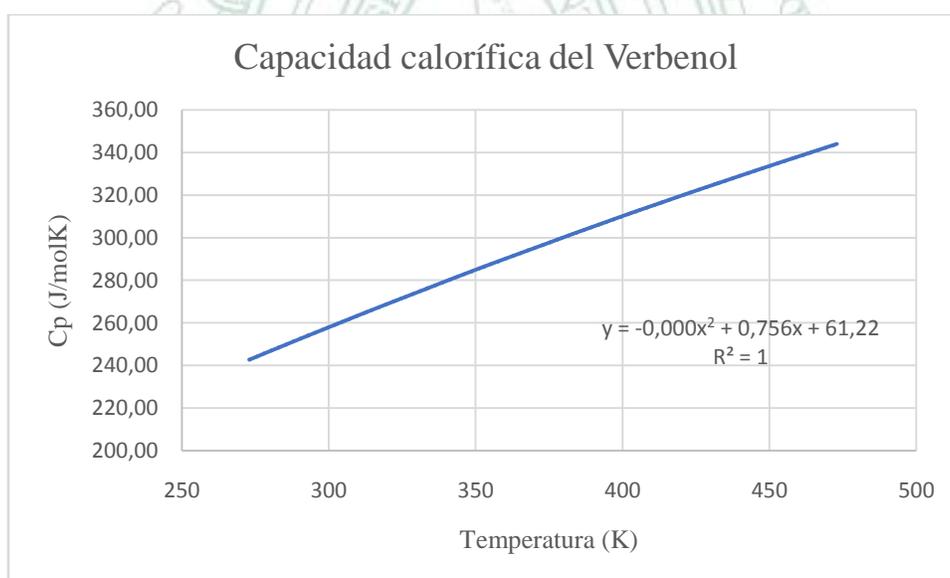


*Gráfica 4. Capacidad calorífica de la Verbenona.*

UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA  
1803

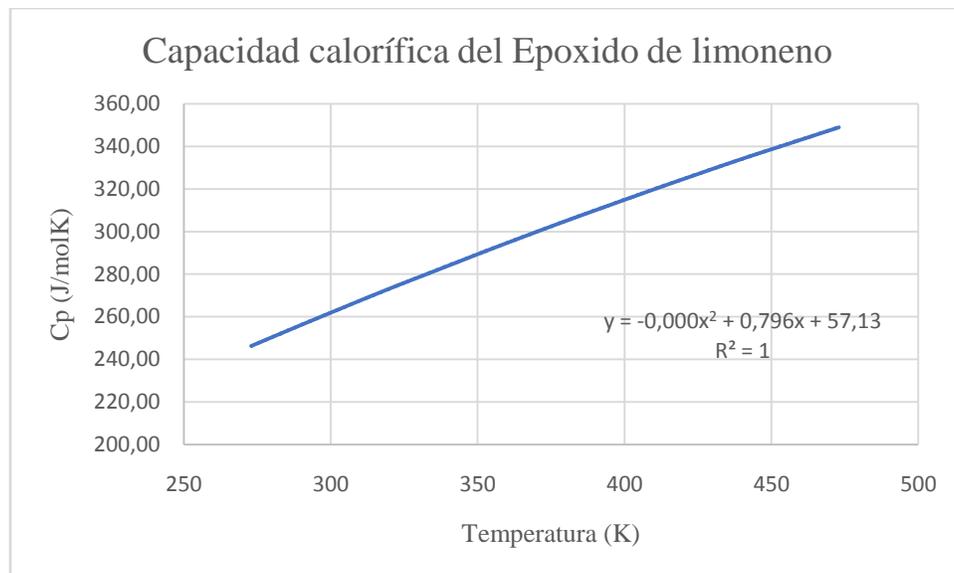


Gráfica 5. Capacidad calorífica del Carveol.

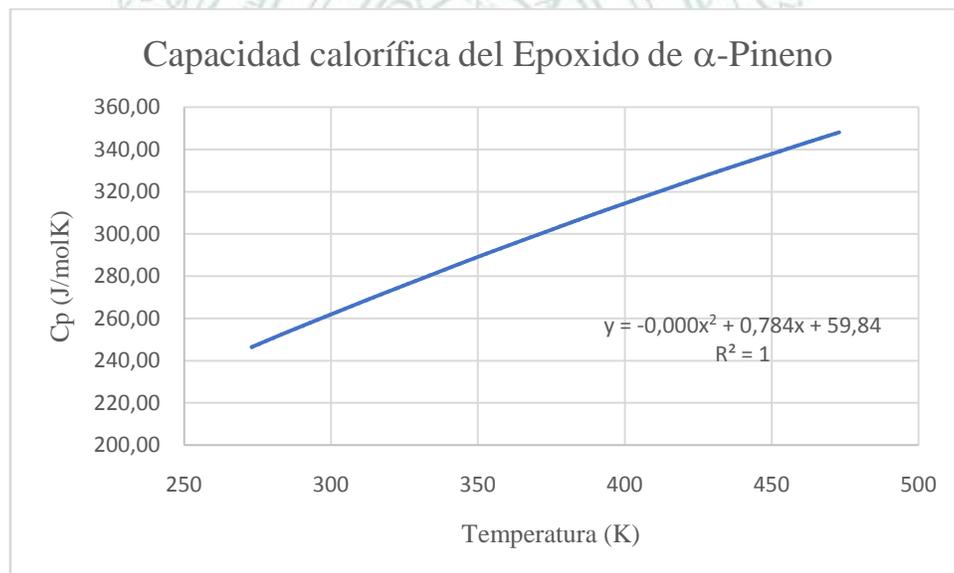


Gráfica 6. Capacidad calorífica del Verbenol.

UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA  
1803

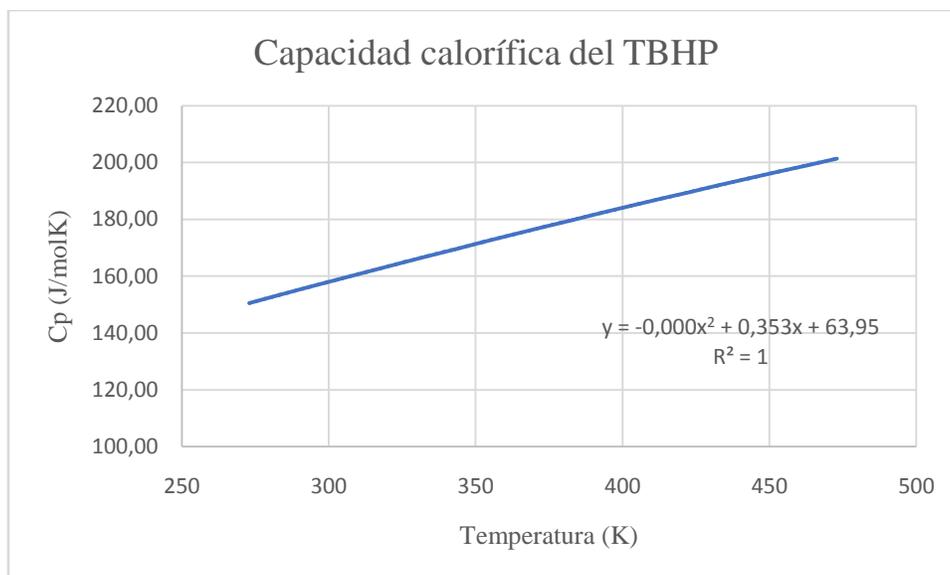


Gráfica 7. Capacidad calorífica del Epóxido de Limoneno.



Gráfica 8. Capacidad calorífica del Epóxido de  $\alpha$ -pineno.

UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA  
1803



Gráfica 9. Capacidad calorífica del TBHP.

## 5.2. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES

### 5.2.1 Propiedades críticas.

Muchas relaciones termodinámicas hacen uso de las propiedades críticas de cada sustancia, es por esto que el conocimiento de dichas propiedades es de vital importancia en la modelación de un sistema. Es por esto que se realizó una estimación de las propiedades críticas para las sustancias involucradas en las mezclas de reacción. En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos de la estimación de las propiedades críticas mediante los métodos de Joback y en la Tabla 14 los obtenidos con el método de Constantinou y Gani, además de las propiedades reportadas en la literatura (Tabla 15).

**Tabla 13.** Propiedades críticas obtenidas por el método de Joback.

Compuesto	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (bar)	Volumen crítico (cm <sup>3</sup> /mol)
Limoneno	636,41	25,25	534,5
$\alpha$ -pineno	628,08	26,85	476,5
Carvona	719,32	26,71	516,5
Verbenona	718,35	28,69	499,5
Carveol	710,39	25,25	519,5
Verbenol	710,76	27,07	502,5
Epóxido de limoneno	667,53	26,90	517,5
Epóxido de $\alpha$ -pineno	674,42	26,35	501,5

**Tabla 14.** *Propiedades críticas obtenidas por el método de Constantinou y Gani.*

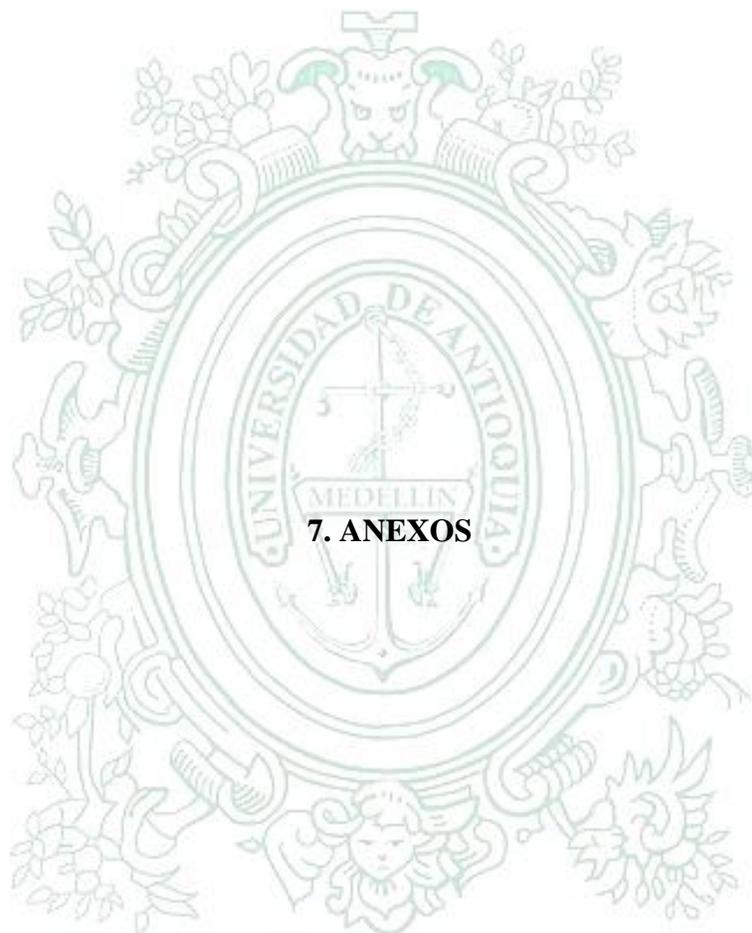
Compuesto	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (bar)	Volumen crítico (cm <sup>3</sup> /mol)
Limoneno	635,13	24,48	461,05
$\alpha$ -pineno	638,32	30,30	465,55
Carvona	657,43	28,83	433,89
Verbenona	660,16	36,49	392,49
Carveol	683,78	25,44	524,35
Verbenol	686,22	28,41	482,95
Epóxido de limoneno	659,75	23,30	548,25
Epóxido de $\alpha$ -pineno	662,54	28,75	506,85

**Tabla 15.** *Propiedades críticas Reportadas en la literatura.*

Compuesto	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (bar)	Volumen crítico (cm <sup>3</sup> /mol)
Limoneno	660	27,50	524,23
$\alpha$ -pineno	644	27,60	454,13
Carvona	724	28,63	493,04
Verbenona	696	30,02	450,80
Carveol	697	27,45	512,74
Verbenol	685	30,83	487,95
Epóxido de limoneno	692	31,28	486,50
Epóxido de $\alpha$ -pineno	668	29,87	489,05

## 6. CONCLUSIONES

- Las propiedades de los compuestos involucrados son poco estudiadas y esto se evidencia en la búsqueda bibliográfica.
- Experimentalmente fue posible determinar la densidad, viscosidad, punto de burbuja y tensión superficial de las mezclas de los compuestos involucrados en la síntesis de la carvona y verbenona, a condiciones ambientales.
- Los valores obtenidos en la determinación de la densidad fueron consistentes, donde prevalecen las propiedades del solvente (acetona).
- De los métodos usados para el cálculo de propiedades críticas, el que tiene más similitud con lo reportado en la literatura y lo estimado con el software aspen plus es el método de Constantiou y Gani.
- Se evidenció que en propiedades como densidad, tensión superficial, temperatura de burbuja y la capacidad calorífica de mezcla, que los compuestos con grupos funcionales similares tuvieron resultados similares a las propiedades de la acetona (solvente de reacción).
- Como se puede observar, las tensiones superficiales y temperatura de burbuja disminuyen con la adición del catalizador, con esto se puede concluir que el catalizador tiene propiedades surfactantes, disminuyendo la tensión superficial en la interfaz.
- En las capacidades caloríficas obtenidas mediante simulación con el software Aspen Plus, se observó que los ajustes polinomiales arrojaron un muy buen ajuste, lo cual se evidencia en un  $R^2$  de 1.
- Se evidenció que propiedades como la densidad y la capacidad calorífica de mezcla, medidas de manera experimental, obtuvieron una desviación relativamente pequeña con respecto a las propiedades de la acetona.
- En todas las propiedades, exceptuando a la viscosidad, se observó que los resultados experimentales obtenidos en comparación con los arrojados por el software Aspen plus presentan poca variación.



**7. ANEXOS**

UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA  
1803

**Anexo 1**  
 Tabla 16. Tabla C-1.

Tabla C-1

Property	<i>tfpk</i>	<i>tbk</i>	<i>tck</i>	<i>pcck</i>	<i>vcck</i>	<i>hfck</i>	<i>gfck</i>	<i>hvc</i>	<i>hmck</i>	<i>CpAk</i>	<i>CpBk</i>	<i>CpCk</i>	<i>CpDk</i>
Units	K	K	K	bar	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>	cal mol <sup>-1</sup>	cal mol <sup>-1</sup>	cal mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>			
Group k													
CH <sub>3</sub> (1)	-5.10	23.58	0.0141	-0.0012	65	-76.45	-43.96	567	217	19.500	-8.08E-03	1.53E-04	-9.67E-08
CH <sub>3</sub> (2)	11.27	22.88	0.0189	0.0000	56	-20.64	8.42	532	619	-0.909	9.50E-02	-5.44E-05	1.19E-08
CH (3)	12.64	21.74	0.0164	0.0020	41	29.89	58.36	404	179	-23.000	2.04E-01	-2.65E-04	1.20E-07
C (4)	46.43	18.25	0.0067	0.0043	27	82.23	116.02	152	-349	-66.200	4.27E-01	-6.41E-04	3.01E-07
=CH <sub>2</sub> (1)	-4.32	18.18	0.0113	-0.0028	56	-9.63	3.77	412	-113	-23.600	-3.81E-02	1.72E-04	-1.03E-07
=CH (2)	8.73	24.96	0.0129	-0.0006	46	37.97	48.53	527	643	-8.000	1.05E-01	-9.63E-05	3.56E-08
=C (3)	11.14	24.14	0.0117	0.0011	38	83.99	92.36	511	732	-28.100	2.08E-01	-3.06E-04	1.46E-07
=C= (2)	17.78	26.15	0.0026	0.0028	36	142.14	136.70	636	1128	27.400	-5.57E-02	1.01E-04	-5.02E-08
=CH (1)	-11.18	9.20	0.0027	-0.0008	46	79.30	77.71	276	555	24.500	-2.71E-02	1.11E-04	-6.78E-08
=C (2)	64.32	27.38	0.0020	0.0016	37	115.51	109.82	789	992	7.870	2.01E-02	-8.33E-06	1.39E-09
CH <sub>2</sub> (ss) (2)	7.75	27.15	0.0100	0.0025	48	-26.80	-3.68	573	117	-6.030	8.54E-02	-8.00E-06	-1.80E-08
CH(ss) (3)	19.88	21.78	0.0122	0.0004	38	8.67	40.99	464	775	8.670	1.62E-01	-1.60E-04	6.24E-08
C(ss) (4)	60.15	21.32	0.0042	0.0061	27	79.72	87.88	154	-328	-90.900	5.57E-01	-9.00E-04	4.69E-07
=CH(ds) (2)	8.13	26.73	0.0082	0.0011	41	2.09	11.30	608	263	-2.140	5.74E-02	-1.64E-06	-1.59E-08
=C(ds) (3)	37.02	31.01	0.0143	0.0008	32	46.43	54.05	731	572	-8.250	1.01E-01	-1.42E-04	6.78E-08
F (1)	-15.78	-0.03	0.0111	-0.0057	27	-251.92	-247.19	-160	334	26.500	-9.13E-02	1.91E-04	-1.03E-07
Cl (1)	13.55	38.13	0.0105	-0.0049	58	-71.55	-64.31	1083	601	33.300	-9.63E-02	1.87E-04	-9.96E-08
Br (1)	43.43	66.86	0.0133	0.0057	71	-29.48	-38.06	1573	861	28.600	-6.49E-02	1.36E-04	-7.45E-08

**Anexo 2**  
 Tabla 17. Tabla C-2

Tabla C-2

Property	<i>tfpk</i>	<i>tbk</i>	<i>tcik</i>	<i>pcik</i>	<i>vcik</i>	<i>hfik</i>	<i>gfik</i>	<i>hvik</i>	<i>v<sub>m</sub>ik</i>	<i>CpAik</i>	<i>CpBik</i>	<i>CpCik</i>	
Units	K	K	K	bar <sup>0.2</sup>	m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
CH <sub>3</sub> (1)	0.4640	0.8894	1.6781	0.0199	0.0750	0.296	-45.947	-8.030	4.116	0.0261	35.1152	39.5923	-9.9232
CH <sub>3</sub> (2)	0.9246	0.9225	3.4920	0.0106	0.0558	0.147	-20.763	8.231	4.650	0.0164	22.6346	45.0933	-15.7033
CH (3)	0.3557	0.6033	4.0330	0.0013	0.0315	-0.071	-3.766	19.848	2.771	0.0071	8.9272	59.9786	-29.5143
C (4)	1.6479	0.2878	4.8823	-0.0104	-0.0003	-0.351	17.119	37.977	1.284	-0.0038	0.3456	74.0368	-45.7878
CH <sub>2</sub> =CH (1)	1.6472	1.7827	5.0146	0.0250	0.1165	0.408	53.712	84.926	6.714	0.0373	49.2506	59.3840	-21.7908
CH=CH (2)	1.6322	1.8433	7.3691	0.0179	0.0954	0.252	69.939	92.900	7.370	0.0269	35.2248	62.1924	-24.8156
CH <sub>2</sub> =C (2)	1.7899	1.7117	6.5081	0.0223	0.0918	0.223	64.145	88.402	6.797	0.0270	37.6299	62.1285	-26.0637
CH=C (3)	2.0018	1.7957	8.9582	0.0126	0.0733	0.235	82.528	93.745	8.178	0.0161	21.3528	66.3947	-29.3703
C=C (4)	5.1175	1.8881	11.3764	0.0020	0.0762	-0.210	104.293	116.613	9.342	0.0030	10.2797	65.5372	-30.6057
CH <sub>2</sub> =C=CH(1)	3.3439	3.1243	9.9318	0.0313	0.1483	0.739	197.322	221.308	12.318	0.0434	66.0574	69.3936	-25.1081
ACH (2)	1.4669	0.9297	3.7337	0.0075	0.0422	0.152	11.189	22.533	4.098	0.0132	16.3794	32.7433	-13.1692
AC (3)	0.2098	1.6254	14.6409	0.0021	0.0398	0.027	27.016	30.485	12.552	0.0044	10.4283	25.3634	-12.7283
ACCH <sub>2</sub> (2)	1.8635	1.9669	8.2130	0.0194	0.1036	0.334	-19.243	22.505	9.776	0.0289	42.8569	65.6464	-21.0670
ACCH <sub>2</sub> (3)	0.4177	1.9478	10.3239	0.0122	0.1010	0.146	9.404	41.228	10.185	0.0192	32.8206	70.4153	-29.9361
ACCH (4)	-1.7567	1.7444	10.4664	0.0028	0.0712	-0.088	27.671	52.948	8.834	0.0099	19.9504	81.8764	-40.2864
OH (1)	3.5979	3.2152	9.7292	0.0051	0.0390	1.524	-181.422	-158.589	24.529	0.0055	27.2107	2.7609	1.3060
ACOH (2)	13.7349	4.4014	25.9145	-0.0074	0.0316	0.737	-164.609	-132.097	40.246	0.0113	39.7712	35.5676	-15.5875
CH <sub>2</sub> CO (1)	4.8776	3.5668	13.2896	0.0251	0.1340	1.015	-182.329	-131.366	18.999	0.0365	59.3032	67.8149	-20.9948
CH <sub>2</sub> CO (2)	5.6622	3.8967	14.6273	0.0178	0.1119	0.633	-164.410	-132.386	20.041	0.0282	X	X	X
CHO (1)*	4.2927	2.8526	10.1986	0.0141	0.0863	0.963	-129.2	-107.858	12.909	0.0200	40.7501	19.6990	-5.4360
CH <sub>2</sub> COO (1)	4.0823	3.6360	12.5965	0.0290	0.1589	1.133	-389.737	-318.616	22.709	0.0450	66.8423	102.4553	-43.3306
CH <sub>2</sub> COO (2)	3.5572	3.3953	13.8116	0.0218	0.1365	0.756	-359.258	-291.188	17.759	0.0357	X	X	X
HCOO (1)	4.2250	3.1459	11.6057	0.0138	0.1056	0.765	-332.822	-288.902	X	0.0267	51.5048	44.4133	-19.6155
CH <sub>2</sub> O (1)	2.9248	2.2536	6.4737	0.0204	0.0875	0.526	-163.569	-105.767	10.919	0.0327	50.5604	38.9681	-4.7799
CH <sub>2</sub> O (2)	2.0695	1.6249	6.0723	0.0151	0.0729	0.442	-151.143	-101.563	7.478	0.0231	39.5784	41.8177	-11.0837

Anexo 3  
Tabla 18. Tabla C-3

Tabla C-3

Property	<i>tfp2j</i>	<i>tb2j</i>	<i>tc2j</i>	<i>pc2j</i>	<i>vc2j</i>		<i>hf2ji</i>	<i>gf2j</i>	<i>hv2j</i>	<i>Vliq</i>	<i>CpA2j</i>	<i>CpB2j</i>	<i>CpC2j</i>
Units	K	K	K	bar <sup>1/2</sup>	m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>	w2j	kJ mol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Group j													
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH	0.0381	-0.1157	-0.5334	0.000488	0.00400	0.01740	-0.860	0.297	0.292	0.00133	0.5830	-1.2002	-0.0584
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> C	-0.2355	-0.0489	-0.5143	0.001410	0.00572	0.01922	-1.338	-0.399	-0.720	0.00179	0.3226	2.1309	-1.5728
CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>l</sub>	0.4401	0.1798	1.0699	-0.001850	-0.00398	-0.00475	6.771	6.342	0.868	-0.00203	0.9668	-2.0762	0.3148
CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>l</sub>	-0.4923	0.3189	1.9886	-0.005200	-0.01081	-0.02883	7.205	7.466	1.027	-0.00243	-0.3082	1.8969	-1.6454
C(CH <sub>2</sub> ) <sub>k</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>l</sub>	6.0650	0.7273	5.8254	-0.013230	-0.02300	-0.08632	14.271	16.224	2.426	-0.00744	-0.1201	4.2846	-2.0262
3 membered ring	1.3772	0.4745	-2.3305	0.003714	-0.00014	0.17563	104.800	94.564	X	X	8.5546	-22.9771	10.7278
4 membered ring	X	0.3563	-1.2978	0.001171	-0.00851	0.22216	99.455	92.573	X	X	3.1721	-10.0834	4.9674
5 membered ring	0.6824	0.1919	-0.6785	0.000424	-0.00866	0.16284	13.782	5.733	-0.568	0.00213	-5.9060	-1.8710	4.2945
6 membered ring	1.5656	0.1957	0.8479	0.002257	0.01636	-0.03065	-9.660	-8.180	-0.905	0.00063	-3.9682	17.7889	-3.3639
7 membered ring	6.9709	0.3489	3.6714	-0.009800	-0.02700	-0.02094	15.465	20.597	-0.847	-0.00519	-3.2746	32.1670	-17.8246
CH <sub>m</sub> =CH <sub>k</sub> -CH <sub>l</sub> =CH <sub>n</sub>													
<i>m, p</i> ∈ (0,1), <i>k, n</i> ∈ (0,2)	1.9913	0.1589	0.4402	0.004186	-0.00781	0.01648	-8.392	-5.505	2.057	-0.00188	2.6142	4.4511	-5.9808
CH <sub>m</sub> -CH <sub>k</sub> =CH <sub>l</sub>													
<i>m</i> ∈ (0,1), <i>n</i> ∈ (0,2)	0.2476	0.0668	0.0167	-0.000180	-0.00098	0.00619	0.474	0.950	-0.073	0.00009	-1.3913	-1.5496	2.5899
CH <sub>m</sub> -CH <sub>k</sub> =CH <sub>l</sub>													
<i>m</i> ∈ (0,1), <i>n</i> ∈ (0,2)	-0.5870	-0.1406	-0.5231	0.003538	0.00281	-0.01150	1.472	0.699	-0.369	0.00012	0.2630	-2.3428	0.8975
CH-CH <sub>m</sub> =CH <sub>k</sub> or C-CH <sub>m</sub> =CH <sub>k</sub> *													
<i>m</i> ∈ (0,1), <i>n</i> ∈ (0,2)	-0.2361	-0.0900	-0.3850	0.005675	0.00826	0.02778	4.504	1.013	0.345	0.00142	6.5145	-17.5541	10.6977
Alicyclic side-chain CyclicC <sub>m</sub>													
<i>m</i> > 1	-2.8298	0.0511	2.1160	-0.002550	-0.01755	-0.11024	1.252	1.041	-0.114	-0.00107	4.1707	-3.1964	-1.1997
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.4880	0.6884	2.0427	0.005175	0.00227	-0.11240	-2.792	-1.062	X	X	X	X	X
CHCHO or CCHO*	2.0547	-0.1074	-1.5826	0.003659	-0.00664	X	-2.092	-1.359	0.207	-0.00009	X	X	X
CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub>	-0.2951	0.0224	0.2996	0.001474	-0.00510	-0.20789	0.975	0.075	-0.668	-0.00030	3.7978	-7.3251	2.5312
CH <sub>2</sub> COCH or CH <sub>2</sub> COC	-0.2986	0.0920	0.5018	-0.002300	-0.00122	-0.16571	4.753	X	0.071	-0.00108	X	X	X
Cyclic=O	0.7143	0.5580	2.9571	0.003818	-0.01966	X	14.145	23.539	0.744	-0.00111	X	X	X
ACCHO*	-0.6697	0.0735	1.1696	-0.002480	0.00664	X	-3.173	-2.602	-3.410	-0.00036	X	X	X
CHCOOH or CCOOH*	-3.1034	-0.1552	-1.7493	0.004920	0.00559	0.08774	1.279	2.149	X	-0.00050	X	X	X
ACCOOH*	28.4324	0.7801	6.1279	0.000344	-0.00415	X	12.245	10.715	8.502	0.00777	-15.7667	-0.1174	6.1191
CH <sub>2</sub> COOCH or CH <sub>2</sub> COOC	0.4838	-0.2383	-1.3406	0.000659	-0.00293	-0.26623	-7.807	-6.208	-3.345	0.00083	X	X	X
COCH <sub>2</sub> COO or COCHCOO or COCCOO*	0.0127	0.4456	2.5413	0.001067	-0.00591	X	37.462	29.181	X	0.00036	X	X	X
CO-O-CO	-2.3598	-0.1977	-2.7617	-0.004880	-0.00144	0.91939	-16.097	-11.809	1.517	0.00198	-6.4072	15.2583	-8.3149



UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA  
1803

## 8. BIBLIOGRAFÍA

Gerald A, T., & Erskineh Awkins, J. (Octubre de 1954). Physical and Thermodynamic Properties of Terpenes. IV. The Dielectric Constant, Refractive Index and Density of Some Terpenes. *J. Am. Chem. Soc.*, págs. 4856-4858.

ASHRAE Handbook - Fundamentals (SI Edition). (2009). Obtenido de <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpASHRAE37/ashrae-handbookfundamentals/ashrae-handbook-fundamentals>

Casas Orozco, D. (2018). Modelling, Simulation and Design of a process for the production. Medellín: Universidad de Antioquia.

Erwin, D. L. (2002). Industrial Chemical Process Design. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc.

Giles, R. V., Evett, J., & Cheng, L. (2014). Schaum's Outline of Fluid Mechanics and Hydraulics, Fourth Edition. New York: McGraw-Hill Education.

Green, D. D., & Southard, D. (2019). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th Edition. New York: McGraw-Hill Education.

Green, D. W., & Perry, R. (2008). Manual de ingenieros químicos de Perry, octava edición. Nueva York: McGraw-Hill.

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition. New York: McGraw-Hill Education

Smallwood, I. (1996). Handbook of Organic Solvent Properties. Obtenido de <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHOSP0005/handbook-organicsolvent/handbook-organic-solvent>

Speight, D. J. (2017). Lange's Handbook of Chemistry, Seventeenth Edition. New York: McGraw-Hill Education.

Wypych, G. (2019). Knovel Solvents - A Properties Database. ChemTec Publishing. Obtenido de <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpKSAPD005/knovel-solventsproperties/knovel-solvents-properties>

Yaws, C. L. (Marzo de 2014). Yaws' Critical Property Data for Chemical Engineers and Chemists. Obtenido de <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpYCPDCECD/yawscritical-property/yaws-critical-property>

Zapata, R. B. (2017). Estimación de propiedades de sustancias puras y mezclas con Aspen Plus. Medellín: Universidad de Antioquia.

Brill, Z. G., Condakes, M. L., Ting, C. P., & Maimone, T. J. (2017). Navigating the Chiral Pool in the Total Synthesis of Complex Terpene Natural Products. *Chemical reviews*, 117(18), 11753–11795. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00834

Barrera, R., Alarcón, A., González, L., Villa, A., Montes, C. (2008). Síntesis de carveol, carvona, verbenol y verbenona . *Ingeniería y Competitividad*, (10), 43-63.



UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA

1803