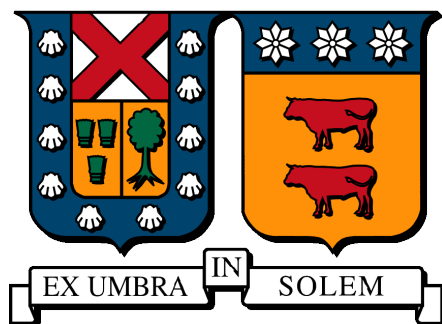


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO – CHILE



**PRESIONES DE VAPOR Y ENTALPÍAS DE VAPORIZACIÓN
DE ÉSTERES PRESENTES EN EL AROMA DE EXTRACTOS
FRESCOS DE MANZANA Y UVA.**

Lisette Antonella Vicencio Parra

Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Químico y Magíster en Ciencias de la
Ingeniería Química

Profesor Guía: Dr. Juan C. de la Fuente
Profesores Correferentes: Dr. Gonzalo A. Núñez
Dr. Roberto I. Canales

Noviembre – 2018

*A mi familia,
quienes me han brindado
su apoyo incondicional
durante toda la vida.*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, a mis padres, Christian y Julia, y a mis hermanos, Nicole, Valeria y Andrés, por ser siempre una fuente inagotable de apoyo durante todo mi desarrollo profesional y personal, sin ellos esto no sería posible.

Quiero agradecer especialmente a Felipe, quien durante estos años ha sido un pilar fundamental, acompañándome, apoyándome y entregándome su cariño en todo momento.

A mis amigos de la Universidad, Camila, Constanza, Matías, Diego, Sebastián, Rafael, Elías, Andrés y Carlos, quienes me han acompañado en distintas oportunidades de este importante camino, agradezco enormemente los buenos momentos compartidos.

Al equipo del LTP: profesor Juan de la Fuente, Anita, Pablo, Rafael, Adolfo y Alex, por su compañía, colaboración y apoyo en este extenso trabajo.

Se agradece a la agencia chilena FONDECYT (Proyecto Regular) 115-0822, por el financiamiento asociado a esta investigación.

A todos los profesores del departamento de Ingeniería Química y Ambiental, a los profesores de los distintos departamentos que me hicieron clases, a mis tutores de práctica, Ana María Cortés y Mario Baeza, les agradezco enormemente por todo lo que me enseñaron.

Todos forman parte importante de mi aprendizaje y de mis logros, agradezco cada instancia compartida.

El mercado del jugo de manzana y uva en Chile ha mostrado tener un alza en las exportaciones a través de los años. A pesar de esto, los productos comercializados corresponden a extractos sin mayor procesamiento, los cuales han perdido una cantidad significativa de los compuestos volátiles que entregan el aroma característico de la fruta. Los procesos de recuperación de aromas requieren de información termodinámica confiable y precisa para el diseño conceptual de los equipos, la cual es escasa y no siempre se encuentra disponible. Bajo esta mirada, es que se identifica la oportunidad de aportar a la literatura, a través de información experimental de presión de vapor, modelos para correlacionar los datos y la estimación de entalpías de vaporización.

El presente trabajo de tesis entrega datos nuevos y presentes en la literatura, de presión de vapor para los compuestos de aroma de manzana, etilbutirato y etilhexanoato, en conjunto con información en la literatura para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal. Para los compuestos de aroma de uva, bencil acetato y hexil acetato, se entregan datos experimentales nuevos y presentes en la literatura. Todos los compuestos de los que se entrega información nueva, son correlacionados por los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner “3, 6” y Wagner “2.5, 5”. Las entalpías de vaporización son estimadas a partir de los datos de presión de vapor, utilizando tres métodos para evaluar el factor de compresibilidad, condición ideal, ecuación de estado de Peng-Robinson, y la ecuación de estado Virial más una correlación apropiada de volumen de líquido saturado.

La medición experimental entrega información en un rango de 15 a 105 kPa para todos los compuestos, excepto para el bencil acetato, el cual es medido entre 15 y 53 kPa. Los modelos de mejor ajuste fueron Wagner en sus dos versiones para los aromas de manzana, y Antoine para los aromas de uva. La estimación de entalpías de vaporización, presenta resultados para los aromas de manzana en un rango de 30 kJ/mol a 40 kJ/mol, con una incertidumbre combinada expandida menor a 0.032 kJ/mol. Respecto a los aromas de uva, la entalpía de vaporización se encuentra entre 40 kJ/mol a 50 kJ/mol, con una incertidumbre combinada expandida menor al 0.022 kJ/mol.

The Chilean exportation of apple and grape juice has shown an increasing tendency over the years. Despite, the commercialized products are minimally processed, which have lost a high amount of volatiles responsible of fruit aroma. The recovery processes of the fruit aroma from the fresh extract require reliable and precise information of pure substances properties for the equipments design, which is scarce and is not always available. In this line, there is an opportunity to contribute with information, such as vapor pressure measurement, models to correlate the data and the estimation of enthalpy of vaporization.

This work contributes with new and current information for vapor pressure of apple aroma compounds, ethyl butyrate and ethyl hexanoate, along with current information of ethyl-2-methylbutyrate, hexanal and (E)-2-hexenal. New and current information is also reported for grape aroma compounds, benzyl acetate and hexyl acetate. The new information is correlated using Antoine equation, Extended Antoine equation, Wagner “3, 6” and Wagner “2.5, 5” equation. The enthalpies of vaporization are estimated from vapor pressure data, considering three cases in function of the method of determination of change in compressibility factor, ideal condition, by the Equation of State of Peng-Robinson, and by the Virial Equation of State for the vapor compressibility factor plus an appropriated empiric correlation for the saturated liquid compressibility factor.

The experimental measures report information in a range of 15 to 105 kPa for all compounds, except for benzyl acetate, which is measured between 15 and 53 kPa. The best fit models are Wagner in its two version for apple aromas, and Antoine for grape aromas.

The estimation of enthalpies of vaporization, presents results for apple aroma compounds in the range of 30 kJ/mol to 40 kJ/mol, with a value less than 0.032 kJ/mol for the combined expanded uncertainty. Regarding grape aromas, the enthalpy of vaporization is between 40 kJ/mol to 50 kJ/mol, with a combined expanded uncertainty value less than 0.022 kJ/mol.

Propiedades y condiciones

a, b, c, d	Parámetros del modelo de Wagner	-
A, B	Parámetros del modelo de Clausius-Clapeyron	-
A, B, C	Parámetros del modelo de Antoine	-
A, B, C, D, E, F, G	Parámetros del modelo de Antoine Extendido	-
C_i^p	Concentración del soluto en el permeado	kg/m ³
$C_i^{l,bulk}$	Concentración del soluto en el líquido a granel	kg/m ³
D	debye	-
D_i	Coeficiente de difusión	cm ² /s
$f(\Psi)$	Función de Rachford-Rice	-
F	Flujo másico de alimentación	kg/h
ΔH_v	Entalpía de vaporización	kJ/mol
J	Flujo de masa de permeado	kg/(m ² s)
L	Flujo másico de líquido	kg/h
ln	Logaritmo natural	-
N	Número de datos experimentales	-
P	Presión total	kPa
P_i^f	Presión parcial del compuesto i en el lado de la alimentación de la membrana	kPa
P_i^p	Presión parcial del compuesto i en el lado del permeado de la membrana	kPa
P_i'	Coeficiente de permeabilidad	m ² /s
ΔP_i	Gradiente de presión	kPa
p_{vp}	Presión de vapor de sustancias puras	kPa
p_{vpr}	Presión de vapor reducida $p_{vpr} = p_{vp}/P_c$	-
p_{calc}	Presión calculada	kPa
R	Constante universal de los gases ideales	J/(mol K)

R_i	Retención	-
S_i	Coeficiente de sorción	-
T	Temperatura	K
T_r	Temperatura reducida $T_r = T/T_c$	-
V	Flujo másico de vapor	kg/h
$\tilde{V}$	Volumen molar	m ³ /mol
z	Espesor de la membrana	m
Z	Factor de compresibilidad	-
ΔZ_v	Diferencia entre el factor de compresibilidad de líquido y el de vapor. $\Delta Z_v = Z^V - Z^L$	-
α_{SRK}	Parámetro de corrección definido por Soave-Redlich-Kwong	-
α_{Wagner}	Parámetro definido por Wagner para interpolar datos	-
β_i	Razón entre C_i^p y $C_i^{l,bulk}$	-
ρ	Densidad	kg/m ³
ρ_0	Densidad definida por Mchaweh	kg/m ³
τ	Parámetro adimensional de la temperatura $\tau = 1 - T_r$	-
τ_{SNM0}	Parámetro adimensional de la temperatura definido por Mchaweh	-
ψ	Parámetro adimensional que relaciona presión de vapor y entalpía de vaporización	-
Ψ_{R-R}	Parámetro de Rachford-Rice	-

Equilibrio

f_i	Fugacidad	kPa
K_i	Factor de separación	-
x_i	Composición de la fase líquida	mol/mol
y_i	Composición de la fase vapor	mol/mol
α_{ij}	Volatilidad relativa	-
ϕ_i	Coeficiente de fugacidad	-
γ_i	Coeficiente de actividad	-

Transferencia de masa

a_e	Área interfacial de transferencia efectiva	m^2/m^3
E_{OG}	Eficiencia de una etapa de equilibrio	-
G_m	Área transversal de la columna del vapor	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$
k_G	Coefficiente de transferencia de materia de la fase vapor	$\text{kmol}/(\text{m}^2\text{s})$
k_L	Coefficiente de transferencia de materia de la fases líquida	$\text{kmol}/(\text{m}^2\text{s})$
L_m	Área transversal de la columna del líquido	$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$
N	Número de etapas teóricas	-
$N_{OG,e}^i$	Número de unidades de transferencia aparente	-
$N_{OG,d}$	Número de unidades de dispersión	-
$N_{OG,t}^i$	Número de unidades de transferencia reales	-
Z^{tm}	Altura Columna	m
λ	Razón de pendiente de curva de equilibrio y la línea de operación	-

Acrónimos

AAPD	Average absolut percent deviation	%
CAS	Chemical Abstracts Service	-
EdE	Ecuación de Estado	-
HETP	Altura de equivalente de platos teóricos	m
HTU _G	Unidades de altura de transferencia de materia fase vapor	-
HTU _L	Unidades de altura de transferencia de materia fase líquida	-
IC	Intervalo de confianza	-
MAPD	Mean absolute percentage deviations	%
PR	Peng-Robinson	-
rmsd	Root mean square deviation	-
VC	EdE Virial más correlación empírica de volumen de líquido saturado	-

Ecuaciones de Estado

a	Parámetro energético	$\text{kPa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$
b	Co-volumen	m^3/mol
B	Segundo coeficiente virial	m^3/mol
C	Tercer coeficiente virial	m^3/mol
$f^{(i)}$	Función universal de la temperatura	-
α	Factor de corrección del parámetro energético con la temperatura	-
μ	Momento dipolar	D
μ_r	Momento dipolar reducido	-
ω	Factor acéntrico	-

Incertidumbre

f	Función conocida	-
k_L	Factor de cobertura	-
u_{comb}	Incertidumbre combinada	J/mol
U_{comb}	Incertidumbre combinada expandida	J/mol
u_x	Incertidumbre estándar	K, kPa
U_x	Incertidumbre expandida	K, kPa
x	Variable medida de T o P	K, kPa

Superíndices

GI	Gas ideal
i	Compuesto i
L	Líquido
n	Etapas de equilibrio n
sat	Condición saturada
V	Vapor
'	Posición puntual en un plato de equilibrio
∞	Condición muy diluida

Subíndices

c	Condición crítica
f	Alimentación
F	De la corriente de alimentación
i	Soluto i
j	Soluto j
L	De la corriente de líquido
n	Ebullición normal
n	Etapas de equilibrio n
p	Concentración hipotética por flujo pistón
s	Condición de saturación
V	De la corriente de vapor
w	Asociado a que el segundo componente es agua

Índice

Agradecimientos	i
Abstract	v
Glosario	vii
Índice	xii
Índice de Tablas	xiii
Índice de Figuras	xv
Introducción	xvii
Objetivos	xix
Capítulo 1	1
Aromas de frutas	1
1.1 El mercado del jugo de manzana y de uva en Chile.	3
1.2 Compuestos volátiles del aroma de manzana y de uva	4
1.3 Concentración de esencias	5
1.4 Equilibrio Líquido-Vapor en Procesos de Recuperación de Aromas de Frutas.	5
1.4.1 Proceso de evaporación/destilación.	7
1.4.2 Proceso de condensación parcial.	10
1.4.3 Proceso de pervaporación	11
1.4.4 Proceso de extracción por CO ₂ supercrítico	12
1.5 Compuestos de aromas de manzana seleccionados en este estudio y su información en la literatura actual.	14
1.6 Compuestos de aromas de uva seleccionados en este estudio y su información en la literatura actual. ..	17
Capítulo 2	19
Medición Experimental	19
2.1 Materiales	19
2.2 Equipo experimental	19
2.3 Diseño experimental.	20
2.4 Metodología y procedimiento experimental.	22
Capítulo 3	23
Equilibrio de Fases de Sustancias Puras	23
3.1 Modelos de presión de vapor.	23
3.1.1 Modelo de Antoine	23
3.1.2 Modelo de Antoine Extendido.	24
3.1.3 Modelo de Wagner “3, 6”.	25
3.1.4 Modelo de Wagner “2.5, 5”	26
3.2 Entalpía de vaporización.	27
3.2.1 Ecuación de Clapeyron.	27
3.3 Factor de compresibilidad.	30
3.3.1 Ecuaciones de Estado.	31
3.3.1.1 Ecuación de Estado Virial.	31
3.3.1.2 Ecuación cúbica de Estado de Peng-Robinson.	32
3.3.2 Correlación empírica de volumen de líquido saturado	33
3.3.2.1 Modelo SNM0.	34
3.4 Estimación de Incertidumbres	35
Capítulo 4	37
Resultados y Discusión	37
4.1 Propiedades de compuestos puros.	37

4.2 Presión de vapor.	38
4.2.1 Incertidumbre de la medición experimental.	38
4.2.2 Aromas de manzana.....	38
4.2.3 Aromas de uva.	45
4.3 Entalpía de vaporización.	50
4.3.1 Aromas de manzana.....	51
4.3.1.1 Etilbutirato.	51
4.3.1.1.1 Análisis de incertidumbres.....	53
4.3.1.1.2 Comparación con la literatura.	55
4.3.1.2 Etilhexanoato.	56
4.3.1.2.1 Análisis de incertidumbres.....	59
4.3.1.2.2 Comparación con la literatura.	61
4.3.2 Aromas de uva.	62
4.3.2.1 Bencil acetato.	62
4.3.2.1.2 Análisis de incertidumbres.....	65
4.3.2.1.2 Comparación con la literatura.	66
4.3.2.2 Hexil acetato.	67
4.3.2.2.1 Análisis de incertidumbres.....	70
4.3.2.2.2 Comparación con la literatura.	71
4.3.3 Extrapolación del modelo de Wagner "3, 6" y "2.5, 5" para calcular ΔH_v	72
Conclusiones	77
Proyecciones de la Investigación.....	79
Referencias	80
ANEXOS	86
ANEXO I: Derivadas de ψ y ΔZ_v	86
ANEXO II: Estimación de entalpía de vaporización para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.	88
A.II.1 Etil-2-metilbutirato.	88
A.II.1.1 Análisis de incertidumbres.	90
A.II.1.2 Comparación con la literatura.	91
A.II.2 Hexanal.	92
A.II.2.1 Análisis de incertidumbres.	94
A.II.2.2 Comparación con la literatura.	96
A.II.3 (E)-2-hexenal.	97
A.II.3.1 Análisis de incertidumbres.	100
A.II.3.2 Comparación con la literatura.	101
ANEXO III: Datos de entalpías de vaporización de todos los compuestos.	103
MATERIAL SUPLEMENTARIO	107

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Literatura de presión de vapor de los compuestos de aroma de manzana a tratar.	15
Tabla 1.2 Literatura de entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de manzana a tratar.	16
Tabla 1.3 Literatura de presión de vapor de los compuestos de aroma de uva a tratar.....	17
Tabla 1.4 Literatura de entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de uva a tratar.	18
Tabla 2.1 Especificaciones de los compuestos utilizados.	19
Tabla 3.1 Ejemplos de aplicación del modelo de Antoine.	24
Tabla 3.2 Ejemplos de aplicación del modelo de Wagner "3, 6".	26
Tabla 3.3 Ejemplo de aplicación del modelo de Wagner "2.5, 5".	26

Tabla 3.4 Expresión de ψ para cada modelo de presión de vapor.....	28
Tabla 3.5 Resolución de instrumentos de medición	35
Tabla 3.6 Incertidumbre de cada variable y parámetro.....	36
Tabla 4.1 Propiedades de los compuestos utilizados.....	37
Tabla 4.2 Incertidumbres expandidas de la medición experimental	38
Tabla 4.3 Mediciones de presión de vapor y valores de desviación porcentual respecto a las ecuaciones (3.5) y (3.3) para etilbutirato y etilhexanoato.....	39
Tabla 4.4 Parámetros estimados y rmsd de los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner "3, 6" y Wagner "2.5, 5", para etilbutirato y etilhexanoato.....	40
Tabla 4.5 Mediciones de presión de vapor y valores de desviación porcentual respecto a la ecuación (3.1) para hexil acetato y bencil acetato.....	45
Tabla 4.6 Parámetros estimados y rmsd de los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner "3, 6" y Wagner "2.5, 5", para bencil acetato y hexil acetato.....	46
Tabla 4.7 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para etilbutirato.....	52
Tabla 4.8 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el etilbutirato.....	55
Tabla 4.9 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de etilbutirato.....	55
Tabla 4.10 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para etilhexanoato.....	58
Tabla 4.11 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el etilhexanoato.....	60
Tabla 4.12 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de etilhexanoato.....	61
Tabla 4.13 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para bencil acetato.....	63
Tabla 4.14 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el bencil acetato.....	66
Tabla 4.15 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de bencil acetato.....	66
Tabla 4.16 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para hexil acetato.....	68
Tabla 4.17 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el hexil acetato.....	71
Tabla 4.18 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de hexil acetato.....	71
Tabla A.I.1 Expresiones de las derivadas de ψ respecto a la temperatura según el modelo de presión de vapor.....	86
Tabla A.I.2 Expresiones para la variación de Z respecto a temperatura y presión para la EdE de Peng-Robinson.....	86
Tabla A.I.3 Expresiones para la variación de Z respecto a la temperatura y presión para la EdE Virial y el modelo SNM0.....	87
Tabla A.II.1 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para etil-2-metilbutirato.....	89
Tabla A.II.2 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el etil-2-metilbutirato.....	90
Tabla A.II.3 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de etil-2-metilbutirato.....	91
Tabla A.II.4 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para hexanal.....	93
Tabla A.II.5 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el hexanal.....	95
Tabla A.II.6 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de hexanal.....	96
Tabla A.II.7 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para (E)-2-hexenal.....	98
Tabla A.II.8 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el (E)-2-hexenal.....	100
Tabla A.II.9 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de (E)-2-hexenal.....	101
Tabla A.III.1 Datos para cada valor de temperatura de entalpías de vaporización para etilbutirato y etilhexanoato.....	103

Tabla A.III.2 Datos para cada valor de temperatura de entalpías de vaporización para los compuestos de aroma de uva.	104
Tabla A.III.3 Datos para cada valor de temperatura de entalpías de vaporización para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.	104
Tabla MS.1 Valores de ψ para cada compuesto de aroma de manzana.	107
Tabla MS.2 Valores de ψ para cada compuesto de aroma de uva.	108
Tabla MS.3 Valores de factor de compresibilidad de líquido y vapor para etilbutirato y etilhexanoato.	109
Tabla MS.4 Valores de factor de compresibilidad de líquido y vapor para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.	109
Tabla MS.5 Valores de factor de compresibilidad de líquido y vapor para bencil acetato y hexil acetato.	110
Tabla MS.6 Valores de las derivadas de ψ para etilbutirato y etilhexanoato.	110
Tabla MS.7 Valores de las derivadas de ψ para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.	111
Tabla MS.8 Valores de las derivadas de ψ para bencil acetato y hexil acetato.	111
Tabla MS.9 Valores de variación del factor de compresibilidad respecto a la temperatura para compuestos de aroma de manzana.	112
Tabla MS.10 Valores de variación del factor de compresibilidad respecto a la presión para compuestos de aroma de manzana.	114
Tabla MS.11 Valores de incertidumbres combinadas para la entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de manzana.	116
Tabla MS.12 Valores de incertidumbres combinadas expandidas para la entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de manzana.	118
Tabla MS.13 Valores de la variación del factor de compresibilidad respecto a la temperatura para los compuestos de aroma de uva.	120
Tabla MS.14 Valores de la variación del factor de compresibilidad respecto a la presión para los compuestos de aroma de uva.	121
Tabla MS.15 Valores de incertidumbres combinadas para la entalpía de vaporización para los compuestos de aroma de uva.	122
Tabla MS.16 Valores de incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización para los compuestos de aroma de uva.	123

Índice de Figuras

Figura 1.1 Distribución del valor de las exportaciones de jugo de manzana por destino, en 2012	4
Figura 1.2 Distribución del valor de las exportaciones de jugo de uva por destino, en 2012	4
Figura 2.1 Diagrama de flujo del equipo experimental: (1), Recipiente ELV; (2), calefactor de inmersión; (3), cámara de mezcla; (4), medidor Pt-100 de temperatura de vapor; (5) controlador de presión; (6), bomba de vacío; (7), Suministro de N ₂ ; (8), válvula de regulación de vacío; (9), válvula de regulación de presión; (10), by-pass de vacío; (11), baño termorregulado; (12), condensadores de vapor; (13), recipiente de carga; (14) y (15), muestreador de líquido y vapor; (16), válvula de alivio de sobrepresión; (17), válvula de alivio de vacío; (18), válvula de 3/2 pasos.	20
Figura 3.1 a) (A la izquierda) Comportamiento de ψ para benceno. b) (A la derecha) Curva de presión de vapor para representar el punto de inflexión.	29
Figura 3.2 a) (A la izquierda) Comportamiento de ψ para propano. b) (A la derecha) Curva de presión de vapor para representar el punto de inflexión.	29
Figura 3.3 a) (A la izquierda) Entalpía de vaporización del benceno. b) (A la derecha) Entalpía de vaporización del propano.	30
Figura 4.1 Mediciones experimentales y modelo de mejor ajuste para etilbutirato y etilhexanoato.	41
Figura 4.2 Desviación porcentual para etilbutirato.	42

Figura 4.3 Desviación porcentual para etilhexanoato.....	42
Figura 4.4 Comparación con información en la literatura para presión de vapor del etilbutirato.	43
Figura 4.5 Comparación de información en la literatura para presión de vapor del etilhexanoato.....	44
Figura 4.6 Mediciones experimentales y modelo de mejor ajuste para bencil acetato y hexil acetato.	47
Figura 4.7 Desviación porcentual para bencil acetato.	48
Figura 4.8 Desviación porcentual para hexil acetato.....	48
Figura 4.9 Comparación de información en la literatura para presión de vapor del bencil acetato.	49
Figura 4.10 Comparación de información en la literatura para presión de vapor del hexil acetato.	50
Figura 4.11 ψ para etilbutirato a partir de Wagner "2.5, 5".	52
Figura 4.12 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el etilbutirato.	53
Figura 4.13 Entalpía de vaporización para etilbutirato.....	56
Figura 4.14 ψ para etilhexanoato a partir de Wagner "3, 6" y Antoine.	57
Figura 4.15 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el etilhexanoato.....	59
Figura 4.16 Entalpía de vaporización para etilhexanoato.....	62
Figura 4.17 ψ para bencil acetato a partir de Antoine.	63
Figura 4.18 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el bencil acetato.	64
Figura 4.19 Entalpía de vaporización para bencil acetato.	67
Figura 4.20 ψ para hexil acetato a partir de Antoine.....	68
Figura 4.21 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el hexil acetato.	69
Figura 4.22 Entalpía de vaporización para hexil acetato.	72
Figura 4.23 Comportamiento de ψ para etilhexanoato por el modelo de Wagner "3, 6" en todo el rango de temperaturas.	73
Figura 4.24 Extrapolación de los valores de entalpía por medio del uso de Wagner "3, 6" para etilhexanoato.	74
Figura 4.25 Comportamiento de ψ para etilbutirato por el modelo de Wagner "2.5, 5".	75
Figura 4.26 Extrapolación de los valores de entalpía por medio del uso de Wagner "2.5, 5" para etilbutirato.	76
Figura A.II.1 ψ para etil-2-metilbutirato a partir de Wagner "3, 6".	88
Figura A.II.2 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el etil-2-metilbutirato	89
Figura A.II.3 Entalpía de vaporización para etil-2-metilbutirato.	92
Figura A.II.4 ψ para hexanal a partir de Wagner "2.5, 5".	93
Figura A.II.5 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el hexanal.	94
Figura A.II.6 Entalpía de vaporización para hexanal.	97
Figura A.II.7 ψ para (E)-2-hexenal a partir de Wagner "2.5, 5" y Antoine.	98
Figura A.II.8 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el (E)-2-hexenal.....	99
Figura A.II.9 Entalpía de vaporización para (E)-2-hexenal.....	102

Los jugos de manzana y uva son los principales brebajes exportados desde Chile, los cuales concentran en 2017, el 64% de las exportaciones de este tipo de frutas procesadas(ODEPA, 2018a). Al año 2018, entre enero y julio, estos jugos representan un 67% de las ventas al extranjero (ODEPA, 2018b).

Ambos jugos corresponden a un extracto mínimamente procesado, lo que representa una oportunidad para incorporar valor agregado a la recuperación de aromas del extracto fresco, producto altamente apreciado en la industria alimenticia y cosmética como saborizante y aromatizante.

Para el jugo de manzana, se ha encontrado que existen más de 300 compuestos responsables de su aroma (Dimick, Hoskin, & Acree, 1983), entre los cuales están los aldehídos, (E)-2-hexenal y hexanal; cetona, 1-octan-3-ona; ésteres, etil-2-metilbutirato y etilbutirato; y en menor relevancia alcoholes, 1-hexanol y 1-butanol.

En el caso de la uva, alrededor de 20 familias de grupos funcionales dan los aromas característicos donde destacan, ésteres, aldehídos y cetonas (Jackson, 2008).

Los procesos de recuperación de aromas de frutas requieren de información termodinámica fundamental para el diseño conceptual de sus equipos. Procesos como evaporación, destilación, condensación parcial, pervaporación, entre otros, requieren de información confiable y precisa de propiedades de sustancias puras, tales como la presión de vapor y entalpía de vaporización, la cual actualmente es escasa para los compuestos de aroma de manzana y uva. En el Capítulo 1 de este trabajo se revisa con mayor detalle cada uno de los aspectos termodinámicos de los procesos de recuperación de aromas, la caracterización de los aromas, el mercado de los jugos de frutas y la selección de los compuestos para este estudio.

El trabajo de tesis propuesto aporta con información experimental de presión de vapor, en el rango de 15 a 105 kPa para los compuestos etilbutirato, etilhexanoato y hexil acetato, y en el

rango de 15 a 53 kPa para el compuesto bencil acetato. Se reporta además el ajuste de los parámetros de los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner “3, 6” y Wagner “2.5, 5” para cada compuesto.

Se realizó la estimación de las entalpías de vaporización, por medio de las mediciones de presión de vapor, estimando el factor de compresibilidad de vapor y líquido saturado por medio de tres enfoques, condición ideal del factor de compresibilidad de vapor, por la ecuación de estado de Peng-Robinson, y por medio de la ecuación de estado Virial más una correlación apropiada de volumen de líquido saturado.

General

Contribuir con información experimental de propiedades fisicoquímicas y modelos para representar el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras responsables de los aromas de manzana y uva, en el rango de 15 a 105 kPa y 340.1 a 462.8 K.

Específicos

1. Proveer de información experimental, tanto nueva como la que se encuentre disponible en la literatura, de presiones de vapor y de entalpías de vaporización para compuestos de aromas de manzana, etilbutirato, etilhexanoato, etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal, y uva, bencil acetato y hexil acetato.
2. Establecer el valor de la información experimental de los compuestos utilizando un procedimiento que considere la estimación de incertidumbres y la estimación de errores.
3. Aplicar los modelos disponibles en la literatura para el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras, ajustando los parámetros requeridos en cada uno de éstos a la información experimental medida y reportada.
4. Establecer un método de estimación de entalpías de vaporización e identificar un enfoque apropiado para estimar el coeficiente de compresibilidad de ambas fases.

Aromas de frutas

Los aromas de las frutas son el resultado de una combinación compleja de compuestos volátiles, la cual depende de la especie en específico y contribuye a la calidad sensorial general de la fruta (Sanz, Olías, & Perez, 1997).

El proceso para obtener jugos de frutas consta de distintas etapas, una de ellas consiste en la concentración del jugo, la cual permite reducir el volumen total de la mezcla, para así disminuir los costos de almacenamiento y transporte (Barret, Somogyi, & Ramaswamy, 2005). Además, el concentrado del jugo presenta una estabilidad química y microbiológica mayor que el jugo de fruta (Belitz, Grosch, & Schieberle, 2009). En el caso del jugo de uva, por ejemplo, la concentración permite una precipitación más completa de los sólidos insolubles y de los tartratos (Barret et al., 2005).

El proceso preferido a nivel industrial para realizar la concentración es la evaporación, por medio de la vaporización del agua (Belitz et al., 2009), sin embargo, este mecanismo genera pérdidas físicas de los aromas, obteniendo una calidad inferior en el producto final de jugo de fruta (Börjesson, Karlsson, & Trägårdh, 1996).

Dependiendo del comportamiento durante la evaporación, se pueden definir cuatro grupos (Karlsson & Trägårdh, 1997):

1. Aromas de volatilidad muy alta, como por ejemplo los aromas de manzana, los cuales se pierden completamente con una evaporación del 15% del agua de la mezcla inicial.
2. Aromas de volatilidad alta a mediana, como por ejemplo los aromas de uva y ciruela, los cuales se pierden casi completamente con una evaporación del 50% del agua de la mezcla inicial.

3. Aromas de baja volatilidad, como los de damasco y durazno, de los cuales se pierde alrededor de un 75% a 82%, con un grado de evaporación del 50% del agua de la mezcla inicial.
4. Aromas de volatilidad muy baja, como los de frutilla y frambuesa, de los cuales se pierde entre un 60% a 70%, con un grado de evaporación del 50% del agua de la mezcla inicial.

Debido a lo anterior, se debe realizar una etapa de recuperación de aromas, la cual dependerá en gran medida de si el aroma de la fruta tratada está conformada por compuestos volátiles o si son compuestos más pesados, como es el caso del jugo de frutilla (Karlsson & Trägårdh, 1997).

Distintas técnicas de recuperación de aromas pueden ser utilizadas, las cuales se pueden dividir en tres alternativas (Karlsson & Trägårdh, 1997):

1. Procesos selectivos que permitan recuperar los aromas perdidos en las corrientes secundarias, para así poder reincorporarlas al proceso principal.
2. Operaciones que permitan retirar los aromas de la materia prima, antes de ingresar al proceso principal, para luego reincorporarlos en etapas posteriores.
3. Cambio en el diseño del proceso, cuando el sistema principal de procesamiento de frutas se encuentra mal diseñado.

Bajo estos enfoques, se pueden encontrar técnicas de recuperación de aromas como la destilación/evaporación, condensación parcial, pervaporación y extracción por medio de fluidos supercríticos (Karlsson & Trägårdh, 1997). Estos procesos requieren de información termodinámica fundamental de los compuestos puros, que no se encuentra disponible para todos los aromas que se desean recuperar. La presión de vapor, presente en el factor de separación y la volatilidad relativa, y la entalpía de vaporización, como la carga térmica requerida para el proceso, son dos de los parámetros indispensables para el diseño de los procesos de recuperación de aromas.

En el marco de esta situación, es que se contribuye con datos experimentales de presión de vapor y entalpía de vaporización de compuestos clave de aroma de manzana y uva, estableciendo además una metodología para la estimación de la entalpía de vaporización.

A continuación se presenta una descripción del mercado de estos jugos en Chile, los compuestos responsables de los aromas de manzana y uva, y una revisión sobre los aspectos termodinámicos de los procesos de recuperación de aromas.

1.1 El mercado del jugo de manzana y de uva en Chile.

Los jugos de manzana y de uva son los principales jugos exportados desde nuestro país, Chile, concentrando, al año 2017, el 64% de las exportaciones de este tipo (ODEPA, 2018a). Para el año 2018, entre enero y julio, los jugos de manzana y uva representan el 67% de las ventas al extranjero (ODEPA, 2018b).

Los jugos de fruta se encuentran en la categoría de frutas y hortalizas procesadas, los cuales en los últimos 10 años han presentado un crecimiento en volumen de un 13,4% y de un 167,2% en valor. Las exportaciones han alcanzado las 101.830 toneladas, con retornos equivalentes a los 250 millones de dólares de Estados Unidos (USD). Chile tiene una capacidad instalada de 600.000 toneladas de materia prima por temporada, produciendo diversos jugos de frutas, sin embargo los jugos de manzana y de uva representan el 76% de la producción nacional. Cabe destacar que cerca del 90% de la producción tanto de jugo de manzana como de uva, se destinan a exportación a granel (ODEPA, 2013).

Entre los años 2016 y 2017 se presentó un aumento en las exportaciones de frutas y hortalizas procesadas de un 2,9% en volumen, y una disminución en valor (precio FOB USD) de un 1,8%. En el caso particular de los jugos de fruta, tanto en volumen como en valor se presentó una disminución, de un 13,8% y 2,7% respectivamente, sin embargo, representaron el 12% del total de las exportaciones (ODEPA, 2018a). En la [Figura 1.1](#) se observan los principales destinos de exportación del jugo de manzana, en la [Figura 1.2](#) los del jugo de uva.

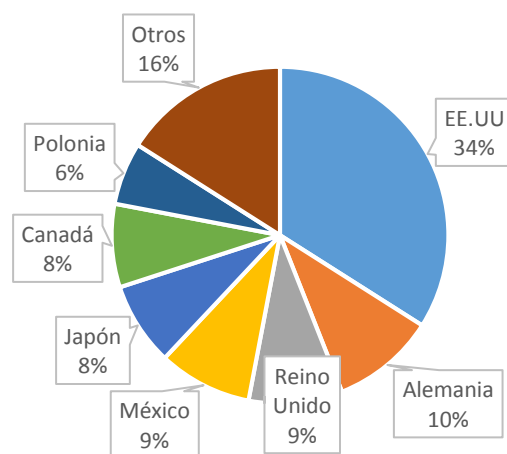


Figura 1.1 Distribución del valor de las exportaciones de jugo de manzana por destino, en 2012

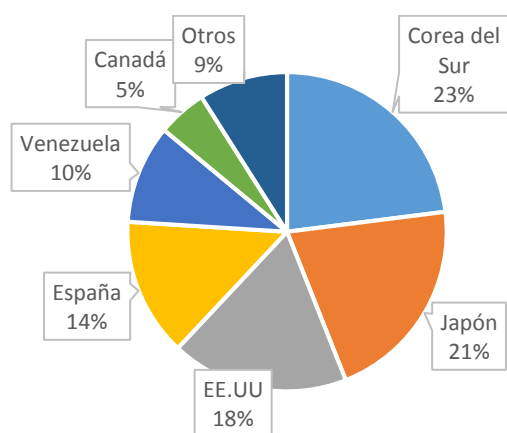


Figura 1.2 Distribución del valor de las exportaciones de jugo de uva por destino, en 2012

1.2 Compuestos volátiles del aroma de manzana y de uva.

Las manzanas más utilizadas en Chile para la producción de jugo, corresponden a Granny Smith, Fuji, Royal Gala, Pink Lady, Red Delicious y Braeburn. Por su parte, las cepas de uva más utilizadas para el jugo son Red Globe, Crimson, Thompson y Flame (ODEPA, 2013). Se ha encontrado que para el jugo de manzana, existen más de 300 compuestos responsables de su aroma (Dimick et al., 1983), entre los cuales están los aldehídos, (E)-2-hexenal y hexanal; cetona, 1-octan-3-ona; ésteres, etil-2-metilbutirato y etilbutirato; y en menor relevancia alcoholes, 1-hexanol y 1-butanol.

En el caso de la uva, alrededor de 20 familias de grupos funcionales dan los aromas característicos de esta, entre los que se encuentran ésteres, como el metil antranilato, etil acetato, bencil acetato y hexil acetato, aldehídos, como el hexanal y el hexenal, y cetonas, β -damascenona, α -ionona y β -ionona (Jackson, 2008).

1.3 Concentración de esencias.

Los aromas de frutas, como el de la manzana y la uva, son altamente apreciados en la industria de los alimentos y cosmética, por ende la extracción de las esencias representa una oportunidad de generar productos de alto valor agregado.

Los aromas de frutas son, actualmente, recuperados de los procesos de concentración, por medio de técnicas basadas en la destilación o evaporación y posterior condensación (Bejarano, López, Del Valle, & De La Fuente, 2015). Otras técnicas estudiadas, son la pervaporación, donde una mezcla líquida es separada por medio de la vaporización parcial a través de una membrana de permeabilidad selectiva no porosa (Börjesson et al., 1996). Estudios también consideran la extracción por medio de dióxido de carbono supercrítico, desde matrices acuosas (Brunner, 2005).

El diseño conceptual de procesos de recuperación y concentración de estos extractos requiere de información confiable y precisa de propiedades de sustancias puras, tales como la presión de vapor y entalpía de vaporización, que permitan la modelación del equilibrio de fases y la estimación de la carga térmica requerida para el proceso.

1.4 Equilibrio Líquido-Vapor en Procesos de Recuperación de Aromas de Frutas.

Los procesos de recuperación de aroma se enfocan en la etapa de concentración del jugo de fruta, debido a que es en esta operación donde se pierden los compuestos volátiles responsables del aroma.

El jugo de fruta inicial, proveniente de una etapa de prensado o filtración, que entra en la fase de concentración, contiene entre un 1 y 6% de sólidos suspendidos, siendo lo demás una fase acuosa compuesta por agua en su mayoría, y sólidos solubles. Este jugo inicial, es concentrado hasta remover un 30% a 40% del agua. (Barret et al., 2005) Esta evaporación implica la remoción de los compuestos volátiles, en forma de vapores, los cuales deben ser captados para su reincorporación en el producto final.

Los procesos de recuperación de aromas se basan en el equilibrio líquido-vapor entre los compuestos volátiles y el agua, ambos retirados del jugo de frutas por medio de la concentración por temperatura. El agua y los compuestos volátiles son recuperados por medio de destilación, condensación o extracción, en donde ambas partes se mantienen en equilibrio. El agua, al ser el compuesto de mayor abundancia es considerada solvente, mientras que los volátiles de interés son considerados solutos.

La representación del equilibrio se realiza por medio de un enfoque $\gamma - \phi$ para el compuesto volátil de interés responsable del aroma de fruta.

El equilibrio líquido vapor se cumple cuando existe igualdad de temperatura, presión y de fugacidad entre ambas fases, por lo que se requiere definir la fugacidad para vapor y líquido.

$$f_i^V = f_i^L \quad (1.1)$$

$$f_i^V = \phi_i^V \cdot y_i \cdot P \quad (1.2)$$

$$f_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot \phi_i^{sat} \cdot p_{vp,i} \cdot \exp\left(\int_{p_{vp,i}}^P \frac{\tilde{V}_i^L dP}{RT}\right) \quad (1.3)$$

Donde f_i^V y f_i^L corresponden a la fugacidad de vapor y líquido respectivamente, ϕ_i^V es el coeficiente de fugacidad de vapor, y_i es la fracción molar del compuesto en la fase vapor, P es la presión total del sistema, γ_i es el coeficiente de actividad del compuesto, x_i es la fracción molar del compuesto en la fase líquida, ϕ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad de líquido saturado, $p_{vp,i}$ es la presión de vapor del compuesto puro, $\tilde{V}_i^L$ es el volumen molar del compuesto en la fase líquida, T es la temperatura y R es la constante universal de los gases ideales.

Bajo el supuesto de idealidad para el vapor, se puede realizar una simplificación para el coeficiente de fugacidad de vapor, con $\phi_i^V = 1$. Asimismo, bajo el supuesto de que la diferencia entre la presión del sistema y la presión de vapor es despreciable, se pueden realizar simplificaciones para la fugacidad del líquido, en donde la corrección exponencial y ϕ_i^{sat} son iguales a 1. De esta manera resulta la siguiente expresión:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_{vp,i} \quad (1.4)$$

De la relación anterior, es posible obtener los parámetros que permiten caracterizar la recuperación de los compuestos de interés.

Bajo esta mirada, se utiliza el parámetro definido como volatilidad relativa, α_{ij} , la cual por medio de una serie de simplificaciones, puede ser expresada como sigue (Bomben, Bruin, Thijssen, & Merson, 1973):

$$\alpha_{ij}^{\infty} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i \cdot p_{vp,i}}{p_{vp,j}} \quad (1.5)$$

Donde i es el compuesto de aroma de fruta y j es el medio acuoso, agua, donde se considera que el compuesto se encuentra infinitamente diluido respecto al solvente.

Además, existen otros factores asociados al equilibrio de fases, como la razón de equilibrio líquido-vapor o factor de separación, K_i , definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot p_{vp,i}}{P} \quad (1.6)$$

Los parámetros anteriores dependen directamente de la presión de vapor del compuesto del aroma de fruta, lo cual muestra la importancia de contar con este tipo de datos para la modelación del equilibrio líquido-vapor. Cada proceso de recuperación de aromas requiere de estos parámetros en una o más etapas del proceso, por lo que es fundamental contar con información de compuestos puros.

1.4.1 Proceso de evaporación/destilación.

Los procesos de recuperación de aromas, constan de una fase de remoción y otra de concentración. Debido a que la evaporación es uno de los procesos más utilizados en la industria para la concentración de jugos, es que se suele combinar con un proceso de destilación, en donde el vapor desde los evaporadores se destila para concentrar las esencias de aromas de frutas (Bomben et al., 1973).

El proceso de evaporación en los jugos de fruta, es un proceso continuo, por lo que en base a la separabilidad de los compuestos es posible determinar la retención de éste en la alimentación (Bomben et al., 1973).

$$Fx_{if} = Vy_i + Lx_i \quad (1.7)$$

En el equilibrio:

$$y_i = \alpha_{iw} \cdot x_i \quad (1.8)$$

Por lo tanto:

$$\frac{Vy_i}{Fx_{if}} = \frac{1}{(1 + (L/(\alpha_{iw}V)))} \quad (1.9)$$

En términos de la retención, R_i , en la alimentación:

$$R_i = 1 - \frac{Vy_i}{Fx_{if}} = \frac{1}{(\alpha_{iw}V)/L + 1} \quad (1.10)$$

Donde F es el flujo de alimentación, V es el flujo de vapor y L el de líquido. x_i e y_i corresponden a las concentraciones en las corrientes líquida y vapor, respectivamente, y el subíndice f y w hacen referencia a la alimentación y al agua.

Esto permite determinar cuánto compuesto de interés es posible obtener en la corriente de vapor, la cual luego debe pasar a un sistema de destilación para su concentración.

Métodos gráficos como el de McCabe-Thiele, pueden ser utilizados para determinar las etapas de equilibrio necesarias para la separación de los aromas. Este método, sin embargo, se basa en la suposición de una mezcla pseudo-binaria, despreciando la interacción de varios solutos. Cuando se tienen concentraciones altas de compuestos, se deben utilizar métodos de cálculos para destilación multicomponente (Bomben et al., 1973).

La determinación de las etapas de equilibrio en una torre de destilación de platos, se calcula en base a la eficiencia de una etapa de equilibrio, $E_{OG}^{i,n}$, según:

$$E_{OG}^{i,n} = \frac{y'_{i,n} - y'_{i,n-1}}{K'_{i,n} \cdot x_{i,n} - y'_{i,n-1}} \quad (1.11)$$

Donde y_i corresponde a la composición de la fase vapor, x_i a la composición de la fase líquida, n al plato de equilibrio y K_i al factor de separación. El superíndice ' hace referencia a que el parámetro se encuentra en algún punto del plato de equilibrio.

Esto permite calcular la eficiencia en un punto del plato de equilibrio, en donde si se conoce la hidrodinámica y las condiciones de transferencia de masa en cada punto, entonces se

puede utilizar para calcular la eficiencia general del plato (Bomben et al., 1973). De esta manera se prosigue con el diseño de la columna, determinando la cantidad de etapas de equilibrio. La metodología de cálculo puede ser encontrada en (Seader, Siirola, & Barnicki, 1999).

En el caso de las columnas empacadas, la composición cambia de manera diferencial, por lo que el equilibrio se representa por medio de unidades de transferencia. El número de unidades de transferencia visibles exteriormente, $N_{OG,e}^i$, se puede determinar según (Bomben et al., 1973):

$$N_{OG,e}^i = \int_{y_i^{n-1}}^{y_i^n} \frac{dy_{i,p}}{K_i \cdot x_{i,p} - y_{i,p}} \quad (1.12)$$

Donde $x_{i,p}$ y $y_{i,p}$ son las concentraciones hipotéticas que se encontrarían en ambas fases bajo flujo pistón en la torre.

Las unidades de transferencia aparentes, se relacionan con el número real de unidades de transferencia, $N_{OG,t}^i$, y las unidades de dispersión, $N_{OG,d}$, según (Bomben et al., 1973):

$$\frac{1}{N_{OG,e}^i} = \frac{1}{N_{OG,t}^i} + \frac{1}{N_{OG,d}} \quad (1.13)$$

Las unidades de transferencia dependen de distintos factores, como los coeficientes de transferencia de masa, los flujos de líquido y gas, entre otros (Bomben et al., 1973). Existen metodologías para poder determinar el número real de unidades de transferencia, las cuales se pueden encontrar en (Fair, Steinmeyer, Penney, & Crocker, 1999).

Se puede observar que para el diseño del proceso de recuperación, se requiere de información de equilibrio líquido-vapor, donde la presión de vapor del aroma de interés es fundamental. Además, en el sistema de concentración, el dimensionamiento de los equipos anexos a la torre de destilación, como el condensador de tope y el rehervidor, requerirán de información para determinar la carga térmica requerida por el sistema, lo cual se debe determinar a partir de la entalpía de vaporización de los compuestos.

1.4.2 Proceso de condensación parcial.

Este mecanismo para la recuperación de aromas consiste en un sistema de condensación, el cual permite enriquecer la fase vapor o líquida con el compuesto de interés, según se requiera. La corriente que ingresa a un condensador, F, se compone del compuesto de interés, i, y el solvente, j, el cual en la mayoría de los casos es agua. Debido a que es un condensador parcial, habrá dos corrientes de salida, la del condensado, L, y la de vapor, V, cada una con una fracción de aroma y otra de solvente.

Para determinar el equilibrio líquido-vapor en el condensador, se puede utilizar la ecuación de Rachford-Rice (Seader, Henley, & Roper, 2011), según el [Box 1.1](#), la cual es resuelta por medio de un cálculo iterativo de la ecuación (1.15) (Karlsson & Trägårdh, 1997).

En el caso de que la corriente L sea en su mayoría agua, y solo contenga una cantidad diluida del compuesto orgánico de interés, se puede aplicar la Ley de Henry, determinando el factor de separación para el compuesto y para el agua, según las ecuaciones (1.16) y (1.17). Asimismo, una vez conocido el factor de Rachford-Rice, se puede conocer la composición de cada una de las corrientes.

Box 1.1 Resolución por el método de Rachford-Rice.

Parámetro de Rachford-Rice	$\Psi_{R-R} = \frac{V}{F}$	(1.14)
Ecuación de Rachford-Rice	$f(\Psi) = \sum_i \frac{y_{i,F}(1 - K_i)}{1 + \Psi(K_i - 1)}$	(1.15)
Factor de separación del aroma	$K_i = \frac{H_i}{P} = \frac{\gamma_i^\infty p_{vp,i}}{P}$	(1.16)
Factor de separación del agua	$K_j = \frac{p_{vp,j}}{P}$	(1.17)
Composición del aroma en el condensado	$x_{i,L} = \frac{y_{i,F}}{1 + \Psi(K_i - 1)}$	(1.18)
Composición del aroma en el vapor	$y_{i,V} = \frac{y_{i,F} \cdot K_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}$	(1.19)

Donde H_i es la constante de Henry, γ_i^∞ es el coeficiente de actividad bajo dilución infinita, $p_{vp,i}$ es la presión de vapor de compuesto puro.

Estas relaciones permiten determinar cuánto aroma es posible recuperar desde una corriente principal que ingresa al condensador.

El diseño del proceso de condensación requiere además el dimensionamiento de los equipos según su área de transferencia. Para ello es necesario conocer el calor que se debe remover, por lo que la entalpía de vaporización es un dato fundamental en el dimensionamiento.

El sistema de condensación se utiliza como un sistema acoplado de varios condensadores (Karlsson & Trägårdh, 1997). Este sistema permite ir enriqueciendo cada fase de los compuestos de interés según sea necesario. La primera etapa permite condensar el agua, cerca de un 75% a 90%, separándola de los vapores de compuestos orgánicos. Luego, dichos vapores son condensados totalmente para obtener una corriente líquida enriquecida en compuestos de interés. Esta última es generalmente lavada con concentrado de aroma frío, para evitar perder los compuestos que hayan quedado junto a los no condensables (Karlsson & Trägårdh, 1997). Los resultados de este estudio demuestran que, este mecanismo tiene la capacidad de concentrar aromas de manzana en unas 300 a 350 veces, y aromas de naranja entre 400 y 650 veces.

1.4.3 Proceso de pervaporación.

Este proceso consiste en la vaporización parcial de una mezcla líquida, a través de una membrana no porosa de permeabilidad selectiva (Karlsson & Trägårdh, 1997). La fuerza directriz para la transferencia de masa, es el gradiente de potencial químico, el cual ocurre por la aplicación de una diferencia de presión parcial a través de la membrana (Karlsson & Trägårdh, 1997).

Este mecanismo se describe mediante la primera Ley de Fick, la cual permite el cálculo del flujo de compuestos de interés a través de la membrana. Mediante simplificaciones, puede ser expresada en base a presiones parciales, según lo expuesto en (Rizvi, 2010).

$$J_i = S_i D_i \left[\frac{\Delta P_i}{z} \right] = P_i' \left[\frac{P_i^f - P_i^p}{z} \right] \quad (1.20)$$

Donde J_i , es el flujo másico de permeado, S_i es el coeficiente de sorción, D_i es el coeficiente de difusión, ΔP_i es el gradiente de presión, z es el espesor de membrana, P_i' es el coeficiente de permeabilidad, P_i^f es la presión parcial del compuesto de aroma de fruta en el lado de la

alimentación de la membrana, y P_i^p es la presión parcial del compuesto de aroma de fruta en el lado del permeado de la membrana.

Las presiones parciales se pueden expresar en base a las presiones de compuestos puros según la Ley de Raoult expuesta con anterioridad.

Para describir el desempeño del proceso de pervaporación, además de utilizar el flujo de permeado (J_i), se utiliza la volatilidad relativa α_{ij} , el cual indica la selectividad mediante la permeabilidad preferencial de un componente i respecto a otro j. El concepto es análogo al de la ecuación (1.5), pero la nomenclatura se adapta al proceso tratado (Rizvi, 2010).

$$\alpha_{ij} = \frac{(C_i^p / C_i^{l,bulk})}{(C_j^p / C_j^{l,bulk})} \quad (1.21)$$

Donde C_i^p es la concentración del soluto en el permeado y $C_i^{l,bulk}$ es la concentración del soluto en el líquido a granel.

Además se utiliza el factor de enriquecimiento, β_i , el cual representa la capacidad de la membrana de concentrar el componente i, el cual se define como:

$$\beta_i = \frac{C_i^p}{C_j^{l,bulk}} \quad (1.22)$$

Una de las ventajas de este proceso, es que puede ser utilizado a bajas temperaturas, por lo que es una gran opción para tratar aromas sensibles a las altas temperaturas (Karlsson & Trägårdh, 1997). Resultados mostrados en (Börjesson et al., 1996), indican que se puede concentrar aromas de manzana entre 100 y 1000 veces a partir de la solución alimentada.

1.4.4 Proceso de extracción por CO₂ supercrítico.

La extracción por fluidos supercríticos, se basa en la afinidad de un componente con el solvente utilizado, el cual se encuentra por sobre su temperatura y presión crítica. En este estado, se alcanza una densidad parecida a la del líquido y una viscosidad parecida a la del gas (Brunner, 2005). El dióxido de carbono posee propiedades críticas relativamente bajas, lo que lo hace apropiado para compuestos sensibles a las altas temperaturas. Además se puede recuperar de manera simple, por medio de despresurización, sin dejar residuos.

Las columnas empacadas de extracción en contra corriente son utilizadas para la extracción supercrítica y cuentan con información en la literatura (Bejarano, Simões, & del Valle, 2016).

El diseño de las columnas empacadas requiere de información de equilibrio, para poder determinar el alto del equipo. Se utiliza el concepto de altura equivalente de platos teóricos (HETP) según la ecuación (1.23), para determinar la altura total de relleno (Z^{tm}), a partir del número de etapas ideales (N), lo cual puede ser determinado por métodos gráficos como McCabe-Thiele o Ponchon-Savarit (Brunner, 1994).

$$HETP = \frac{Z^{tm}}{N} \quad (1.23)$$

A partir de la teoría de doble película, la altura equivalente de plato teórico se relaciona con la altura de una unidad de transferencia de masa para la fase gaseosa (HTU_G) y para la fase líquida (HTU_L) (Wang, Yuan, & Yu, 2005) según:

$$HETP = \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} (HTU_G + \lambda \cdot HTU_L) \quad (1.24)$$

Donde λ corresponde a la razón entre las pendientes de la curva de equilibrio y la curva de operación.

Las alturas de una unidad de transferencia de cada fase, se pueden correlacionar con los flujos molares superficiales de líquido y vapor (L_m y G_m respectivamente), los coeficientes de transferencia de masa de las fases líquida (k_L) y vapor (k_G), y el área interfacial de transferencia efectiva (a_e), que depende del relleno utilizado (Wang et al., 2005).

$$HETP = \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \left(\frac{G_m}{k_G \cdot a_e} + \lambda \cdot \frac{L_m}{k_L \cdot a_e} \right) \quad (1.25)$$

La información de equilibrio termodinámico se requiere para poder diseñar los equipos del proceso de extracción. La pendiente de la curva de equilibrio depende del factor de separación definido en la ecuación (1.6), por lo que se destaca la importancia de la información de equilibrio de fases.

Se observa que para todos los procesos de recuperación de aromas, el equilibrio es la condición de contorno para la separación, en donde la presión de vapor de compuestos puros es fundamental, para la estimación de los parámetros de equilibrio como el factor de separación y la volatilidad relativa.

Además, los requerimientos energéticos de cada uno de los procesos, muestran la necesidad de contar con información de entalpías de vaporización de los compuestos de interés, debido a su importancia en la estimación de las cargas térmicas.

1.5 Compuestos de aromas de manzana seleccionados en este estudio y su información en la literatura actual.

En base a la necesidad de datos termodinámicos, asociado a las presiones de vapor y entalpías de vaporización, es que se realiza la selección de los compuestos claves de los aromas de manzana, puesto que son los responsables de las características organolépticas. Según lo expuesto en (Dimick et al., 1983), los compuestos esenciales son los siguientes:

- Etilbutirato
- Etilhexanoato
- Etil-2-metilbutirato
- Hexanal
- (E)-2-hexenal

Estos compuestos, han sido estudiados por otros autores, sin embargo la información disponible sobre ellos es insuficiente. En la [Tabla 1.1](#) se presenta un resumen de los datos de presión de vapor, mientras que en la [Tabla 1.2](#) los datos de entalpía de vaporización, que se encuentran en la literatura y los rangos de presión y/o temperatura en los que actúan.

Tabla 1.1 Literatura de presión de vapor de los compuestos de aroma de manzana a tratar.

Datos presión de vapor	Rango de T/K	Rango de P/kPa	Referencia
Etilbutirato			
Experimental	233.15 - 298.15	0.013 - 1.885	(Covarrubias-Cervantes et al., 2004)
Experimental y Parámetros de Antoine	331.84 - 393.4	10.7 - 99.4	(Fárková & Wichterle, 1993)
Experimental y Parámetros de Antoine	374.94 - 407.37	55.78 - 146.79	(Hernández & Ortega, 1997)
Parámetros de Antoine	263 - 404	-	(Stephenson & Malanowski, 1987)
Experimental	291.4 - 394	0.13 - 101.3	(Stull, 1947)
Parámetros de Antoine	292.7 - 418.7	-	(Yaws, 2015)
Etilhexanoato			
Experimental	233.15 - 298.15	0.0005 - 0.215	(Covarrubias-Cervantes et al., 2004)
Parámetros de Antoine	296 - 449	-	(Stephenson & Malanowski, 1987)
Parámetros de Antoine	300 - 376	-	(Stephenson & Malanowski, 1987)
Experimental	279.4 - 309.2	0.052 - 0.43	(Verevkin & Heintz, 1999)
Parámetros de Antoine	329 - 468.5	-	(Yaws, 2015)
Etil-2-metilbutirato			
Experimental y Parámetros de modelos	362 - 430	25 - 190	(Meneses et al., 2014)
Experimental	278.1 - 308.2	0.35 - 2.28	(Verevkin et al., 1992)
Parámetros de Antoine	301.57 - 431.55	-	(Yaws, 2015)
Hexanal			
Experimental	233.15 - 298.15	0.0095 - 1.517	(Covarrubias-Cervantes et al., 2004)
Experimental y Parámetros de modelos	358.1 - 425.8	25 - 190	(Meneses et al., 2014)
Experimental y Parámetros de Antoine	322.27 - 402.17	5.184 - 99.716	(Palczewska-Tulinska & Oracz, 2006)
Experimental	286.8 - 309.2	0.64 - 2.384	(Verevkin et al., 2003)
Parámetros de Antoine	297.08 - 427.8	-	(Yaws, 2015)
(E)-2-hexenal			
Experimental y Parámetros de modelos	373.5 - 446.2	25 - 190	(Meneses et al., 2014)
Parámetros de Antoine	312.57 - 445.61	-	(Yaws, 2015)

Se puede observar que para ciertos compuestos, hay una mayor cantidad de información en la literatura actual. En muchos de los casos, la literatura solo reporta los parámetros para uno de los modelos de presión de vapor, el de Antoine, como es el caso de (Stephenson & Malanowski, 1987). En otros, se reportan datos experimentales y no se ajusta un modelo,

como se observa en (Verevkin & Heintz, 1999), lo cual evita que su uso sea ampliado fuera de los valores experimentales. Asimismo, es posible encontrar referencias con rangos de presión muy acotados, como en (Covarrubias-Cervantes et al., 2004), o bien con un rango amplio, como en el caso de (Stull, 1947), pero con pocos puntos de medición para poder ajustar un modelo.

Estas condiciones muestran la necesidad de aportar con nueva información experimental de presión de vapor y de entregar los valores de los parámetros para distintos modelos, puesto que la información es escasa para los compuestos claves de aromas de manzana.

Tabla 1.2 Literatura de entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de manzana a tratar.

Datos entalpía de vaporización	Rango de T/K	Referencia
Etilbutirato		
Calculado	347	(NIST, 2017) de datos de (Fárková & Wichterle, 1993)
Calculado	345	(NIST, 2017) de datos de (Hernández & Ortega, 1997)
Calculado	278	(NIST, 2017) de datos de (Stephenson & Malanowski, 1987)
Calculado	270	(NIST, 2017) de datos de (Stull, 1947)
Experimental	323	(Wiberg & Waldron, 1991)
Calculado	298.15	
Etilhexanoato		
Experimental	298.15	(Nilsson & Wadsö, 1986)
Calculado	311	(NIST, 2017) de datos de (Stephenson & Malanowski, 1987)
	315	
Calculado	294	(NIST, 2017) de datos de (Verevkin & Heintz, 1999)
Experimental	294.3	(Verevkin & Heintz, 1999)
Calculado	298.15	
Experimental	360	(Wiberg & Waldron, 1991)
Calculado	298.15	
Etil-2-metilbutirato		
Calculado	298.15	(Verevkin et al., 1992)
Experimental	293.15	
Calculado	298.15	(NIST, 2017) de datos de (Verevkin et al., 1992)
Hexanal		
Calculado	337	(NIST, 2017)de datos de (Palczewska-Tulinska & Oracz, 2006)
Calculado	298.15	(NIST, 2017) de datos de (Verevkin et al., 2003)
(E)-2-hexenal		
-	-	-

Respecto a los datos presentes en la literatura para la entalpía de vaporización, es posible notar que la mayoría se basa en cálculos realizados por (NIST, 2017) en base a datos de presión de vapor de las referencias mencionadas. La cantidad de estudios directos sobre la entalpía de vaporización, ya sea por medición directa o por cálculos, son mucho menores a

los de presión de vapor, como es posible observar en (Wiberg & Waldron, 1991) o en (Verevkin et al., 1992). Además, se destaca el hecho de que para el compuesto (E)-2-hexenal, no hay registro de literatura que calcule o mida la entalpía de vaporización.

Lo anterior muestra la necesidad de una mayor cantidad de datos de entalpía de vaporización, puesto que la información actual es insuficiente para los compuestos claves responsables del aroma de manzana.

1.6 Compuestos de aromas de uva seleccionados en este estudio y su información en la literatura actual.

Los compuestos de aroma de uva se basan principalmente en la familia de los ésteres, donde más de 160 compuestos pueden ser encontrados (Jackson, 2008). Se realiza la selección de los compuestos claves de los aromas de uva, puesto que son los responsables de las características organolépticas de esta fruta, conocidos como “ésteres frutales”:

- Bencil acetato
- Hexil acetato

La información actual de estos compuestos es escasa, lo cual indica la necesidad de aportar con datos a la literatura, puesto que corresponden a compuestos clave del aroma de la uva.

La [Tabla 1.3](#) y [Tabla 1.4](#) presentan los datos de presión de vapor y entalpía de vaporización, respectivamente.

Tabla 1.3 Literatura de presión de vapor de los compuestos de aroma de uva a tratar.

Datos presión de vapor	Rango de T/K	Rango de P/kPa	Referencia
Bencil acetato			
Experimental	319 - 429	0.053 - 18.3	(Gardner & Brewer, 1937)
Parámetros de Antoine	283 - 490	-	(Stephenson & Malanowski, 1987)
Experimental	318 - 486.5	0.13 - 101.325	(Stull, 1947)
Parámetros de Antoine	361.4 - 517.8	-	(Yaws, 2015)
Hexil acetato			
Parámetros de Antoine	303.15 - 444.05	-	(Arce et al., 1995)
Experimental y Parámetros de Antoine	378 - 459	1.26 - 14.8	(Meyer & Awe, 1980)
Experimental	274.5 - 309.1	0.0254 - 0.3329	(Krasnykh et al., 2006)
Parámetros de Antoine	304 - 381	-	(Stephenson & Malanowski, 1987)
Parámetros de Antoine	334.8 - 468.9	-	(Yaws, 2015)

Se observa que para estos compuestos existe poca información disponible de presión de vapor, donde menos del 50% de las referencias presentan datos experimentales. Por otro

lado, gran parte de las referencias solo entregan los parámetros del modelo de Antoine, como (Arce et al., 1995) o (Yaws, 2015), donde no se ajusta ningún otro modelo disponible, que podría representar de mejor manera el comportamiento de la presión de vapor. Esto muestra la oportunidad de entregar información experimental, en el rango 15 a 53 kPa para el bencil acetato y 15 a 105 kPa para el hexil acetato.

Estas condiciones muestran la necesidad de aportar con nueva información experimental de presión de vapor y de entregar los valores de los parámetros para distintos modelos, puesto que la información es escasa para los compuestos claves de aromas de uva.

Tabla 1.4 Literatura de entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de uva a tratar.

Datos entalpía de vaporización	Rango de T/K	Referencia
Bencil acetato		
Calculado	298.15	(NIST, 2017) de datos de (Stephenson & Malanowski, 1987)
Hexil acetato		
Experimental	274.5 - 309.1	(Krasnykh et al., 2006)
Calculado	298.15	
Calculado	318	(NIST, 2017) de datos de (Arce et al., 1995)
Calculado	298.15	(NIST, 2017) de datos de (Krasnykh et al., 2006)
Calculado	387	(NIST, 2017) de datos de (Meyer & Awe, 1980)
Calculado	319	(NIST, 2017) de datos de (Stephenson & Malanowski, 1987)

Es posible observar que solo una referencia. (Krasnykh et al., 2006), entrega información experimental sobre la entalpía de vaporización de estos compuestos. En el caso del bencil acetato, se observa que existe muy poca información al respecto, mientras que para el hexil acetato hay más referencias, sin embargo son calculadas a partir de datos o modelos de presión de vapor. Asimismo, los valores reportados son puntuales, y no muestran el comportamiento de la entalpía de vaporización con el cambio de temperatura.

Esta información representa una oportunidad para contribuir con información de entalpías de vaporización que permita observar el comportamiento en un rango de temperaturas, debido a que la información para los compuestos clave de uva es escasa.

Medición Experimental

Este capítulo define el procedimiento experimental realizado y la metodología utilizada. La sección experimental contempla la medición las distintas presiones de vapor. Estos datos son luego ajustados por los modelos de presión de vapor presentados en el Capítulo 3, y utilizados para la estimación de las entalpías de vaporización de cada compuesto.

2.1 Materiales.

Los reactivos empleados en este trabajo de tesis corresponden a etilbutirato (CAS: 105-54-4), etilhexanoato (CAS: 123-66-0), bencil acetato (CAS: 140-11-4) y hexil acetato (CAS: 142-92-7). La [Tabla 2.1](#) detalla las especificaciones de cada uno. Los compuestos no fueron purificados por ningún método adicional.

Tabla 2.1 Especificaciones de los compuestos utilizados.

Compuesto	Fuente	Pureza $kg \cdot kg^{-1}$
Etilbutirato	Sigma-Aldrich	0.99
Etilhexanoato	Sigma-Aldrich	0.99
Bencil acetato	Sigma-Aldrich	0.99
Hexil acetato	Sigma-Aldrich	0.99

2.2 Equipo experimental.

Las mediciones de presión de vapor son realizadas en un equipo de equilibrio dinámico con recirculación isobárica de fases (Labodest modelo 602D, i-Fischer Engineering GmbH, Waldbüttelbrunn, Alemania). La recirculación de ambas de fases, líquida y vapor, permite alcanzar el equilibrio en menor tiempo para medir exactamente la temperatura de ebullición en función de la presión del sistema.

El diagrama del equipo experimental utilizado, se presenta en la [Figura 2.1](#). Éste se encuentra compuesto por un recipiente de carga (13), una cámara de mezcla (3) que permite la mezcla de las fases recirculadas, un calefactor de inmersión (2), el cual provee de la energía necesaria para lograr el equilibrio líquido-vapor; un recipiente de equilibrio (1), donde se mide la temperatura del vapor, por medio de (4), el medidor Pt-100 de vapor. El sistema además, se compone de un controlador de presión (5), una bomba de vacío (6), y un sistema de enfriamiento, a través de un baño termorregulado (11), para la condensación del vapor (12).

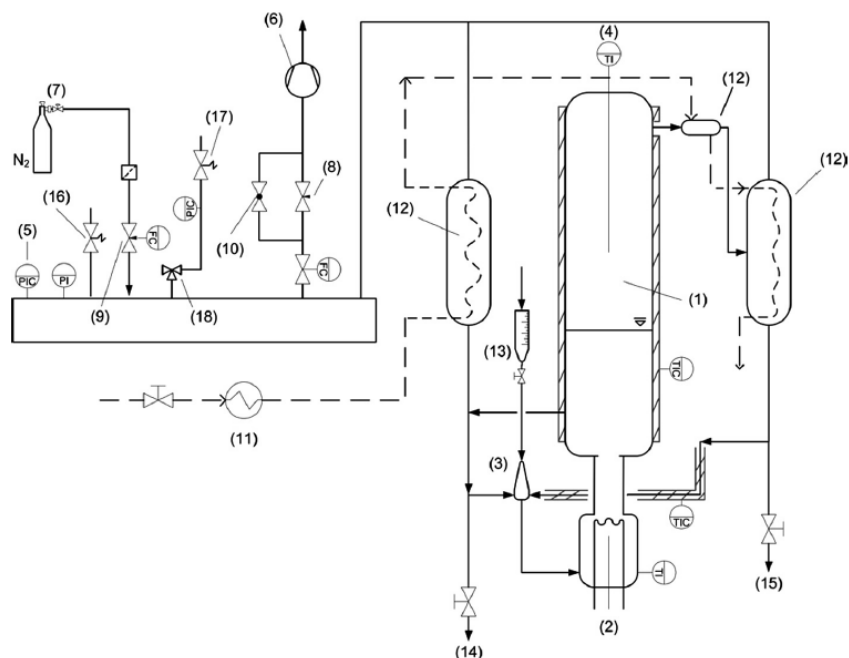


Figura 2.1 Diagrama de flujo del equipo experimental: (1), Recipiente ELV; (2), calefactor de inmersión; (3), cámara de mezcla; (4), medidor Pt-100 de temperatura de vapor; (5) controlador de presión; (6), bomba de vacío; (7), Suministro de N₂; (8), válvula de regulación de vacío; (9), válvula de regulación de presión; (10), by-pass de vacío; (11), baño termorregulado; (12), condensadores de vapor; (13), recipiente de carga; (14) y (15), muestreador de líquido y vapor; (16), válvula de alivio de sobrepresión; (17), válvula de alivio de vacío; (18), válvula de 3/2 pasos.

2.3 Diseño experimental.

El trabajo experimental contempla dos etapas para la medición de cada uno de los compuestos.

- 1) *Ambientar la celda con el compuesto de interés:* Ésta corresponde a la primera etapa, en donde se requiere ambientar cada lugar del interior del equipo para

posteriormente realizar las mediciones. Este proceso permite determinar el rango de presiones en el que se puede medir el compuesto.

- 2) *Medición del compuesto de interés*: Los compuestos de aroma de manzana y de uva son medidos en base a la misma metodología, en un rango de 15 a 105 kPa, excepto para el compuesto bencil acetato, el cual se mide en un rango de 15 a 53 kPa, debido a las restricciones de temperatura del equipo utilizado. Se destaca además, que para este trabajo de tesis, solo se miden las presiones de vapor de los compuestos etilbutirato, etilhexanoato, bencil acetato y hexil acetato.

La medición del compuesto consta de un total de 22 mediciones, excepto para el compuesto bencil acetato, el cual tiene un total de 14 mediciones. La cantidad de puntos a medir permite cubrir todo el rango propuesto para los compuestos, en donde el intervalo en presiones bajas (15 kPa a 50 kPa) es de 3.5 kPa, y para presiones sobre 50 kPa, es de 5.0 kPa. En el caso del bencil acetato, el intervalo de medición es de 3.0 kPa, excepto para el último punto (53 kPa) que presenta un intervalo de 2.0 kPa.

La medición de los compuestos se realiza en triplicado, es decir, cada *set point* de presión es medido tres veces de la siguiente forma:

1. Para una misma carga de compuesto, descrita en la sección 3.4, se realizan las 22 mediciones de presión, desde la menor a la mayor, (14 en el caso del bencil acetato).
2. Una vez realizadas las mediciones, se descarga el compuesto de la celda y se recargan 150 ml frescos. Con el compuesto fresco, se realizan nuevamente las mediciones programadas.
3. Se repite el paso anterior, para realizar una tercera ronda de mediciones.

El valor reportado, corresponde a un promedio entre las tres mediciones realizadas para cada punto, por lo que cada medición es realizada en triplicado. Las mediciones presentan desviaciones estándar de no más de 0.42% para la temperatura y 0.14% para la presión, lo que asegura la repetitividad del método.

2.4 Metodología y procedimiento experimental.

La metodología empleada es la misma para cada uno de los compuestos, para asegurar la consistencia del trabajo. La preparación del equipo consiste en cargar 150 ml de compuesto puro en el recipiente de carga, para luego llenar el calefactor de inmersión hasta 1 o 2 centímetros por sobre éste, equivalente a ingresar aproximadamente 100 ml. Se debe encender la bomba de vacío con la succión cerrada por al menos 25 minutos, tiempo en el que se debe abrir el paso del gas nitrógeno, encender la refrigeración, el agitador magnético y los paneles de los controladores.

1) Ambientar la celda: Previo a lo descrito anteriormente, el compuesto en el recipiente de carga debe ser movido dentro de éste, para poder ambientar por completo el receptáculo. Esto se logra desmontando el recipiente del conjunto de la celda.

Una vez que han transcurrido los 25 minutos, se debe abrir la succión de la bomba, para luego encender el controlador de calefacción y de presión. Se ajusta la presión más baja, 15 kPa (150 mbar en el panel), y se ajusta un 5% en el porcentaje de calefacción. Para alcanzar la presión deseada, se realiza la regulación con las válvulas de nitrógeno y de vacío, el porcentaje de calefacción debe aumentar paulatinamente. La medición de la presión de vapor se realiza una vez alcanzado el equilibrio, el cual es verificado cuando la temperatura del vapor se mantiene con una oscilación de ± 0.1 K y la presión de ± 1 mbar durante 15 a 30 minutos. Este procedimiento se repite para las condiciones de presión deseadas, en donde solo se realiza un barrido por algunos de los puntos seleccionados, sin realizar el total de mediciones.

2) Medición de un compuesto puro: El procedimiento es análogo al presentado en la etapa de ambientar la celda, excepto que no es necesario desmontar el recipiente de carga. Al igual que en el caso anterior, la medición de la presión de vapor se realiza una vez alcanzado el equilibrio, el cual es verificado cuando la temperatura del vapor se mantiene con una oscilación de $\pm 0,1$ K y la presión de ± 1 mbar durante 15 a 30 minutos. En este caso, se deben realizar mediciones en cada uno de los puntos de presión propuestos. Esto se realiza para cada uno de los replicados.

Equilibrio de Fases de Sustancias Puras

A continuación se describen los principales modelos para representar el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras. Los modelos de presión de vapor y de entalpía de vaporización en función de la temperatura, son tratados en esta sección.

3.1 Modelos de presión de vapor.

Los modelos de presión de vapor, permiten correlacionar los datos de presión y temperatura de saturación mediante una ecuación con distinto número de parámetros según sea el caso.

3.1.1 Modelo de Antoine.

Corresponde a una modificación a la ecuación propuesta por Clapeyron. Este modelo es ampliamente usado, en un rango de temperaturas limitado (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 1988). El modelo propuesto es el siguiente:

$$\ln p_{vp} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.1)$$

Donde p_{vp} , es la presión de vapor, T es la temperatura en Kelvin. Los valores de las constantes A, B y C, son obtenidos por medio de regresiones de valores experimentales, para cada compuesto al que se ajuste el modelo.

El modelo de Antoine es aplicable a un rango acotado de temperatura, y corresponde en la mayoría de los casos a intervalos de presiones entre 0.01 y 2 bar. Este modelo debe ser usado solo dentro de los límites de temperaturas, pues la extrapolación lleva a resultados sin sentido (Poling et al., 1988). Se debe considerar también, que los parámetros deben ser usados como un conjunto, sin alternar entre distintas tabulaciones.

Aplicaciones de este modelo se presentan en (Meneses et al., 2014) para compuestos presentes en el aroma de manzana, los cuales muestran en la [Tabla 3.1](#) el error de ajuste de los parámetros, correspondiente a la raíz de la desviación cuadrática media (*rmsd*), según la ecuación (3.2), el cual es menor al 1% para todos los casos.

Tabla 3.1 Ejemplos de aplicación del modelo de Antoine.

Compuesto	$10^2 \cdot rmsd (\%)$
Etil-2-metilbutirato	0.29
Hexanal	0.58
(E)-2-hexenal	0.89

Fuente: (Meneses et al., 2014)

$$rmsd = \left(\frac{1}{N} \sum_i^N \left(\frac{p_{vp} - p_{calc}}{p_{vp}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

3.1.2 Modelo de Antoine Extendido.

Este modelo considera un mayor número de parámetros que el modelo clásico de Antoine. Éste no permite extrapolar fuera de los límites de temperatura usados en el ajuste de los parámetros (Poling et al., 1988). El modelo recomendado por Aspen Technology Inc. corresponde al siguiente:

$$\ln p_{vp} = A + \frac{B}{T + C} + D \cdot T + E \cdot \ln T + F \cdot T^G \quad (3.3)$$

En donde la temperatura, es menor o igual a 1000 Kelvin (Aspen Technology Inc, 2012). Las constantes A, B, C, D, E, F y G, se determinan a partir de información experimental. A bajas temperaturas, los tres últimos términos de la ecuación no se utilizan, obteniendo el modelo clásico de Antoine (Poling et al., 1988).

Usos de este modelo pueden ser hallados en (Yang, Wang, Wang, Zhu, & Chen, 2013), en donde se determinan los parámetros para hidrocarburos a partir de la base de datos presentada por Aspen Plus.

3.1.3 Modelo de Wagner “3, 6”.

Wagner desarrolla un modelo en base a datos experimentales de argón y nitrógeno. El modelo original incluía una gran cantidad de coeficientes, sin embargo, por medio de criterios estadísticos se seleccionan algunos de los parámetros, obteniendo el siguiente modelo (Poling et al., 1988):

$$\ln p_{vpr} = \frac{a \cdot \tau + b \cdot \tau^{1.5} + c \cdot \tau^3 + d \cdot \tau^6}{T_r} \quad (3.4)$$

Donde p_{vpr} es la presión de vapor reducida, expresada como $p_{vpr} = p_{vp}/P_c$, donde P_c es la presión crítica; T_r es la temperatura reducida, definida como $T_r = T/T_c$, donde T_c es la temperatura crítica y τ es un parámetro adimensional definido como $\tau = 1 - T_r$.

El modelo se determina en base a las siguientes condiciones (Wagner, 1973):

1. Adecuada correlación de los datos experimentales de presión de vapor, para todo el rango de temperatura.
2. Mínima cantidad de coeficientes, para permitir que el modelo extrapole la información.
3. Reproducción satisfactoria de las derivadas, tanto para α_{Wagner} como para $(d\alpha_{Wagner}/dT)$.

Donde α_{Wagner} se define como (Wagner, 1973):

$$\alpha_{Wagner} = \frac{T}{p_{vp}} \cdot \left(\frac{dp_{vp}}{dT} \right) \quad (3.5)$$

Este parámetro se determina de forma gráfica, por medio de interpolación de los datos experimentales. Presenta un mínimo cerca de la temperatura crítica (aproximadamente a 2.5 K de la temperatura crítica T_c) y su derivada en T_c tiende a infinito (Wagner, 1973).

En (Meneses et al., 2014) se presenta el ajuste de este modelo para el hexanal y su correspondiente error. Además en (Gárate, Bejarano, & de la Fuente, 2016), se presentan los coeficientes de este modelo para el metil-nonafluorobutil-eter.

Tabla 3.2 Ejemplos de aplicación del modelo de Wagner "3, 6".

Compuesto	$10^2 \cdot rmsd (\%)$
Hexanal	0.38
Metil-nonafluorobutil-eter	0.6

3.1.4 Modelo de Wagner "2.5, 5".

Este modelo corresponde a una segunda versión de la ecuación (3.4), en donde el ajuste de los coeficientes permite obtener exponentes distintos al del modelo original. Éste es usado preferencialmente por sobre el anterior (Poling et al., 1988).

$$\ln p_{vpr} = \frac{a \cdot \tau + b \cdot \tau^{1.5} + c \cdot \tau^{2.5} + d \cdot \tau^5}{T_r} \quad (3.6)$$

Este modelo es estudiado por (Ambrose, 1986), en donde se reporta que el ajuste de los exponentes a 2.5 y 5, genera menores errores respecto a los valores medidos. Estas diferencias no son reportadas en (Wagner, 1973), debido a que la precisión de los datos utilizados es alta, por lo que ambos modelos reportan errores similares. Sin embargo, si el modelo se ajusta con datos de menor precisión, se ha visto que la versión "2.5, 5" entrega mejores resultados (Ambrose, 1986). De los sets de datos estudiados, ninguno reporta que la versión "3, 6" presente mejores resultados que "2.5, 5".

El estudio realizado por (Meneses et al., 2014), reporta los coeficientes de este modelo para los compuestos etil-2-metilbutirato y (E)-2-hexenal, junto con sus respectivos errores de ajuste.

Tabla 3.3 Ejemplo de aplicación del modelo de Wagner "2.5, 5".

Compuesto	$10^2 \cdot rmsd (\%)$
Etil-2-metilbutirato	0.27
(E)-2-hexenal	0.36

Fuente: (Meneses et al., 2014)

3.2 Entalpía de vaporización.

La entalpía de vaporización se define como la diferencia entre la entalpía de vapor saturado y la entalpía de líquido saturado, a la misma temperatura. También se le denomina calor latente de vaporización (Poling et al., 1988). Para determinar el valor de la entalpía, se pueden realizar mediciones experimentales, mediante el uso de un calorímetro como es el caso de los datos reportados por (Nilsson & Wadsö, 1986), o utilizar modelos teóricos como el de Clausius-Clapeyron, presentado por autores como (Verevkin & Heintz, 1999). El más utilizado es presentado a continuación.

3.2.1 Ecuación de Clapeyron.

Utilizando el criterio de equilibrio para líquido-vapor, la igualdad de potenciales químicos puede transformarse en una expresión que relaciona propiedades volumétricas con entalpías de vaporización, ΔH_v , derivando la ecuación de Clapeyron (Poling et al., 1988):

$$\frac{d \ln p_{vp}}{d 1/T} = - \frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (3.7)$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales y ΔZ_v corresponde a la diferencia entre el factor de compresibilidad de vapor y líquido saturado. $\Delta Z_v = Z^V - Z^L$.

El modelo de Clapeyron puede ser utilizado, para calcular entalpías de vaporización. Para ello, la ecuación (3.7) se reescribe definiendo un grupo adimensional ψ (Poling et al., 1988):

$$\psi \equiv \frac{\Delta H_v}{R T_c \Delta Z_v} = \frac{-d \ln p_{vpr}}{d (1/T_r)} \quad (3.8)$$

Utilizando los modelos de presión de vapor, es posible calcular el grupo adimensional como:

$$\psi = \frac{-d \ln p_{vpr}}{d (1/T_r)} \quad (3.9)$$

Por lo tanto, dependiendo del modelo de presión de vapor utilizado, la expresión de ψ cambiará. A continuación se muestra la expresión obtenida para cada modelo presentado anteriormente:

Tabla 3.4 Expresión de ψ para cada modelo de presión de vapor.

Modelo presión de vapor	Expresión de ψ	N°
Antoine	$\frac{B}{T_c} \left(\frac{T_r}{T_r + (C/T_c)} \right)^2$	(3.10)
Antoine Extendido	$-\left(\frac{-D \cdot T_c + (1/T_r) \cdot (-E - F \cdot G \cdot T_c^G \cdot T_r^G + \frac{B \cdot T_c}{T_r \cdot (T_c + C/T_r)^2})}{(1/T_r)^2} \right)$	(3.11)
Wagner "3, 6"	$-a + b\tau^{0.5} (0.5\tau - 1.5) + c\tau^2 (2\tau - 3) + d\tau^5 (5\tau - 6)$	(3.12)
Wagner "2.5, 5"	$-a + b\tau^{0.5} (0.5\tau - 1.5) + c\tau^{1.5} (1.5\tau - 2.5) + d\tau^4 (4\tau - 5)$	(3.13)

El comportamiento de la curva de ψ , en función de la temperatura reducida, presenta un mínimo, por lo que su tendencia se define de la siguiente manera:

$$\frac{d\psi}{dT_r} = \frac{1}{T_r^2} \frac{d^2 \ln p_{vpr}}{d(1/T_r)^2} \quad (3.14)$$

A bajos valores de temperatura reducida, si el valor de $d\psi/dT_r$ es negativo, entonces $(d^2 \ln p_{vpr})/d(1/T_r)^2$ también lo será. Asimismo, para valores altos de temperatura reducida, el signo se invierte. Esto implica, que cuando $d\psi/dT_r$ es igual a cero, la curva de presión de vapor, $(\ln p_{vp})$ vs $(1/T)$ presenta un punto de inflexión (Poling et al., 1988). Lo anterior se verifica para compuestos como el benceno y el propano, los cuales muestran el comportamiento descrito y la tendencia esperada de la entalpía de vaporización, la cual disminuye con la temperatura.

En la [Figura 3.1a](#), se presenta el comportamiento de ψ de benceno, la cual presenta un mínimo en 0.84 en temperatura reducida, lo que implica un punto de inflexión en la curva de presión de vapor, de la [Figura 3.1b](#), en el valor 0.00210 del inverso de la temperatura. Este cambio de pendiente no es observable a simple vista, dado que es muy ligero respecto a la tendencia general de la curva.

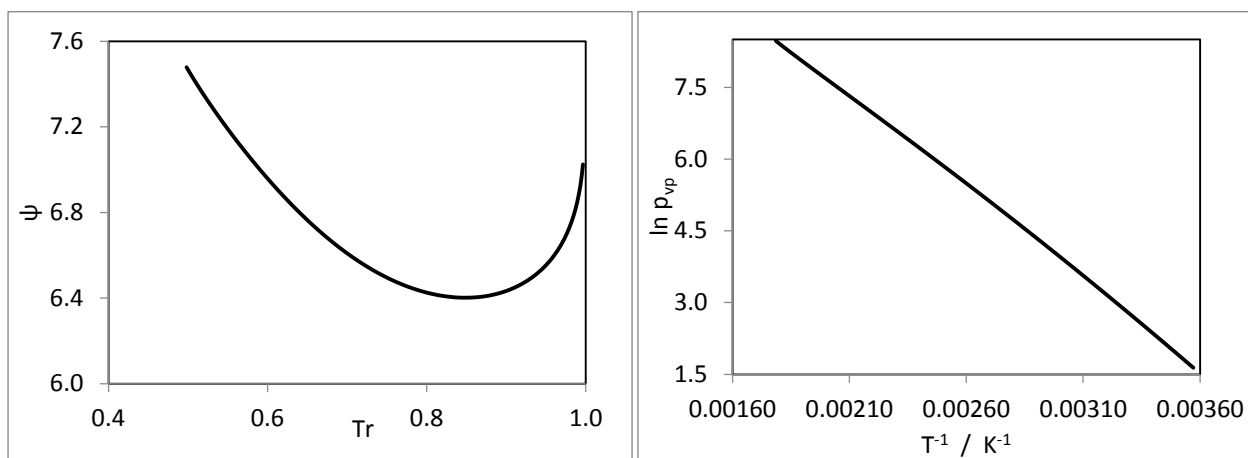


Figura 3.1 a) (A la izquierda) Comportamiento de ψ para benceno. b) (A la derecha) Curva de presión de vapor para representar el punto de inflexión.

El mismo análisis se puede realizar para el propano, el cual presenta un mínimo para ψ en 0.81 de temperatura reducida, en la [Figura 3.2a](#), lo que implica un punto de inflexión en la curva de presión de vapor, de la [Figura 3.2b](#), en el valor 0.00333 del inverso de la temperatura. Este cambio de pendiente no es observable a simple vista, al igual que en el caso anterior.

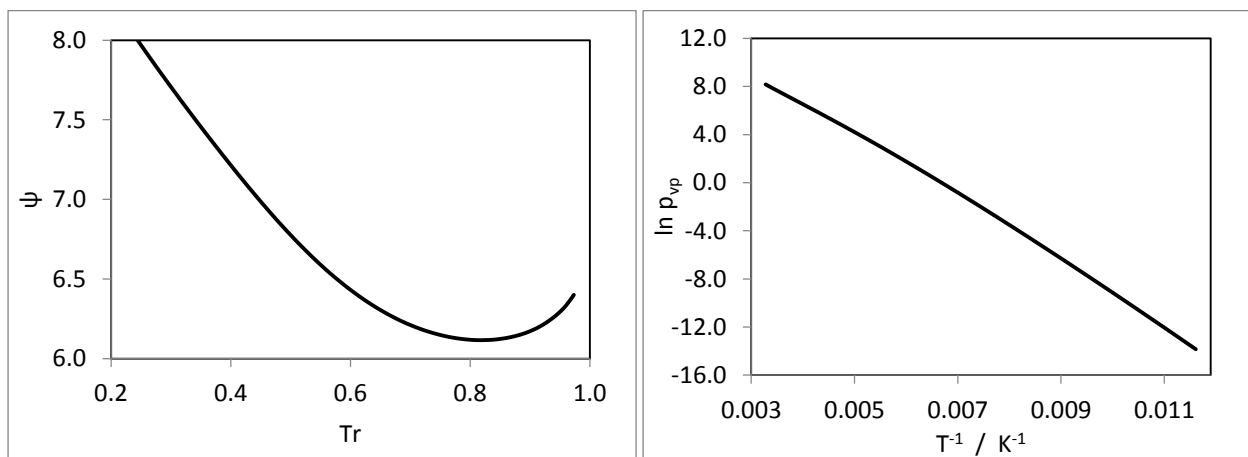


Figura 3.2 a) (A la izquierda) Comportamiento de ψ para propano. b) (A la derecha) Curva de presión de vapor para representar el punto de inflexión.

Lo anterior representa de manera apropiada la entalpía de vaporización, la cual disminuye a medida que se incrementa la temperatura. En la [Figura 3.3a](#) se observa el comportamiento para benceno y en la [Figura 3.3b](#) para propano. En ambos casos se observa la tendencia a disminuir hasta llegar a cerca de cero en la temperatura crítica.

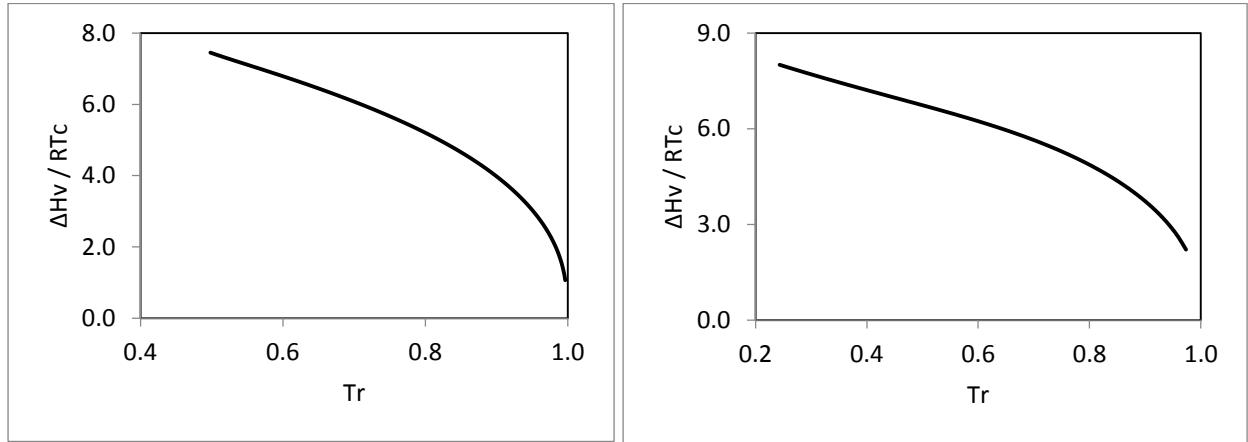


Figura 3.3 a) (A la izquierda) Entalpía de vaporización del benceno. b) (A la derecha) Entalpía de vaporización del propano.

La estimación de la entalpía de vaporización, además de requerir información numérica de ψ , la cual puede ser calculada en base a cualquiera de los modelos de presión de vapor, requiere del factor de compresibilidad de vapor y líquido saturado, para determinar ΔZ_v , que corresponde a la diferencia entre ambos. La precisión de ΔZ_v afecta de manera directa a la estimación de la entalpía de vaporización (Poling et al., 1988).

3.3 Factor de compresibilidad.

Es una definición, la cual es dependiente de la presión, P , y temperatura, T o del volumen, $\tilde{V}$ y la temperatura (Poling et al., 1988).

$$Z = \frac{P \tilde{V}}{R T} \quad (3.15)$$

La temperatura y presión son variables simples de medir, por lo que éstas suelen ser utilizadas como el modelo más simple para determinar el factor de compresibilidad Z (Poling et al., 1988).

En condiciones ideales, el Z^{GI} es igual a 1, mientras que para el líquido es del orden de 10^{-3} , por lo que es despreciable frente al factor de compresibilidad de vapor al calcular la diferencia ΔZ_v . En condiciones de gases reales, el factor de compresibilidad del vapor

saturado es frecuentemente menor que 1, excepto a altas temperaturas y presiones, y el de líquido saturado es mayor que cero, pero es pequeño (Poling et al., 1988).

3.3.1 Ecuaciones de Estado.

Una Ecuación de Estado (EdE) es una relación algebraica entre presión, volumen y temperatura. Esta relación permite describir el comportamiento volumétrico de las especies puras, en fase vapor y líquida, según corresponda. Estas ecuaciones entregan información fundamental para el diseño de procesos de separación, como presión de vapor, densidad de fases, propiedades críticas, factores de compresibilidad, entre otras (Poling et al., 1988).

3.3.1.1 Ecuación de Estado Virial.

Esta ecuación es un polinomio dependiente de la presión, P , o del inverso del volumen, cuyos coeficientes solo depende de la temperatura, T (Poling et al., 1988).

$$Z = 1 + B \left(\frac{P}{RT} \right) + (C - B^2) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (3.16)$$

Donde B y C corresponden al segundo y tercer coeficiente virial. El coeficiente B es negativo, excepto a altas temperaturas, mientras que C y coeficientes más altos, son positivos, excepto a bajas valores de T , donde son despreciables. El parámetro B se asocia a las interacciones entre un par de moléculas, mientras que C a la interacción de un trío de moléculas, así de forma sucesiva con cada parámetro (Smith, Van Ness, & Abbott, 1997). El uso solo del segundo coeficiente virial genera la aproximación por una línea recta del comportamiento de Z , lo cual a bajas presiones, representa de forma adecuada la tendencia del factor de compresibilidad.

La estimación del segundo coeficiente virial, puede ser descrita de la siguiente forma:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + a f^{(2)} + b f^{(3)} \quad (3.17)$$

Los coeficientes son parámetros de fuerzas intermoleculares, y las funciones $f^{(i)}$ son sets de funciones universales de la temperatura reducida (T_r). $f^{(0)}$ es para sustancias simples, con a_0 igual a uno; $f^{(1)}$ corrige la no esfericidad de las moléculas y la globularidad de las sustancias normales, con a_1 igual al factor acéntrico, ω ; $f^{(2)}$ representa la polaridad de las sustancias, con

a_2 en función del momento dipolar, μ ; $f^{(3)}$ representa la asociación entre moléculas, con a_3 como un parámetro empírico (Poling et al., 1988). El cálculo de las funciones se realiza por medio de la correlación propuesta por Tsonopoulos (Tsonopoulos, 1974), debido a que es una de las más ampliamente utilizadas y confiable (Poling et al., 1988). La definición de cada coeficiente y función, se presenta en el [Box 3.1](#).

Box 3.1 Funciones y coeficientes de la Ecuación de Estado Virial.

Funciones universales de temperatura reducida	$f^{(0)} = 0.1445 - 0.330/T_r - 0.1385/T_r^2 - 0.0121/T_r^3 - 0.000607/T_r^8$	(3.18)
	$f^{(1)} = 0.0637 + 0.331/T_r^2 - 0.423/T_r^3 - 0.008/T_r^8$	(3.19)
	$f^{(2)} = 1/T_r^6$	(3.20)
	$f^{(3)} = -1/T_r^8$	(3.21)
Coeficientes	$a = -2.14 \cdot 10^{-4} \mu_r - 4.308 \cdot 10^{-21} (\mu_r)^8$	(3.22)
	$b = 0$	(3.23)
Momento dipolar reducido	$\mu_r = 10^5 \mu^2 P_c / T_c^2$	(3.24)

3.3.1.2 Ecuación cúbica de Estado de Peng-Robinson.

Las ecuaciones cúbicas de estado permiten encontrar las propiedades de los compuestos de manera analítica. Estas ecuaciones permiten describir la fase líquida y vapor de manera simultánea, y requieren ser expresadas en términos del volumen.

J. D van der Waals postuló en 1873 que se deben considerar dos aspectos fundamentales para una mejor representación del comportamiento de la materia: un volumen efectivo donde la molécula existe y las interacciones que pueda presentar. Bajo este postulado, se definieron el “Co-Volumen” (b), como el volumen propio de la molécula, y el “Parámetro Energético” (a), que representa las fuerzas atractivas de van der Waals, que acercan las moléculas entre sí y reducen la presión. Diversas modificaciones se han realizado a la Ecuación de Estado (EdE) de van der Waals, desarrollándose Ecuaciones de Estado como la planteada por Soave, como modificación a Redlich-Kwong (Soave, 1972), o la más ampliamente utilizada ecuación de Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976), son algunas de los modelos desarrollados que permiten representar el comportamiento de los compuestos en el equilibrio.

La EdE de Peng-Robinson es presentada en la ecuación (3.25) (Peng & Robinson, 1976).

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}(\tilde{V} + b) + b(\tilde{V} + b)} \quad (3.25)$$

Donde $\tilde{V}$ es el volumen molar, a es el parámetro energético y b es el co-volumen.

Esta ecuación puede ser reescrita para determinar el factor de compresibilidad, resultando una ecuación cúbica en Z . Ésta es descrita en el [Box 3.2](#) junto con los parámetros definidos por Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976).

La ecuación de Peng-Robinson realiza modificaciones a la propuesta por Redlich-Kwong (Redlich & Kwong, 1949), respecto al término atractivo con el volumen. Además, conserva la estructura del término repulsivo y la dependencia del parámetro atractivo con la temperatura y el factor acéntrico, propuesto por Soave (Soave, 1972).

Box 3.2 Ecuación cúbica de Estado para Peng-Robinson.

Ecuación cúbica de Peng-Robinson	$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}(\tilde{V} + b) + b(\tilde{V} + b)}$	(3.26)
Ecuación cúbica en Z	$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$	(3.27)
Parámetros para Peng-Robinson	$A = \frac{aP}{R^2T^2}$	(3.28)
	$B = \frac{bP}{RT}$	(3.29)
	$a = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)$	(3.30)
	$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c}$	(3.31)
	$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$	(3.32)
	$\alpha^{1/2} = 1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})$	(3.33)
	$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$	(3.34)

3.3.2 Correlación empírica de volumen de líquido saturado.

Existen distintas correlaciones que estiman la densidad de líquido saturado, que permiten calcular el factor de compresibilidad, Z^L . La precisión de cada modelo depende de qué familia de compuestos se esté tratando. En este estudio, al trabajar con ésteres y aldehídos, se utiliza el modelo SNM0, descrito en (Mchaweh, Alsaygh, Nasrifar, & Moshfeghian, 2004).

Según el estudio realizado por (Mulero, Cachadiña, & Parra, 2006a), el modelo SNM0 presenta los menores errores, establecidos como la desviación porcentual absoluta media (MAPD por su sigla en inglés: *Mean Absolute Percentage Deviations*). Para la familia de

compuestos de propionatos y butiratos, presenta un error de 2.0, para los ésteres alifáticos de 2.2, para otros ésteres alifáticos saturados, el modelo de SNM0 es el de menor error, con un 4.8. Para la familia de aldehídos, el modelo de SNM0 presenta un error de 2.5 (Mulero, Cachadiña, & Parra, 2006b).

A pesar de que el estudio de (Mulero et al., 2006a) presenta otros modelos con bajos valores de MAPD, el modelo SNM0 es el de menor valor para todas las familias de compuestos de interés, por lo que corresponde a la mejor alternativa.

3.3.2.1 Modelo SNM0.

El modelo expuesto en (Mchaweh et al., 2004), presenta la ventaja de ser independiente de parámetros ajustables a partir de información experimental, lo que permite ampliar su uso sin la necesidad de contar con datos de un compuesto en particular. Esta correlación surge como modificación de modelos similares planteados por otros autores, con la diferencia de que reemplaza el parámetro dependiente de la temperatura reducida por el parámetro propuesto por Soave (Soave, 1972), α_{SRK} .

El modelo general simplificado, basado en la densidad crítica ρ_c y los parámetros particulares de los cuales depende, se presentan en el [Box 3.3](#) (Mchaweh et al., 2004).

Este modelo ha sido corroborado comparándolo con 76 compuestos, correspondientes a 2379 datos experimentales, con desviación porcentual absoluta promedio (AAPD por sus siglas en inglés: *Average Absolute Percent Deviation*) de 2.01% para compuestos puros. En el caso donde se utiliza para mezclas, el error es de 1.57% (Mchaweh et al., 2004).

Box 3.3 Modelo de densidad de líquido saturado.

Densidad de líquido saturado ρ_s	$\rho_s = \rho_c \cdot \rho_0$	(3.35)
Parámetros del modelo	$\rho_0 = 1 + 1.169\tau_{SNM0}^{1/3} + 1.818\tau_{SNM0}^{2/3} - 2.658\tau_{SNM0}^{3/3} + 2.161\tau_{SNM0}^{4/3}$	(3.36)
	$\tau_{SNM0} = 1 - \frac{T_r}{\alpha_{SRK}}$	(3.37)
	$\alpha_{SRK} = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$	(3.38)
	$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$	(3.39)

3.4 Estimación de Incertidumbres.

El error estimado para las entalpías de vaporización, es representado como la incertidumbre combinada, u_{comb} , la cual considera la propagación de errores debido a los cálculos realizados a partir de las mediciones iniciales (Chirico, Frenkel, Diky, Marsh, & Wilhoit, 2003). Esta metodología contempla los errores heredados por los instrumentos de medición, respecto a la temperatura y la presión. Para una función f de n variables x_i , el error propagado Δf corresponde a la suma de la variación de la función respecto a cada una de las variables, multiplicado por el error de dicha variable independiente (dx_i), según lo mostrado por la ecuación (3.41).

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.40)$$

$$u_{comb}(f) = \Delta f = \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \cdot dx_i \right) \quad (3.41)$$

En el caso de los instrumentos de medición, el error de la variable independiente corresponde a la resolución informada por el proveedor. La [Tabla 3.5](#) presenta los valores para cada instrumento.

Tabla 3.5 Resolución de instrumentos de medición

Variable	Instrumento	Resolución
Temperatura de vapor	Sensor PT-100	0.1 K
Presión de vapor	Sensor de presión	0.01 kPa

El nivel de confianza de los resultados se expresa mediante la incertidumbre combinada expandida, U_{comb} , en base a un factor de cobertura, k_L , donde se asume una distribución normal (Chirico et al., 2003). Las ecuaciones (3.42) y (3.43) muestran lo anterior.

$$f_{\%IC} = f \pm U_{comb}(f) \quad (3.42)$$

$$U_{comb}(f) = k_L \cdot u_{comb}(f) \quad (3.43)$$

Las incertidumbres asociadas a las mediciones experimentales, se definen en base a la incertidumbre estándar, u_x . Para representar el nivel de confianza, se utiliza la incertidumbre expandida, U_x , la cual depende de un factor de cobertura, k_x , análogo al descrito anteriormente. En (Chirico et al., 2003) se recomienda el uso de un factor de cobertura, para ambos casos, de valor 2, dado que entrega un nivel de confianza del 95.45%, por lo que es el

valor seleccionado para este estudio. La [Tabla 3.6](#) muestra las incertidumbres estándar para la temperatura y presión. Además, incluye las incertidumbres combinadas la entalpía de vaporización.

Para la entalpía de vaporización, la incertidumbre combinada se calcula según la ecuación (3.44), dado que depende de dos variables, temperatura y presión.

$$u_{comb}(\Delta H_v) = \sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\partial \Delta H_v}{\partial x_i} \right| \cdot dx_i \right) = \left| \frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right| \cdot dT + \left| \frac{\partial \Delta H_v}{\partial P} \right| \cdot dP \quad (3.44)$$

Tabla 3.6 Incertidumbre de cada variable y parámetro.

<i>Propiedad/ Variable</i>	<i>Tipo de incertidumbre</i>	<i>Incertidumbre</i>	<i>k_L</i>	<i>Nivel de confianza</i>
Presión de vapor				
Temperatura	Estándar	$u_T = 0.1\text{ K}$	2	95.45%
Presión	Estándar	$u_P = 0.01\text{ kPa}$		
Entalpía de vaporización				
Entalpía de vaporización	Combinada	$\frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} = R \cdot T_c \left(\psi \cdot \frac{\partial \Delta Z_v}{\partial T} + \Delta Z_v \cdot \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)$	2	95.45%
		$\frac{\partial \Delta H_v}{\partial P} = R \cdot T_c \left(\psi \cdot \frac{\partial \Delta Z_v}{\partial P} + \Delta Z_v \cdot \frac{\partial \psi}{\partial P} \right)$		

Las expresiones de las derivadas de ψ y de ΔZ , se muestran en el Anexo I.

Resultados y Discusión

Se realizaron mediciones de presión de vapor, en un rango de 15 a 105 kPa para todos los compuestos, excepto para el bencil acetato, el cual fue medido entre 15 y 53 kPa. Los datos han sido correlacionados a través de los modelos de presión de vapor de Antoine, Antoine Extendido, Wagner “3, 6” y Wagner “2.5, 5”. Se presenta en cada caso el error de ajuste de los parámetros, junto con la comparación con la literatura para cada uno de los compuestos.

El modelo de presión de vapor de mejor ajuste para cada compuesto, definido por el menor *rmsd* (siglas en inglés para la raíz media del error cuadrático), es utilizado para la estimación de las entalpías de vaporización, para el rango en donde se realizan las mediciones. A través del modelo de Clapeyron se realizan las estimaciones de entalpía de vaporización, considerando las diferentes metodologías de cálculo del factor de compresibilidad, descritas en el Capítulo 3.

4.1 Propiedades de compuestos puros.

Tanto para el ajuste de los modelos de presión de vapor, como para la estimación de la entalpía de vaporización, se requiere de las propiedades de los compuestos de interés, tales como, la temperatura normal de ebullición (T_n), la temperatura crítica (T_c), la presión crítica (P_c), el factor acéntrico (ω) y el momento dipolar (μ) en debye (D). La [Tabla 4.1](#) detalla las propiedades de todos los compuestos analizados en este estudio.

Tabla 4.1 Propiedades de los compuestos utilizados.

Compuesto	T_n / K	T_c / K	P_c / kPa	ω	μ / D
Etilbutirato	394.0 ^a	568.8 ^a	3064.0 ^a	0.4278 ^c	2.03436 ^e
Etilhexanoato	440.06 ^a	615.2 ^a	2548.2 ^b	0.5142 ^c	1.99344 ^e
Etil-2-metilbutirato	406.2 ^a	578.11 ^b	2838.0 ^b	0.4666 ^c	2.13421 ^e
Hexanal	404.2 ^a	592.80 ^a	3460.0 ^a	0.3778 ^c	3.32281 ^e
(E)-2-hexenal	419.65 ^d	615.15 ^b	3594.0 ^b	0.4197 ^c	4.32090 ^e
Bencil acetato	487.15 ^a	698.90 ^b	3280.3 ^b	0.4878 ^c	2.15599 ^e
Hexil acetato	443.0 ^a	615.58 ^b	2548.2 ^b	0.5491 ^c	2.33239 ^e

^a NIST Chemistry WebBook (NIST, 2017).

^b Dato calculado usando el método de Joback (Joback & Reid, 1987).

^c Calculado usando el método de Lee-Kesler (Lee & Kesler, 1975).

^d Dato obtenido desde CRC (Weast & Astle, 1992).

^e Calculado con el uso del software ORCA (Neese, 2012).

4.2 Presión de vapor.

Se muestran los resultados de las mediciones de presión de vapor, las cuales se reportan en un rango entre 15 y 105 kPa para todos los compuestos, con excepción del bencil acetato, el cual fue medido entre 15 y 53 kPa.

4.2.1 Incertidumbre de la medición experimental.

Como se menciona en el Capítulo 3, la incertidumbre asociada a la información experimental, viene dada por la incertidumbre expandida, la cual es igual tanto para las mediciones de aromas de uva como para las de aromas de manzana, dado que depende de la resolución de los instrumentos utilizados. La [Tabla 4.2](#) muestra la incertidumbre expandida para cada variable.

Tabla 4.2 Incertidumbres expandidas de la medición experimental

Variable	u_x	k_x	U_x
Temperatura	$u_T = 0.1\ K$	2	$U_T = 0.2\ K$
Presión	$u_P = 0.01\ kPa$	2	$U_P = 0.02\ kPa$

Estas incertidumbres deben ser consideradas en el valor reportado de presión de vapor.

4.2.2 Aromas de manzana.

En la [Tabla 4.3](#) se presentan las mediciones de presión de vapor para los compuestos etilbutirato y etilhexanoato, junto con las desviaciones porcentuales respecto a la ecuación de Wagner “2.5, 5” (3.6) y Wagner “3, 6” (3.4), respectivamente, las cuales en todos los casos son menores a 1.61%, lo que representa una buena estimación.

El ajuste de parámetros se realizó para los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner “3, 6” y Wagner “2.5, 5”, para cada uno de los compuestos. La [Tabla 4.4](#) muestra los coeficientes obtenidos para cada modelo, junto con la raíz media del error cuadrático (*rmsd*).

Tabla 4.3 Mediciones de presión de vapor y valores de desviación porcentual respecto a las ecuaciones (3.5) y (3.3) para etilbutirato y etilhexanoato.

p / kPa	Etilbutirato		Etilhexanoato	
	T / K	$10^2(p_{vp} - p_{calc})/p_{vp}$	T / K	$10^2(p_{vp} - p_{calc})/p_{vp}$
15.0	340.1	-0.15	378.4	-0.24
18.5	345.0	0.37	384.1	-0.12
22.0	349.2	0.08	389.1	-0.56
25.5	353.0	-0.28	393.0	1.04
29.0	356.4	-0.62	396.7	1.61
32.5	359.1	0.45	400.5	0.70
36.0	361.8	0.50	404.1	-0.62
39.5	364.5	0.00	407.3	-1.22
43.0	366.9	-0.16	410.0	-1.14
46.5	369.1	-0.20	412.5	-0.90
50.0	371.2	-0.01	414.9	-0.65
55.0	373.9	0.13	417.8	0.06
60.0	376.6	-0.15	420.6	0.60
65.0	379.1	-0.27	423.4	0.55
70.0	381.4	-0.09	425.9	0.65
75.0	383.6	0.04	428.4	0.47
80.0	385.7	0.05	430.7	0.37
85.0	387.7	-0.02	432.8	0.30
90.0	389.5	0.27	434.9	0.20
95.0	391.3	0.52	436.8	0.28
100.0	393.3	0.02	438.8	-0.16
105.0	395.15	-0.46	440.9	-1.11

p_{calc} corresponde a la presión calculada a partir del modelo de Wagner “2.5, 5” y Wagner “3, 6” para etilbutirato y etilhexanoato respectivamente.

Los parámetros de los modelos fueron ajustados por medio del método de mínimos cuadrados no lineales, mediante el uso de la herramienta de MATLAB, *Curve Fitting Toolbox™* (The MathWorks Inc., 2016). Esta herramienta, permite ajustar los coeficientes y obtener el *rmsd*, usando el algoritmo descrito en (The MathWorks Inc., 2018).

Los parámetros de los modelos de mejor ajuste, fueron refinados con una mayor cantidad de cifras a las entregadas por el *Curve Fitting Toolbox™* de MATLAB, dado que las desviaciones son altamente sensible a precisión de los parámetros. Una baja precisión en los parámetros influye directamente en el promedio de las desviaciones, generando que su distribución no se encuentre centrada en cero.

Este ajuste se realizó por medio de la minimización de la función objetivo presentada en la ecuación (3.2). Los parámetros presentados en la [Tabla 4.4](#), consideran este nuevo ajuste.

El modelo con el ajuste de menor *rmsd* es elegido como el que mejor representa las mediciones experimentales, por lo que es respecto a este modelo que se calcularon las desviaciones porcentuales. La [Figura 4.1](#) muestra los datos experimentales y la curva con el modelo de mejor ajuste.

Tabla 4.4 Parámetros estimados y rmsd de los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner "3, 6" y Wagner "2.5, 5", para etilbutirato y etilhexanoato.

Compuesto	Parámetros							$10^2 \cdot rmsd$
Antoine								
	A	B	C					
Etilbutirato	12.74	2281	-112.8					
Etilhexanoato	16.65	5370	7.05					
Antoine Extendido								
	A	B	C	D	E	F	G	
Etilbutirato	-193.8	-3.686	6.236	-0.06713	37.64	-7.159	-2.27	0.37
Etilhexanoato	-133.2	-3.354	-2.975	-0.02956	24.78	-1.165	-10.64	0.94
Wagner "3, 6"								
	a	b	c	d				
Etilbutirato	-19.96	30.75	-54.04	121.1				
Etilhexanoato	5.29	-33.58	61.22	-205.66				
Wagner "2.5, 5"								
	a	b	c	d				
Etilbutirato	-24.87	49.37	-63.24	67.95				
Etilhexanoato	12.32	-59.37	79.9	-126.5				

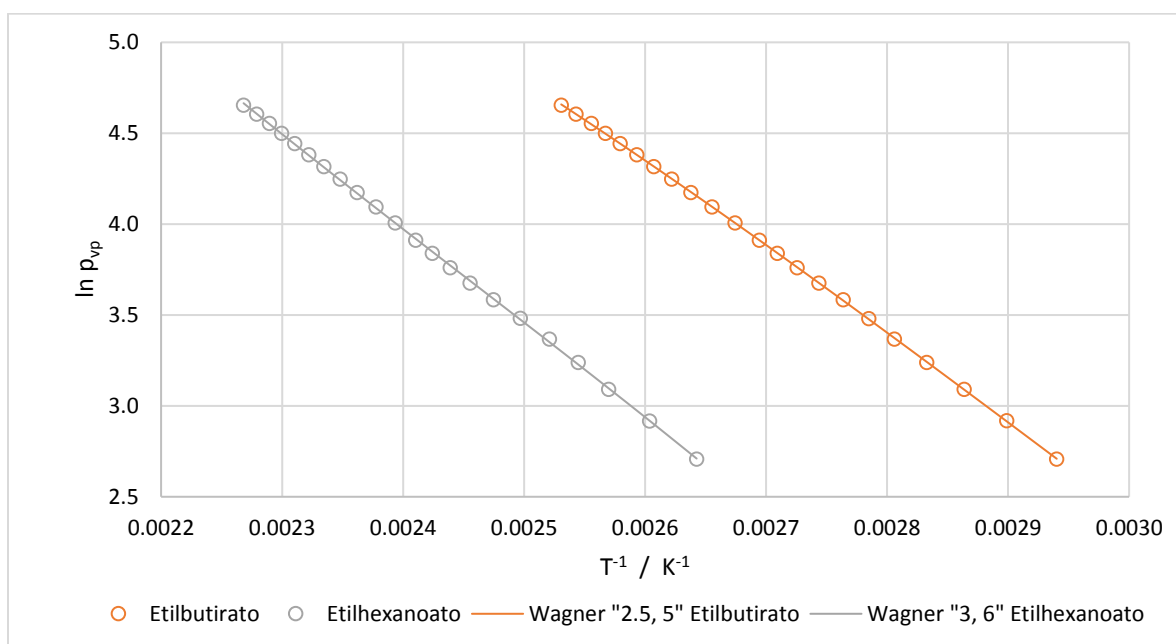


Figura 4.1 Mediciones experimentales y modelo de mejor ajuste para etilbutirato y etilhexanoato.

Para representar las desviaciones porcentuales, se realizó el cálculo de la diferencia entre el valor medido y el valor estimado, las cuales se presentan en la [Figura 4.2](#) y [Figura 4.3](#), para el etilbutirato y etilhexanoato, respectivamente.

Los residuos o desviaciones porcentuales presentados, muestran que el ajuste de los modelos de Wagner “2.5, 5” y Wagner “3, 6” para etilbutirato y etilhexanoato respectivamente son apropiados, donde las desviaciones se encuentran aleatoriamente distribuidas en torno a cero. Esta distribución, sumado al bajo valor de *rmsd* presentado, permite concluir que los modelos utilizados representan un buen ajuste de las mediciones experimentales.

En la [Figura 4.2](#) los valores de las desviaciones para el etilbutirato son comparadas con los datos de la literatura, según la revisión mostrada en el Capítulo 1.5, aplicando el modelo de mejor ajuste para este compuesto. Las referencias de la literatura muestran tendencias con la temperatura, como es el caso de (Stephenson & Malanowski, 1987) y (Fárková & Wichterle, 1993) los cuales disminuyen al aumentar la temperatura, y (Yaws, 2015), el cual aumenta con la temperatura. Respecto a los datos experimentales de otros autores, se observa que (Hernández & Ortega, 1997) se mantiene relativamente constante, sin embargo las desviaciones no se encuentran centradas en cero. En el caso de (Stull, 1947), se observa que

solo dos mediciones se encuentran en el rango analizado. Las tendencias y diferencias se pueden deber a las metodologías utilizadas por otros autores, donde las mediciones pueden ser realizadas de manera indirecta o por equipos auxiliares.

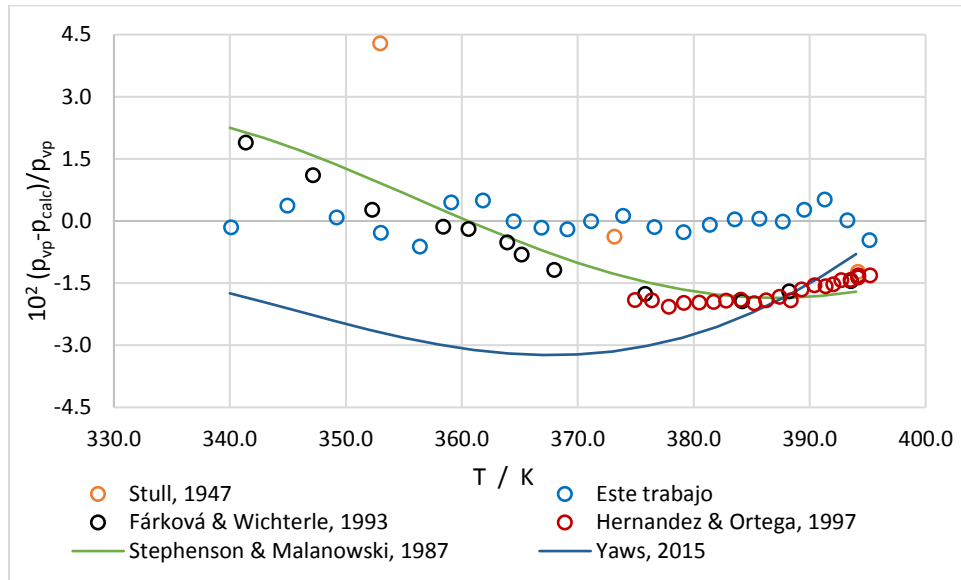


Figura 4.2 Desviación porcentual para etilbutirato.

En el etilhexanoato, en la [Figura 4.3](#), tanto el modelo de (Stephenson & Malanowski, 1987) como el de (Yaws, 2015), tienen desviaciones el rango reportado, con una tendencia a aumentar con la temperatura.

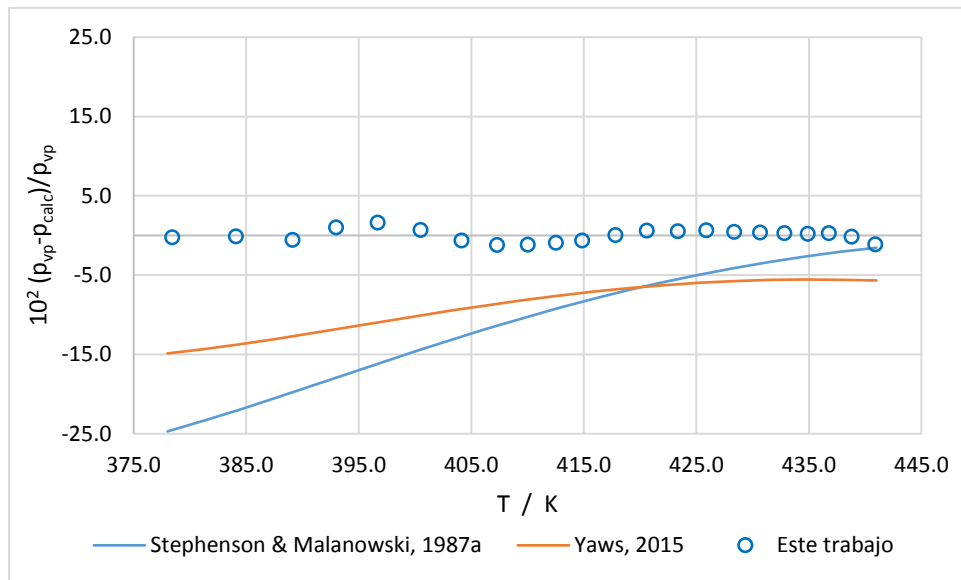


Figura 4.3 Desviación porcentual para etilhexanoato.

La comparación se realiza también, respecto a los datos experimentales y a los modelos presentados en las referencias. La Figura 4.4 y Figura 4.5, muestran una comparación de esta información para el etilbutirato y etilhexanoato, respectivamente.

Las mediciones experimentales del etilbutirato muestran gran concordancia con las reportadas por otros autores, tanto respecto a información experimental como para los modelos utilizados, según la Figura 4.4. Se observa que las mediciones realizadas se encuentran en el rango medio de (Yaws, 2015) y en un rango medio-superior de (Stephenson & Malanowski, 1987). Respecto a las mediciones experimentales de otros autores, los datos reportados se encuentran en el rango superior de (Stull, 1947), en el rango inferior de (Hernández & Ortega, 1997), por sobre el rango de medición de (Covarrubias-Cervantes et al., 2004) y en un rango similar al de (Fárková & Wichterle, 1993). Además se incluye el modelo de Wagner “2.5, 5” extrapolado al rango de temperatura donde existen datos de la literatura, observando gran concordancia con la información de otros autores.

Lo anterior muestra el aporte de información y su comparación con los datos existentes, demostrando la concordancia de las mediciones realizadas con las referencias de la literatura actual.

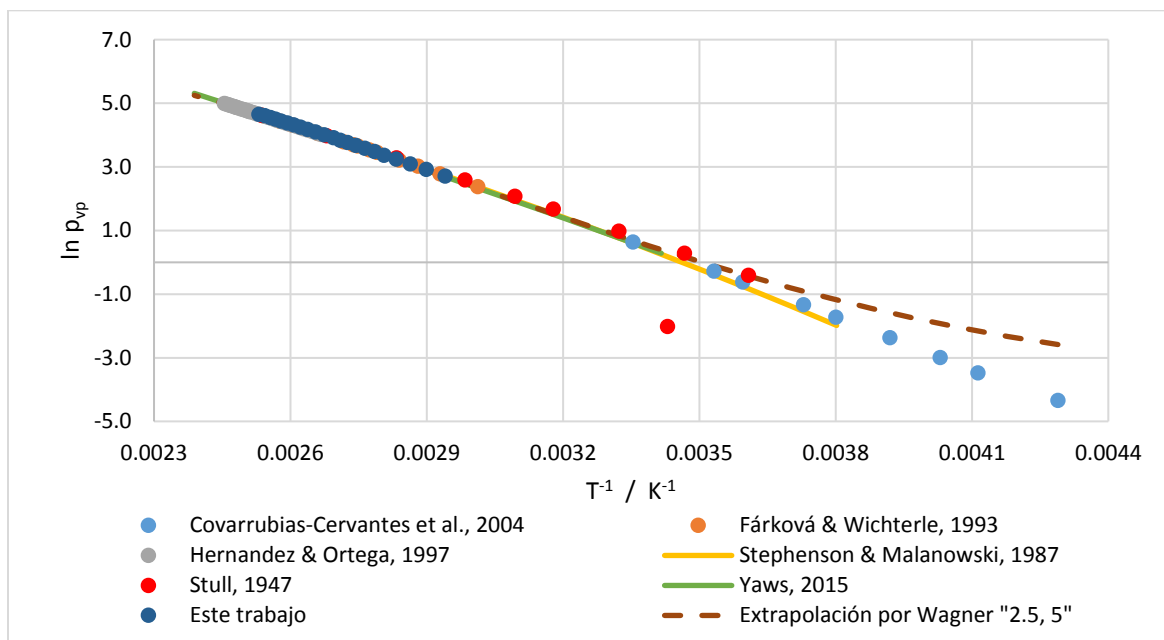


Figura 4.4 Comparación con información en la literatura para presión de vapor del etilbutirato.

El caso de las mediciones del etilhexanoato, en la [Figura 4.5](#), es similar al del etilbutirato, donde las mediciones experimentales muestran gran concordancia con la información presente en la literatura. Se observa que los datos medidos se encuentran por sobre el rango de las mediciones experimentales de otros autores, tanto para (Covarrubias-Cervantes et al., 2004) como para (Verevkin & Heintz, 1999). Respecto a los modelos presentes en las referencias, las mediciones realizadas se encuentra en el rango medio-superior de la primera versión de los datos en (Stephenson & Malanowski, 1987), y justo por encima del rango de la segunda versión de los datos en (Stephenson & Malanowski, 1987). Además, las mediciones se encuentran en el medio del rango reportado por (Yaws, 2015). Se incluye también el modelo de Wagner "3, 6" extrapolado al rango de temperatura donde existe información de la literatura, donde se observa una buena concordancia con las referencias mencionadas. En el rango superior al de las mediciones experimentales, el modelo estima valores por encima de los de (Yaws, 2015)

Lo anterior muestra el aporte de información y su comparación con los datos existentes, demostrando la concordancia de las mediciones realizadas con las referencias de la literatura actual.

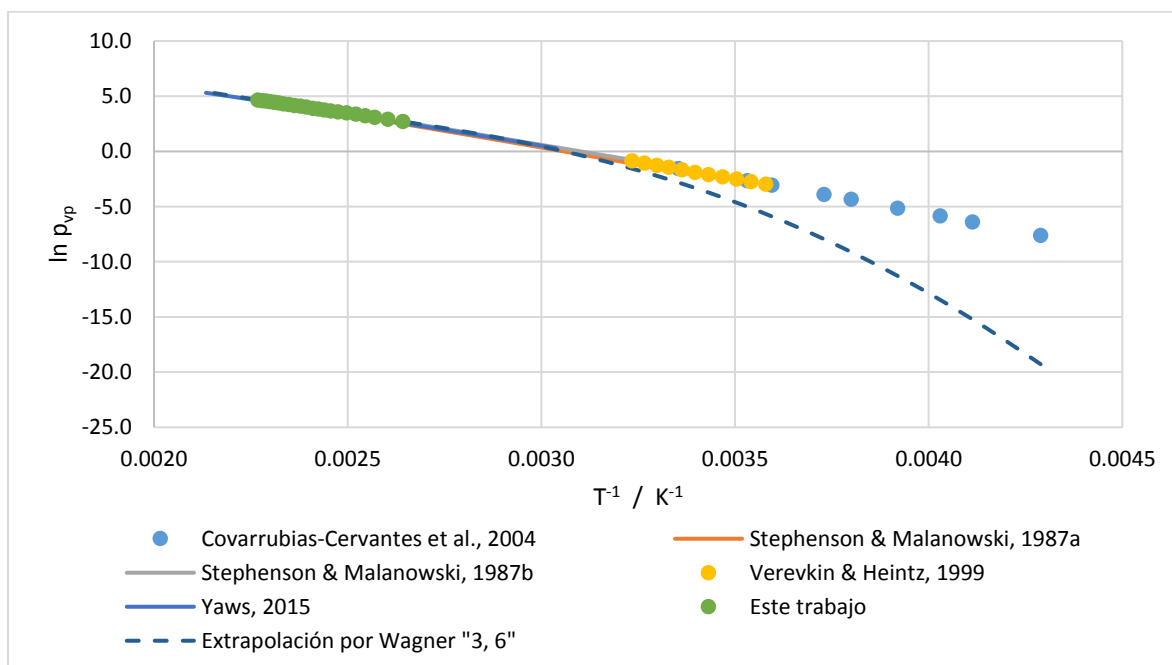


Figura 4.5 Comparación de información en la literatura para presión de vapor del etilhexanoato.

4.2.3 Aromas de uva.

En la [Tabla 4.5](#) se presentan las mediciones de presión de vapor para los compuestos bencil acetato y hexil acetato, junto con las desviaciones porcentuales respecto al modelo de Antoine, de la ecuación (3.1), las cuales son menores al 0.63%, lo que representa una buena estimación.

El ajuste de parámetros se realizó para los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner “3, 6” y Wagner “2.5, 5”, para cada uno de los compuestos. La [Tabla 4.6](#) muestra los coeficientes obtenidos para cada modelo, junto con la raíz media del error cuadrático (*rmsd*).

Tabla 4.5 Mediciones de presión de vapor y valores de desviación porcentual respecto a la ecuación (3.1) para hexil acetato y bencil acetato.

<i>p</i> / kPa	Hexil acetato		<i>p</i> / kPa	Bencil acetato	
	<i>T</i> / K	$10^2(p_{vp} - p_{calc})/p_{vp}$		<i>T</i> / K	$10^2(p_{vp} - p_{calc})/p_{vp}$
15.0	384.7	-0.082	15.0	421.9	0.002
18.5	390.1	0.170	18.0	427.4	-0.19
22.0	394.8	0.312	21.0	431.9	0.34
25.5	399.0	0.012	24.0	436.2	-0.28
29.0	402.8	-0.329	27.0	439.8	0.09
32.5	406.1	-0.242	30.0	443.3	-0.08
36.0	409.1	0.089	33.0	446.4	0.11
39.5	412.0	-0.032	36.0	449.4	-0.31
43.0	414.7	-0.034	39.0	452.1	-0.30
46.5	417.2	0.064	42.0	454.5	-0.01
50.0	419.6	-0.185	45.0	456.8	0.35
55.0	422.7	0.056	48.0	459.0	0.60
60.0	425.6	0.048	51.0	461.4	-0.12
65.0	428.4	0.012	53.0	462.8	-0.20
70.0	431.0	-0.149			
75.0	433.5	-0.206			
80.0	435.7	0.137			
85.0	437.8	0.254			
90.0	440.0	0.198			
95.0	441.9	0.437			
100.0	444.0	0.112			
105.0	446.1	-0.631			

p_{calc} corresponde a la presión calculada a partir del modelo de Antoine para bencil acetato y hexil acetato.

Los parámetros de los modelos fueron ajustados por medio del método de mínimos cuadrados no lineales, mediante el uso de la herramienta de MATLAB, *Curve Fitting Toolbox*TM

(The MathWorks Inc., 2016), al igual que en el caso de los aromas de manzana. Esta herramienta, permite ajustar los coeficientes y obtener el *rmsd*, mediante el algoritmo descrito en (The MathWorks Inc., 2018).

Los parámetros de los modelos de mejor ajuste, fueron refinados con una mayor cantidad de cifras a las entregadas por el *Curve Fitting Toolbox™* de MATLAB, dado que las desviaciones son altamente sensible a la precisión de los parámetros. Una baja precisión en los parámetros influye directamente en el promedio de las desviaciones, generando que su distribución no se encuentre centrada en cero.

Este ajuste se realizó por medio de la minimización de la función objetivo presentada en la ecuación (3.2). Los parámetros presentados en la [Tabla 4.6](#), consideran este nuevo ajuste.

El modelo con el ajuste de menor *rmsd* es elegido como el que mejor representa las mediciones experimentales, por lo que es respecto a este modelo que se calculan las desviaciones porcentuales. La [Figura 4.6](#) muestra los datos experimentales y la curva con el modelo de mejor ajuste.

Tabla 4.6 Parámetros estimados y rmsd de los modelos de Antoine, Antoine Extendido, Wagner "3, 6" y Wagner "2.5, 5", para bencil acetato y hexil acetato.

Compuesto	Parámetros							$10^2 \cdot rmsd$
Antoine								
	A	B	C					
Bencil acetato	15.67	4897.26	-44.06					
Hexil acetato	13.29	2872.96	-113.04					
Antoine Extendido								
	A	B	C	D	E	F	G	
Bencil acetato	-165	10	13.57	-0.0377	30.37	-1.143	-3.611	0.37
Hexil acetato	-190.4	-0.9269	-10.18	-0.0552	36.01	21	-2.816	0.29
Wagner "3, 6"								
	a	b	c	d				
Bencil acetato	-12.15	10.93	-22.2	55.84				
Hexil acetato	-11.02	6.702	11.48	-2.811				
Wagner "2.5, 5"								
	a	b	c	d				
Bencil acetato	-15.94	23.7	32.84	40.82				
Hexil acetato	-11.76	9.505	-10.95	-5.28				

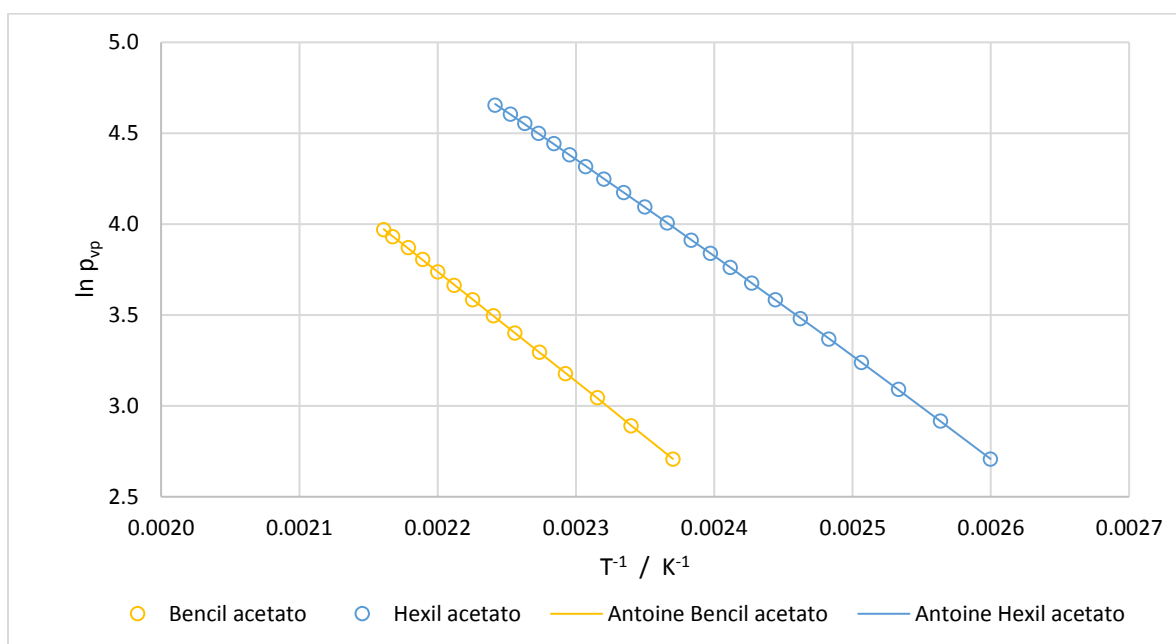


Figura 4.6 Mediciones experimentales y modelo de mejor ajuste para bencil acetato y hexil acetato.

Para representar las desviaciones porcentuales, se realizó el cálculo de la diferencia entre el valor medido y el valor calculado, las cuales se presentan en la [Figura 4.7](#) y [Figura 4.8](#), para el bencil acetato y hexil acetato, respectivamente.

Los residuos o desviaciones porcentuales presentados, muestran que el ajuste del modelo de Antoine para bencil acetato y hexil acetato es apropiado, donde las desviaciones se encuentran aleatoriamente distribuidas en torno a cero. Esta distribución, sumado al bajo valor de *rmsd* presentado, permite concluir que los modelos utilizados representan un buen ajuste de las mediciones experimentales.

En la [Figura 4.7](#), los valores de desviaciones para el bencil acetato son comparados con los datos de la literatura, según la revisión mostrada en el Capítulo 1.6, aplicando el modelo de mejor ajuste para este compuesto. Se observa que (Stephenson & Malanowski, 1987) tiene la tendencia a aumentar a medida que se incrementa la temperatura, mientras que (Yaws, 2015) tiende a disminuir paulatinamente. (Stull, 1947) permanece constante, sin embargo solo dos valores se encuentran en el rango de temperatura analizado, al igual que el caso de (Gardner & Brewer, 1937), donde solo un valor se encuentra en el rango. Las diferencias pueden deberse a las distintas metodologías utilizadas por los autores.

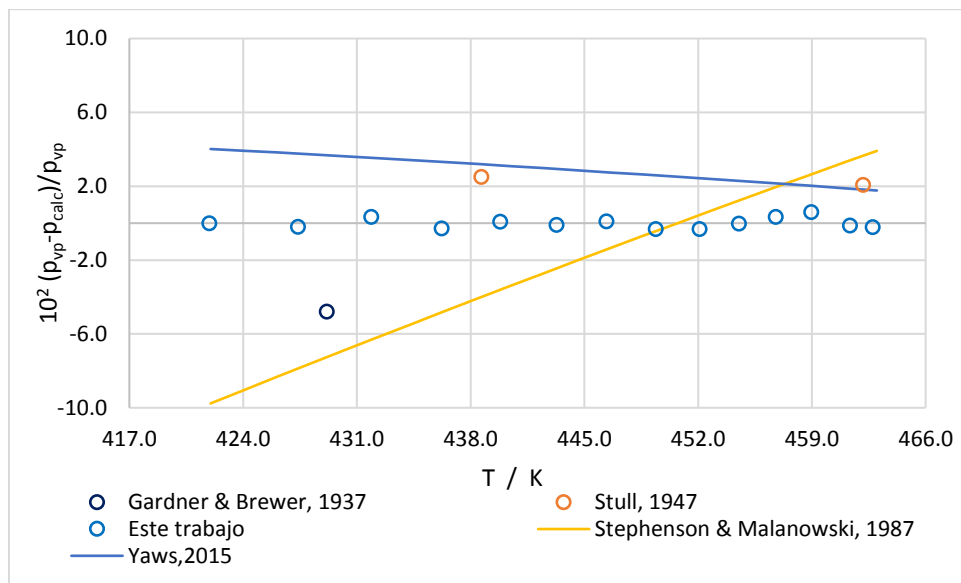


Figura 4.7 Desviación porcentual para bencil acetato.

El hexil acetato, en la [Figura 4.8](#), muestra que (Meyer & Awe, 1980) tiende a disminuir con la temperatura, (Arce et al., 1995) presenta un mínimo para luego aumentar y (Yaws, 2015) se incrementa rápidamente con el aumento de la temperatura. Las tendencias y diferencias pueden deberse a las metodologías empleadas, en donde puede haber recirculación de solo una fase o factores de conversión que impliquen una diferencia en las mediciones.

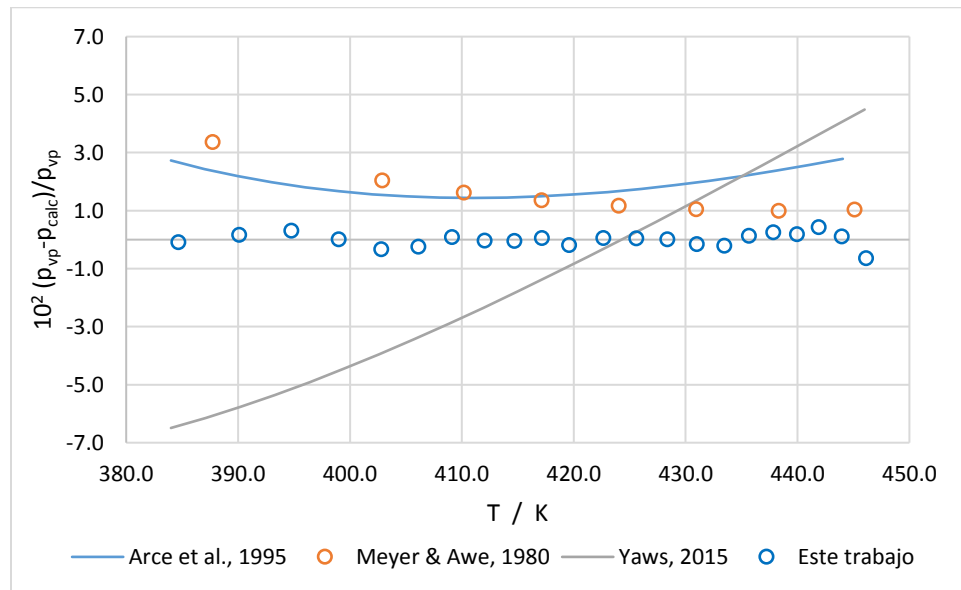


Figura 4.8 Desviación porcentual para hexil acetato.

La comparación se realiza también, respecto a los datos experimentales y a los modelos presentados en las referencias. La [Figura 4.9](#) y [Figura 4.10](#), muestran una comparación de esta información para el bencil acetato y hexil acetato, respectivamente.

La información experimental del bencil acetato muestra gran concordancia con la reportada por otros autores, tanto respecto a datos experimentales como para los modelos utilizados, según la [Figura 4.9](#). Se observa que las mediciones realizadas se encuentran por sobre el rango reportado por (Gardner & Brewer, 1937), y en el rango medio-superior de los datos mostrados por (Stull, 1947). Respecto a los modelos presentes en la literatura, las mediciones se encuentran en la zona media del rango reportado por (Stephenson & Malanowski, 1987) y en la zona media-inferior del rango mostrado por (Yaws, 2015).

Lo anterior muestra el aporte de información y su comparación con los datos existentes, demostrando la concordancia de las mediciones realizadas con las referencias de la literatura actual.

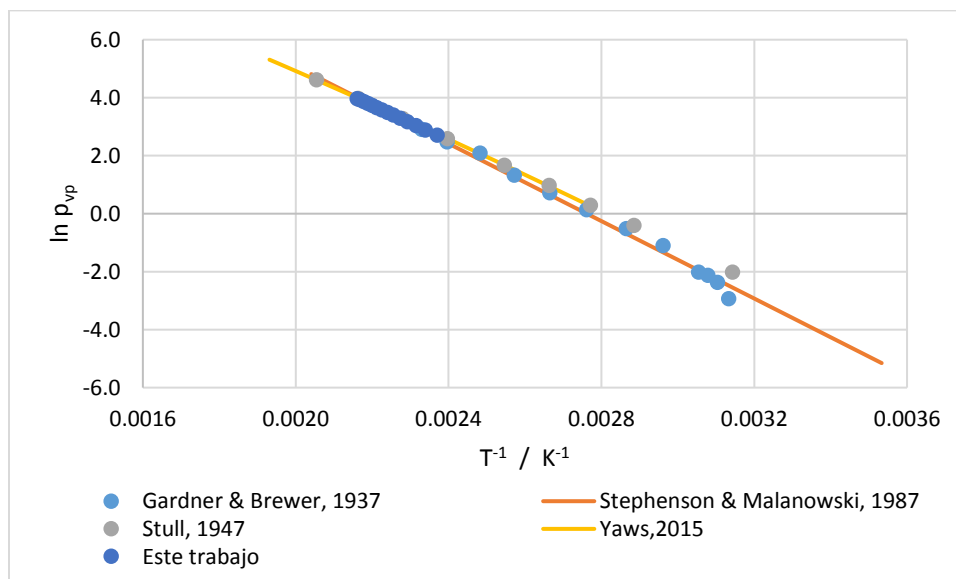


Figura 4.9 Comparación de información en la literatura para presión de vapor del bencil acetato.

La información experimental para el hexil acetato, en la [Figura 4.10](#), muestra gran concordancia con la reportada en la literatura, al igual que el caso del bencil acetato, respecto a los modelos utilizados. Se observa que las mediciones realizadas se encuentran por sobre el rango reportado por (Krasnykh et al., 2006) y en un rango similar al reportado por (Meyer & Awe, 1980). Respecto a los modelos presentes en la literatura, las mediciones se encuentran en la zona superior del rango reportado por (Arce et al., 1995), por sobre el rango

mostrado en (Stephenson & Malanowski, 1987) y en la zona media del rango mostrado por (Yaws, 2015).

Lo anterior muestra el aporte de información y su comparación con los datos existentes, demostrando la concordancia de las mediciones realizadas con las referencias de la literatura actual.

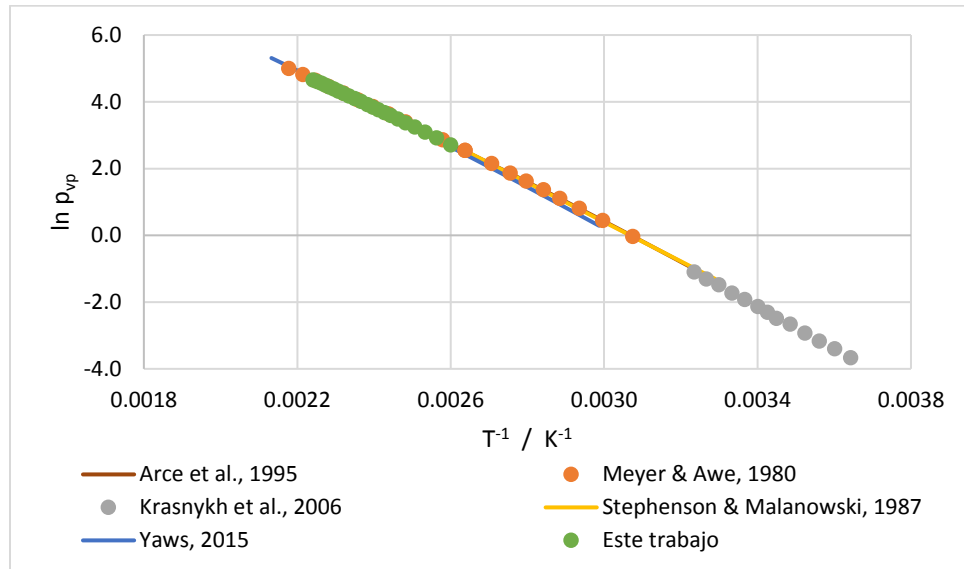


Figura 4.10 Comparación de información en la literatura para presión de vapor del hexil acetato.

4.3 Entalpía de vaporización.

La estimación de la entalpía de vaporización se realiza en base al modelo de Clapeyron, presentado en la ecuación (3.8), junto con el modelo de presión de vapor de menor *rmsd*.

En base a la ecuación (3.8), se hace necesario analizar el comportamiento de los valores de ψ , el cual depende del modelo de presión de vapor seleccionado, según la [Tabla 3.4](#). En conjunto con esto, se requiere la estimación del factor de compresibilidad de vaporización, esto significa calcular el factor de compresibilidad de vapor saturado y de líquido saturado. Tres alternativas se han seleccionado para ΔZ_v , cuando la fase vapor se comporta como gas ideal, cuando responde a las ecuaciones virial y Peng-Robinson. Para el líquido, Z^L , se optó por la correlación de densidad de líquido saturado (SNM0).

Los resultados se basan en el hecho físico de que la entalpía de vaporización disminuye con el aumento de la temperatura, siendo cero en la temperatura crítica; y en la hipótesis de que la ecuación de estado de Peng-Robinson y la ecuación de estado Virial más el modelo SNM0 pueden representar adecuadamente el ΔZ_v .

Para analizar los resultados se requiere de una serie iterativa de pasos, en donde en primer lugar, se utiliza el modelo de presión de vapor de menor *rmsd* para calcular ψ . Luego se calcula ΔZ_v con la ecuación de estado de Peng-Robinson y con la ecuación de estado Virial para el Z^V y con el modelo SNM0 para Z^L . Con estos parámetros, se procede a calcular la entalpía de vaporización, ΔH_v , para cada uno de los casos y se verifica que cumplan con el hecho físico planteado. Si esto no se cumple, entonces se procede a usar el segundo modelo de mejor ajuste, con un *rmsd*₂, donde se repiten los pasos anteriores para verificar el hecho físico. Si con este nuevo modelo no se llegara a cumplir la condición planteada, entonces se debe calcular la entalpía de vaporización para un tercer modelo de presión de vapor con un *rmsd*₃ y repetir nuevamente los pasos señalados.

4.3.1 Aromas de manzana.

4.3.1.1 Etilbutirato.

El parámetro adimensional ψ se calcula en base al modelo de presión de vapor seleccionado como el de mejor ajuste. La [Figura 4.11](#) muestra la tendencia de este parámetro en función de la temperatura reducida. Se observa que la curva tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura. La curva del parámetro ψ puede presentar un mínimo generalmente entre 0.7 y 0.9 como temperatura reducida (Poling et al., 1988). En este caso, no siempre es posible observar el mínimo de esta curva, dado que depende del rango de temperaturas trabajado.

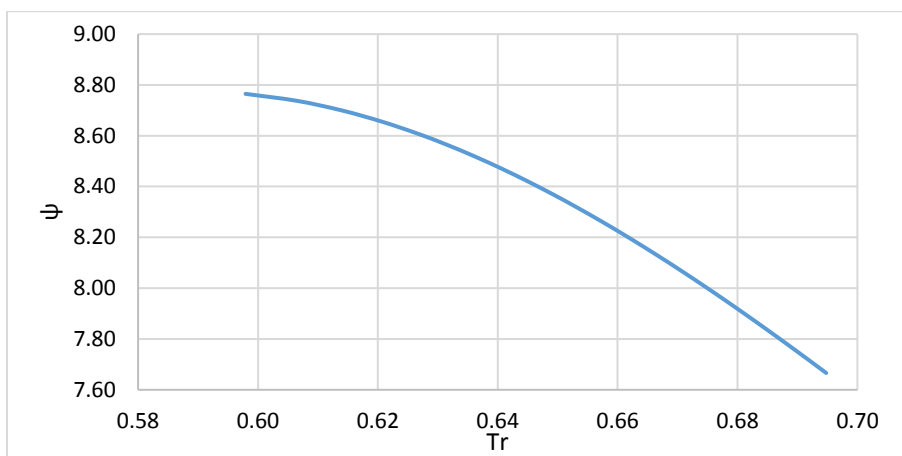


Figura 4.11 ψ para etilbutirato a partir de Wagner "2.5, 5".

Para determinar el valor de la entalpía, siguiendo la ecuación (3.8), es necesario estimar los factores de compresibilidad. La [Tabla 4.7](#), muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Dado que existe una dependencia con la temperatura, el factor de compresibilidad, tanto de vapor como de líquido saturado, debe ser calculado para cada temperatura medida, los cuales se encuentran en la sección de Material Suplementario.

Para todos los casos, el factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. Además, se observa que a medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta, lo cual se condice con el comportamiento esperado y demostrado en la literatura, en donde convergen en el punto crítico.

Tabla 4.7 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para etilbutirato.

Z^V		Peng-Robinson		Z^L		EdE Virial		Modelo SNM0	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.941	0.989	0.011	0.058	0.950	0.986	0.003	0.019		

La [Figura 4.12](#), presenta los resultados de la entalpía de vaporización, en base a los valores de ψ y del factor de compresibilidad. Además se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III.

La tendencia de la curva permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 32 kJ/mol y 42 kJ/mol. Respecto a los tres modelos utilizados, es posible decir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente, lo cual se debe a cómo se estima el factor de compresibilidad. La condición de gas ideal muestra una disminución con la temperatura, sin embargo presenta la variación más lenta de los tres enfoques. La ecuación de estado de Peng-Robinson muestra tener el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre las dos situaciones anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciado como ocurre con Peng-Robinson.

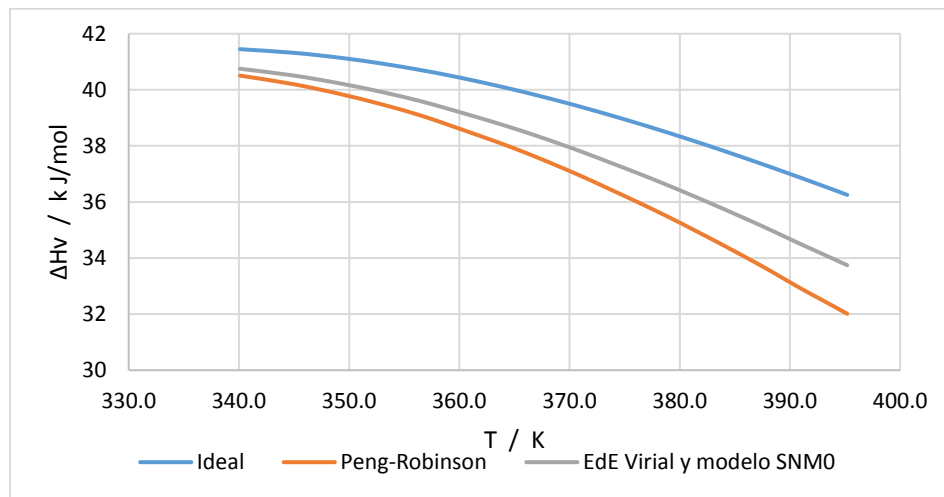


Figura 4.12 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el etilbutirato.

4.3.1.1.1 Análisis de incertidumbres.

La estimación de las entalpías de vaporización requiere determinar la incertidumbre asociada al valor modelado. Para esto, se utiliza lo descrito en el Capítulo 3.4. Es por ello que se requiere determinar las variaciones de la entalpía de vaporización con respecto a la temperatura y a la presión. Tal como se describe en la [Tabla 3.6](#), ésta depende de las variaciones respecto a temperatura y presión del parámetro ψ y del factor de compresibilidad tanto de líquido como de vapor saturado.

El rango de valores para las derivadas de ψ respecto a la temperatura, es desde un mínimo de -0.031 a un máximo de -0.004. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados

en la sección de Material Suplementario. Estos valores representan la pendiente de la curva de ψ , mostrada anteriormente en la [Figura 4.11](#), donde se observa en el etilbutirato la tendencia a aumentar negativamente.

Debido a que el parámetro ψ depende solo de la temperatura, según lo mostrado en la [Tabla 3.4](#), la variación respecto a la presión es igual a cero para todos los casos.

El análisis de las incertidumbres se extiende a conocer la variación respecto a la temperatura y presión, del factor de compresibilidad. La [Tabla 4.8](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión, para el etilbutirato. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson logra estimar de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura, donde la derivada del factor de compresibilidad del vapor aumenta negativamente al incrementarse la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por su parte, la modelación por medio de la EdE Virial permite observar que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, muestra correctamente el comportamiento, creciendo positivamente.

En el caso de la variación respecto a la presión, ambas metodologías obtienen resultados concordantes con el comportamiento de los factores de compresibilidad, en donde la pendiente del Z^V aumenta negativamente, y la del Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son significativas, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Se puede observar que las variaciones respecto a la temperatura son entre dos y tres órdenes de magnitud mayores que las variaciones respecto a la presión. Esto muestra la dependencia y sensibilidad del factor de compresibilidad ante los cambios en la temperatura.

Tabla 4.8 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el etilbutirato.

	Etilbutirato			
	Peng-Robinson		EdE Virial	Modelo SNM0
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
Mínimo	-3.3E-04	5.1E-05	1.9E-04	1.2E-04
Máximo	-7.2E-05	2.1E-04	5.3E-04	1.1E-03
	$\partial Z^V/\partial P$	$\partial Z^L/\partial P$	$\partial Z^V/\partial P$	$\partial Z^L/\partial P$
Mínimo	-6.0E-07	2.5E-07	-9.3E-07	1.8E-07
Máximo	-4.3E-07	3.8E-07	-4.8E-07	1.9E-07

En base a la determinación de las derivadas anteriores, para el parámetro ψ y los factores de compresibilidad de líquido y vapor saturado, se puede realizar el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización, según la [Tabla 3.6](#). Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , definido en el Capítulo 3.4, es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La [Tabla 4.9](#) muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para etilbutirato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El etilbutirato presenta una incertidumbre combinada expandida similar entre los tres modelos utilizados, en donde los máximos valores corresponden a 29.30 J/mol (0.081%) en el caso de la condición ideal, 30.33 J/mol (0.095%) para Peng-Robinson y 32.20 J/mol (0.095%) para la EdE Virial más el modelo SNM0. Bajo los tres enfoques empleados, la incertidumbre tiende a aumentar, a medida que aumenta la temperatura.

Tabla 4.9 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de etilbutirato.

		Ucomb (ΔH_v) / J/mol			
Ideal		Peng-Robinson		EdE Virial y modelo SNM0	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
3.63	29.30	5.37	30.33	3.93	32.20

4.3.1.1.2 Comparación con la literatura.

Los resultados anteriormente presentados, se muestran a continuación. Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el etilbutirato. Cabe mencionar que en la

Figura mostrada no se logra apreciar con exactitud las barras de incertidumbres, debido a su valor mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La Figura 4.13, muestra el rango cubierto por las tres metodologías empleadas para el etilbutirato, en conjunto con las referencias disponibles. Se observa que los rangos de temperatura presentes en la literatura se encuentran alejados de los utilizados en este trabajo de tesis, por lo que solo es posible comparar la tendencia que se presenta. Los métodos empleados tienden hacia los valores reportados por (Wiberg & Waldron, 1991). Además, se puede observar cierta similitud con el dato reportado por (NIST, 2017) desde (Fárková & Wichterle, 1993) y (Hernández & Ortega, 1997).

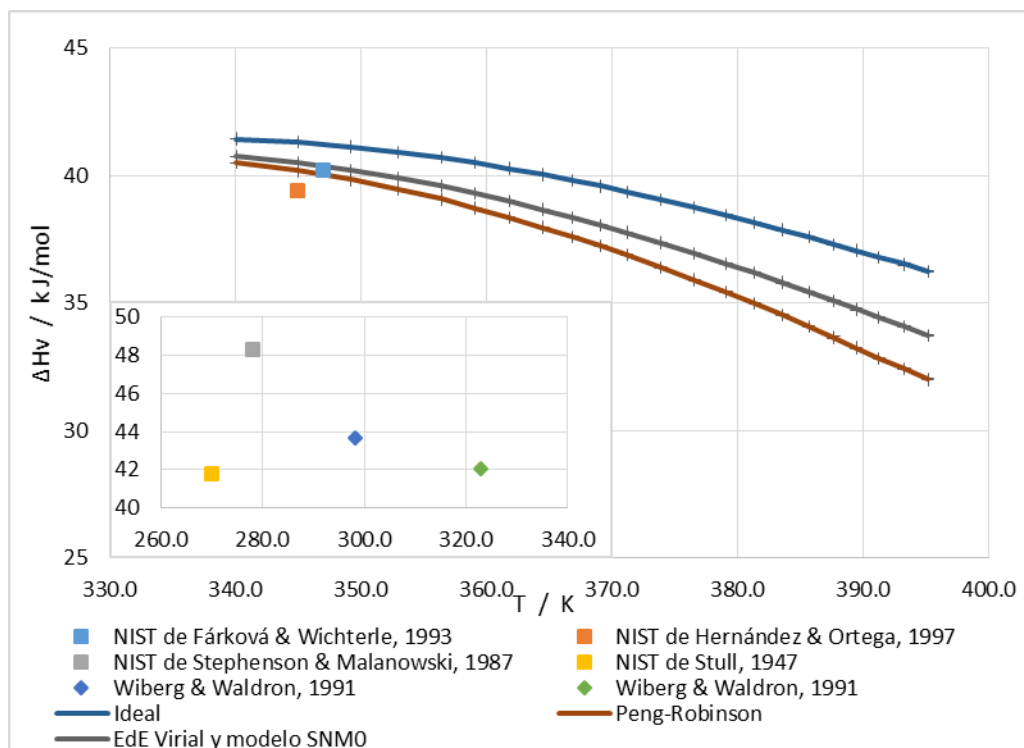


Figura 4.13 Entalpía de vaporización para etilbutirato.

4.3.1.2 Etilhexanoato.

Este compuesto requiere de una iteración más respecto a lo presentado para el caso del etilbutirato, probando el modelo de mejor ajuste Wagner “3, 6” para un ψ_1 y luego Antoine para un ψ_2 . La Figura 4.14, muestra la tendencia de este parámetro en función de la

temperatura reducida. Se observa que ψ_1 presenta un mínimo cerca de 0.66 en temperatura reducida, para luego aumentar, comportamiento que se ha observado en compuestos como el propano (Poling et al., 1988). El parámetro ψ_2 presenta una tendencia semi constante, aumentando levemente con la temperatura.

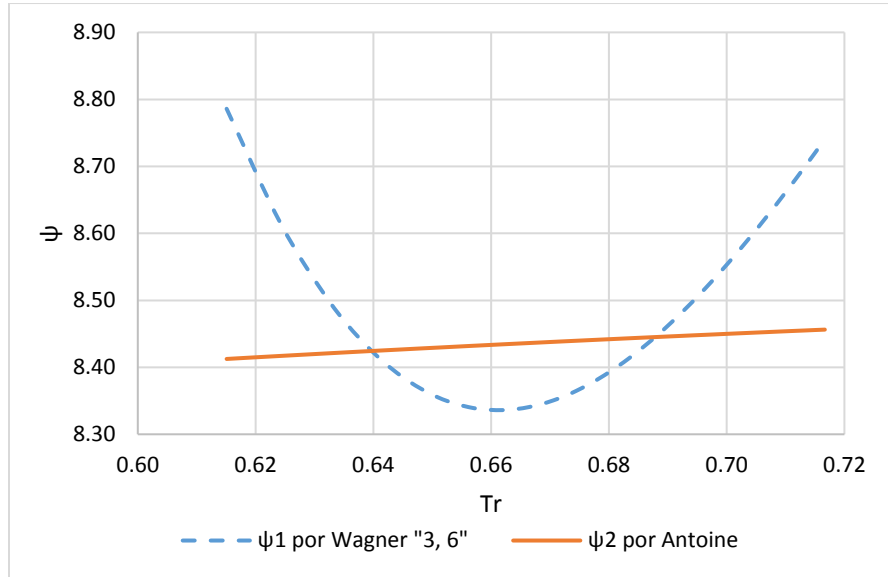


Figura 4.14 ψ para etilhexanoato a partir de Wagner "3, 6" y Antoine.

Para determinar el valor de la entalpía, siguiendo la ecuación (3.8), es necesario estimar los factores de compresibilidad. La [Tabla 4.10](#), muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Dado que existe una dependencia con la temperatura, el factor de compresibilidad, tanto de vapor como de líquido saturado, debe ser calculado para cada temperatura medida, los cuales se encuentran en la sección de Material Suplementario.

En todos los enfoques, el factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. A medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta, lo cual se condice con el comportamiento esperado y demostrado en la literatura, en donde convergen en el punto crítico. Cabe destacar que el valor máximo de Z^L del modelo SNM0 es menor al reportado por Peng-Robinson, dado que a medida que la temperatura se acerca a la condición crítica, Peng-Robinson es menos preciso.

Tabla 4.10 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para etilhexanoato.

Peng-Robinson				EdE Virial		Modelo SNM0	
Z^V		Z^L		Z^V		Z^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.932	0.987	0.013	0.067	0.945	0.985	0.003	0.022

La [Figura 4.15](#), presenta los resultados de la entalpía de vaporización para las condiciones de ψ_1 y ψ_2 , y del factor de compresibilidad. Además se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III.

Se observa que la entalpía de vaporización para ψ_1 no cumple con el hecho físico planteado inicialmente, con una tendencia a aumentar con la temperatura. En los casos de la condición ideal y en la de Ede Virial más modelo SNM0, ésta tiende a aumentar, mientras que para Peng-Robinson disminuye muy lentamente. Bajo este comportamiento, se analiza la entalpía de vaporización por medio de ψ_2 .

La tendencia de la curva por medio del modelo de Antoine permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 37 kJ/mol y 44 kJ/mol. Respecto a los tres modelos utilizados, es posible decir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente, lo cual se debe a cómo se estima el factor de compresibilidad. La condición de gas ideal muestra un leve aumento con la temperatura, debido a que su comportamiento se basa exclusivamente en ψ_2 . La ecuación de Peng-Robinson muestra tener el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre las dos situaciones anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciado como ocurre con Peng-Robinson.

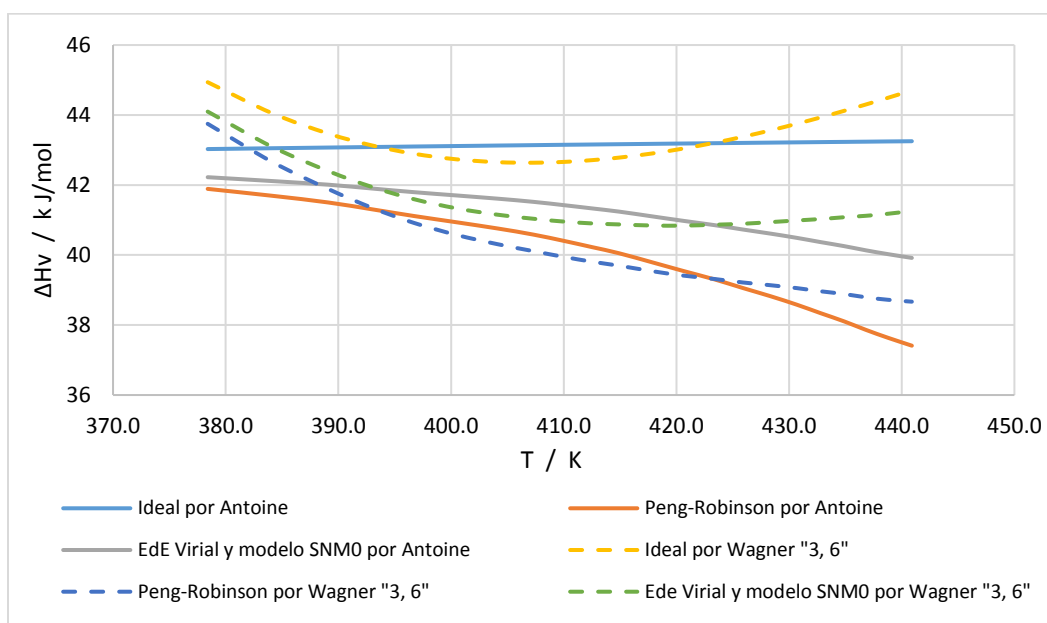


Figura 4.15 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el etilhexanoato.

4.3.1.2.1 Análisis de incertidumbres.

La estimación de las entalpías de vaporización requiere determinar la incertidumbre asociada al valor modelado. Es por ello que se requiere determinar las variaciones de la entalpía de vaporización con respecto a la temperatura y a la presión.

El rango de valores para las derivadas de ψ_2 respecto a la temperatura es desde un mínimo de 0.0006 a un máximo de 0.0008. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados en la sección de Material Suplementario. Estos valores representan la pendiente de la curva de ψ_2 , mostrada anteriormente en la [Figura 4.14](#), donde se observa en el etilhexanoato la tendencia a aumentar positivamente. Debido a que el parámetro ψ_2 depende solo de la temperatura, según lo mostrado en la [Tabla 3.4](#), la variación respecto a la presión es igual a cero para todos los casos.

El análisis de las incertidumbres requiere estimar la variación respecto a la temperatura y presión del factor de compresibilidad. La [Tabla 4.11](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión, para el etilhexanoato. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson logra estimar de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura, donde la derivada del factor de compresibilidad del vapor aumenta negativamente al incrementarse la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por su parte, la modelación por medio de la EdE Virial permite observar que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, muestra correctamente el comportamiento, creciendo positivamente.

En el caso de la variación respecto a la presión, ambas metodologías obtienen resultados concordantes con lo esperado, en donde la pendiente del Z^V aumenta negativamente, y la del Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son significativas, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Se puede observar que las variaciones respecto a la temperatura son entre dos y tres órdenes de magnitud mayores que las variaciones respecto a la presión. Esto muestra la dependencia y sensibilidad del factor de compresibilidad ante los cambios en la temperatura.

Tabla 4.11 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el etilhexanoato.

	Etilhexanoato			
	Peng-Robinson		EdE Virial	Modelo SNM0
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
Mínimo	-3.6E-04	5.4E-05	1.9E-04	1.4E-04
Máximo	-7.8E-05	2.3E-04	5.2E-04	1.4E-03
	$\partial Z^V/\partial P$	$\partial Z^L/\partial P$	$\partial Z^V/\partial P$	$\partial Z^L/\partial P$
Mínimo	-6.9E-07	2.8E-07	-1.0E-06	2.1E-07
Máximo	-5.0E-07	4.4E-07	-5.2E-07	2.3E-07

Con los resultados anteriores, se puede realizar el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización. Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , definido en el Capítulo 3.4, es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La [Tabla 4.12](#) muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para etilhexanoato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El etilhexanoato presenta las incertidumbres más bajas del conjunto de compuestos, donde la máxima incertidumbre para la condición ideal es de 0.83 J/mol (0.002%), de 5.23 J/mol (0.014%) para Peng-Robinson y de 7.36 J/mol (0.018%) para la EdE Virial más el modelo de SNM0. En este caso, las incertidumbres de la condición ideal tienden a mantenerse constante, mientras que las otras metodologías presentan un incremento parcial con la temperatura.

Tabla 4.12 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de etilhexanoato.

Ideal		Ucomb (ΔH_v) / J/mol			
		Peng-Robinson		EdE Virial y modelo SNM0	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.62	0.83	1.30	5.23	0.96	7.36

4.3.1.2.2 Comparación con la literatura.

Los resultados anteriormente presentados, se muestran a continuación. Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el etilhexanoato. Cabe mencionar que en la Figura mostrada no se logra apreciar con totalidad las barras de incertidumbres debido a su valor mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La [Figura 4.16](#) muestra los valores obtenidos por los métodos de estimación empleados para el etilhexanoato, en conjunto con los valores reportados en la literatura. Es posible observar que los rangos en que se reportan los valores son muy distintos, por lo que no es posible realizar una comparación directa. Cabe mencionar que los resultados obtenidos, muestran la tendencia a que la entalpía disminuya a medida que aumenta la temperatura, con excepción de la condición ideal, que se mantiene casi constante.

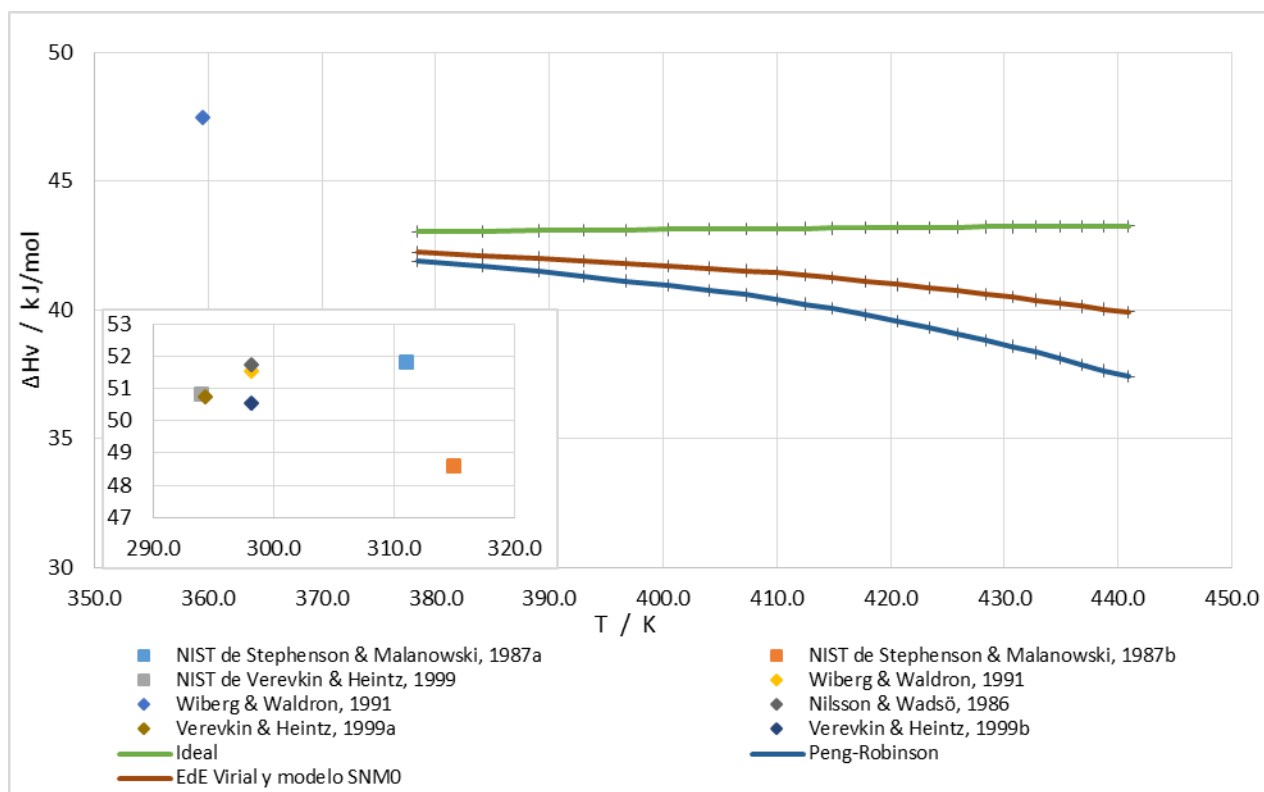


Figura 4.16 Entalpía de vaporización para etilhexanoato.

El mismo procedimiento mostrado ha sido empleado para estimar las entalpías de vaporización de los compuestos etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal. Dado que en este trabajo de tesis la presión de vapor solo se mide para etilbutirato y etilhexanoato, se utiliza la información reportada en (Meneses et al., 2014), la cual se basa en el mismo equipo y metodología experimental. Estos resultados se muestran en el Anexo II.

4.3.2 Aromas de uva.

4.3.2.1 Bencil acetato.

El parámetro adimensional ψ se calcula en base al modelo de presión de vapor seleccionado como el de mejor ajuste. La Figura 4.17 muestra la tendencia de este parámetro en función de la temperatura reducida. Se observa que la curva tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura. La curva del parámetro ψ puede presentar un mínimo generalmente entre 0.7 y 0.9, por lo que la tendencia mostrada indica que podría tener un mínimo, sin embargo no se encuentra en el rango de temperaturas medido experimentalmente.

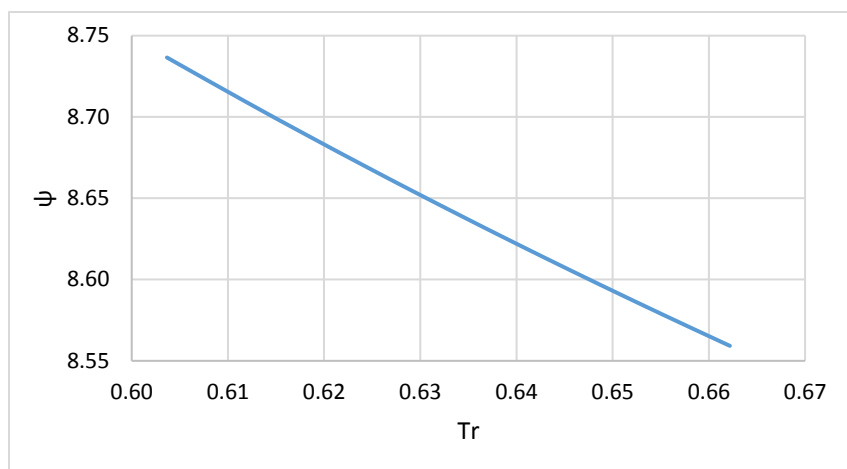


Figura 4.17 ψ para bencil acetato a partir de Antoine.

Para determinar el valor de la entalpía, siguiendo la ecuación (3.8), es necesario estimar los factores de compresibilidad. La [Tabla 4.13](#), muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Dado que existe una dependencia con la temperatura, el factor de compresibilidad, tanto de vapor como de líquido saturado, debe ser calculado para cada temperatura medida, los cuales se encuentran en la sección de Material Suplementario.

El valor del factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. Además, es posible observar que a medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta, lo cual se condice con el comportamiento esperado y demostrado en la literatura, en donde convergen en el punto crítico. Se pueden observar diferencias entre la estimación del factor de compresibilidad de líquido saturado, entre Peng-Robinson y el modelo SNM0, con un valor mayor para el primer caso respecto a SNM0.

Tabla 4.13 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para bencil acetato.

Peng-Robinson				EdE Virial		Modelo SNM0	
Z^V		Z^L		Z^V		Z^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.969	0.989	0.011	0.030	0.970	0.987	0.003	0.009

La Figura 4.18, presenta los resultados de la entalpía de vaporización, en base a los valores de ψ y del factor de compresibilidad. Además se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III.

La tendencia de la curva permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 46 kJ/mol y 51 kJ/mol. En base a los tres modelos utilizados, se puede concluir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente. La condición de gas ideal desciende lentamente con el incremento de la temperatura, dado que está condicionada solo por la tendencia de ψ . La ecuación de Peng-Robinson muestra tener el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre las dos situaciones anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciada.

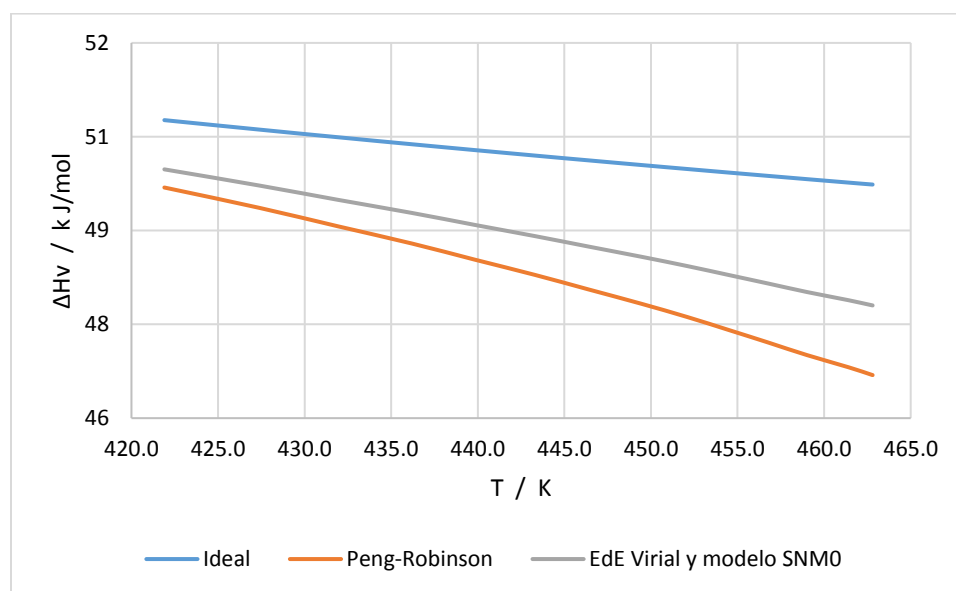


Figura 4.18 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el bencil acetato.

4.3.2.1.2 Análisis de incertidumbres.

El rango de valores para las derivadas de ψ respecto a la temperatura es desde un mínimo de -0.0048 a un máximo de -0.0039. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados en la sección de Material Suplementario. Estos valores representan la pendiente de la curva de ψ , mostrada anteriormente en la [Figura 4.17](#), donde se observa en el bencil acetato que la derivada tiende a aumentar, pero sigue siendo negativa. Debido a que el parámetro ψ depende solo de la temperatura, según lo mostrado en la [Tabla 3.4](#), la variación respecto a la presión es igual a cero.

El análisis de las incertidumbres requiere estimar la variación respecto a la temperatura y presión del factor de compresibilidad. La [Tabla 4.14](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión, para el bencil acetato. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson calcula de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura. La derivada del factor de compresibilidad del vapor, aumenta negativamente al aumentar la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por otro lado, la modelación por medio de la EdE Virial permite observar que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, muestra correctamente el comportamiento, aumentando positivamente.

Respecto a la variación con la presión, ambas metodologías obtienen resultados coherentes con el comportamiento de los factores de compresibilidad, en donde la pendiente de Z^V aumenta negativamente, y la de Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son notorias, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Se puede observar que las variaciones respecto a la temperatura son entre dos y cuatro órdenes de magnitud mayores que las variaciones respecto a la presión. Esto muestra la dependencia y sensibilidad del factor de compresibilidad a los cambios en la temperatura.

Tabla 4.14 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el bencil acetato.

	Bencil acetato			
	Peng-Robinson	EdE Virial	Modelo SNM0	
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
Mínimo	-1.5E-04	3.9E-05	1.4E-04	9.5E-05
Máximo	-5.5E-05	9.9E-05	2.8E-04	4.0E-04
	$\partial Z^V/\partial P$	$\partial Z^L/\partial P$	$\partial Z^V/\partial P$	$\partial Z^L/\partial P$
Mínimo	-5.6E-07	2.7E-07	-8.6E-07	1.7E-07
Máximo	-4.5E-07	3.6E-07	-5.6E-07	1.8E-07

Con los resultados anteriores, se puede realizar el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización. Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , definido en el Capítulo 3.4, es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La Tabla 4.15 muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para bencil acetato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El bencil acetato presenta una incertidumbre combinada similar entre los tres modelos utilizados, en donde los máximos valores corresponden a 5.61 J/mol (0.011%) en el caso de la condición ideal, 7.41 J/mol (0.016%) para Peng-Robinson y 6.27 J/mol (0.013%) para la EdE Virial más el modelo SNM0. Bajo las tres metodologías empleadas, las incertidumbres calculadas tienden a mantenerse constante a medida que la temperatura aumenta.

Tabla 4.15 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de bencil acetato.

Ideal		Ucomb (ΔH_v) / J/mol			
		Peng-Robinson		EdE Virial y modelo SNM0	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
4.52	5.61	7.22	7.41	5.74	6.27

4.3.2.1.2 Comparación con la literatura.

Los resultados anteriormente presentados, se muestran a continuación. Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el bencil acetato. Cabe mencionar que en la

Figura mostrada no se logra apreciar con totalidad las barras de incertidumbres debido a que su valor es mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La [Figura 4.19](#), muestra el rango cubierto por las tres metodologías empleadas para el bencil acetato, en conjunto con las referencias disponibles. Los rangos en donde se realizan las mediciones para este trabajo son muy diferentes al único valor reportado por la literatura, el cual es puntual a 298.15 K. Los resultados obtenidos de este trabajo de tesis tienen la tendencia esperada, los cuales parecen disminuir a medida que aumenta la temperatura, con excepción de la condición ideal que a pesar de disminuir tiende a mantenerse constante.

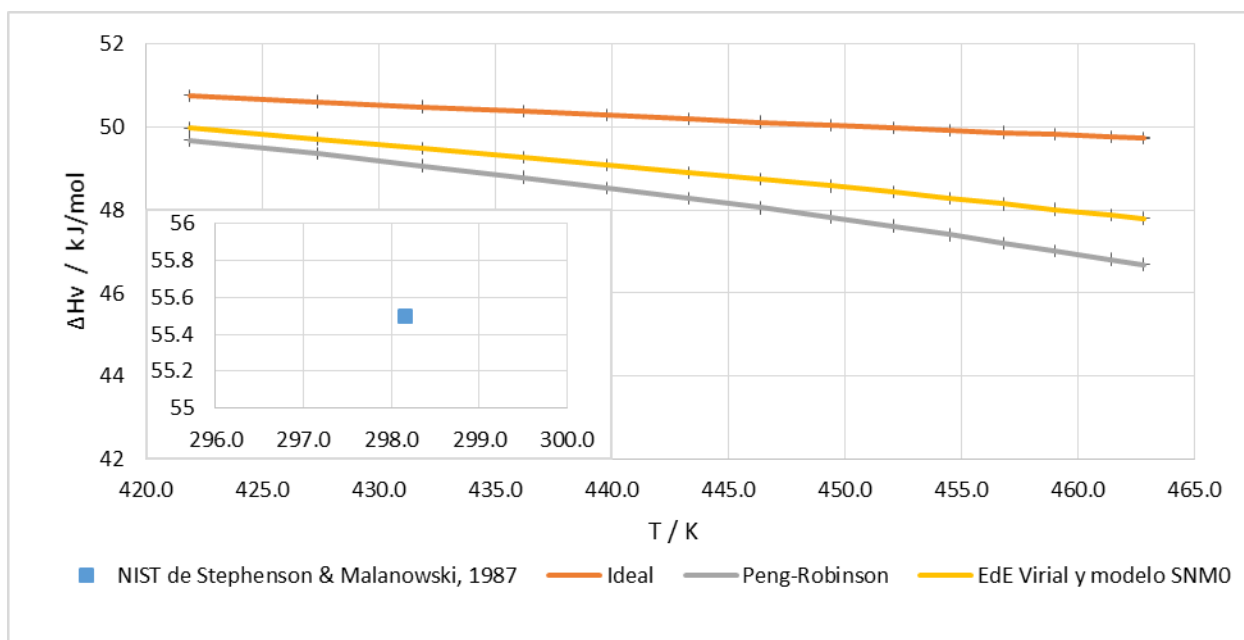


Figura 4.19 Entalpía de vaporización para bencil acetato.

4.3.2.2 Hexil acetato.

El parámetro adimensional ψ se calcula en base al modelo de presión de vapor seleccionado como el de mejor ajuste. La [Figura 4.20](#) muestra la tendencia de este parámetro en función de la temperatura reducida. Se observa que el parámetro ψ disminuye a medida que aumenta la temperatura, con una pendiente más pronunciada que el bencil acetato. La curva del parámetro ψ puede presentar un mínimo generalmente entre 0.7 y 0.9, por lo que la

tendencia mostrada indica que podría tener un mínimo, sin embargo no se encuentra en el rango de temperaturas medido experimentalmente.

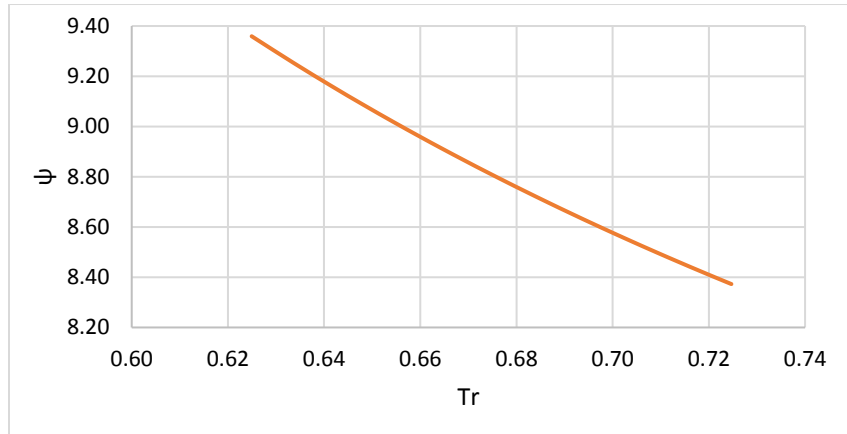


Figura 4.20 ψ para hexil acetato a partir de Antoine.

Se requiere estimar los factores de compresibilidad. La [Tabla 4.16](#), muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Dado que existe una dependencia con la temperatura, el factor de compresibilidad, tanto de vapor como de líquido saturado, debe ser calculado para cada temperatura medida, los cuales se encuentran en la sección de Material Suplementario.

El valor del factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. Además, es posible observar que a medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta, lo cual se condice con el comportamiento esperado, en donde convergen en el punto crítico. Se pueden observar diferencias entre la estimación del factor de compresibilidad de líquido saturado, entre Peng-Robinson y el modelo SNM0, donde Peng-Robinson entrega valores más altos que los calculados por el modelo SNM0.

Tabla 4.16 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para hexil acetato.

Peng-Robinson				EdE Virial		Modelo SNM0	
Z^V		Z^L		Z^V		Z^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.933	0.987	0.013	0.066	0.946	0.985	0.003	0.022

La Figura 4.21, presenta los resultados de la entalpía de vaporización, en base a los valores de ψ y del factor de compresibilidad. Además se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III.

La tendencia de la curva permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 37 kJ/mol y 48 kJ/mol. En base a los tres modelos utilizados, se puede concluir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente. La condición de gas ideal desciende lentamente con el incremento de la temperatura, dado que está condicionada solo por la tendencia de ψ . La ecuación de Peng-Robinson muestra tener el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre las dos situaciones anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciada.

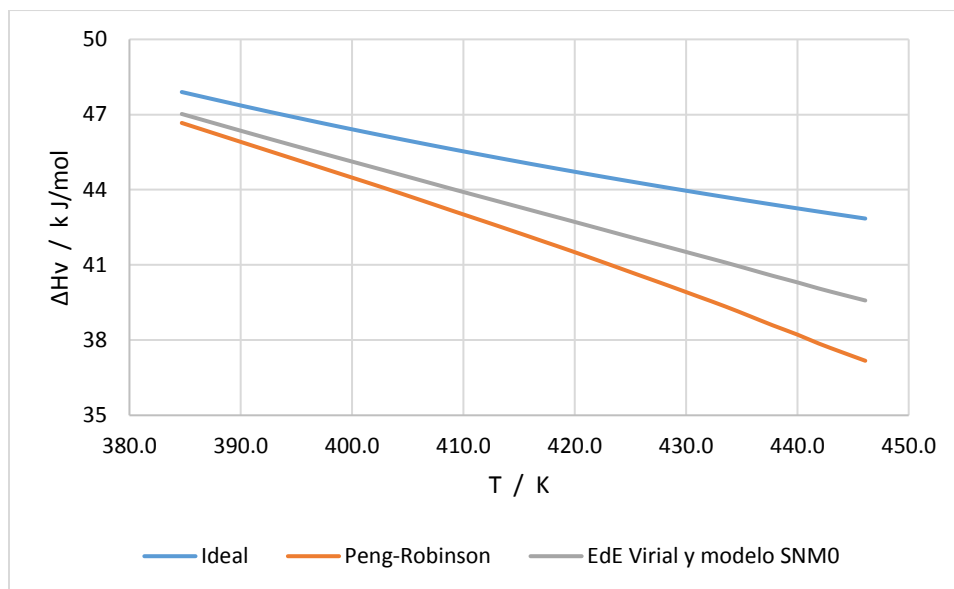


Figura 4.21 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el hexil acetato.

4.3.2.2.1 Análisis de incertidumbres.

El rango de valores para las derivadas de ψ respecto a la temperatura es desde un mínimo de -0.0202 a un máximo de -0.013. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados en la sección de Material Suplementario. Estos valores representan la pendiente de la curva de ψ , mostrada anteriormente en la [Figura 4.20](#), donde se observa en el hexil acetato que la pendiente aumenta negativamente con el incremento de la temperatura. Debido a que el parámetro ψ depende solo de la temperatura, según lo mostrado en la [Tabla 3.4](#), la variación respecto a la presión es igual a cero para todos los casos.

El análisis de las incertidumbres requiere estimar la variación respecto a la temperatura y presión del factor de compresibilidad. La [Tabla 4.17](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión, para el hexil acetato. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson calcula de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura. La derivada del factor de compresibilidad del vapor, aumenta negativamente al aumentar la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por otro lado, la modelación por medio de la EdE Virial permite observar que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, muestra correctamente el comportamiento, aumentando positivamente.

Respecto a la variación con la presión, ambas metodologías obtienen resultados coherentes con el comportamiento de los factores de compresibilidad, en donde la pendiente de Z^V aumenta negativamente, y la de Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son notorias, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Se puede observar que las variaciones respecto a la temperatura son entre dos y cuatro órdenes de magnitud mayores que las variaciones respecto a la presión. Esto muestra la dependencia y sensibilidad del factor de compresibilidad a los cambios en la temperatura.

Tabla 4.17 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el hexil acetato.

	Hexil acetato			
	Peng-Robinson		EdE Virial	Modelo SNM0
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
Mínimo	-3.5E-04	5.2E-05	1.8E-04	1.5E-04
Máximo	-7.5E-05	2.2E-04	5.1E-04	1.4E-03
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
Mínimo	-6.7E-07	2.8E-07	-9.9E-07	2.1E-07
Máximo	-4.9E-07	4.3E-07	-5.2E-07	2.2E-07

Con los resultados anteriores, se puede realizar el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización. Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , definido en el Capítulo 3.4, es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La Tabla 4.18 muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para hexil acetato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El hexil acetato presenta valores de incertidumbres parecidas entre las metodologías utilizadas. El máximo valor para la condición ideal es de 20.72 J/mol (0.043%), 22.47 J/mol (0.048%) para Peng-Robinson y 21.19 J/mol (0.051%) para el tercer método empleado. La tendencia de cada mecanismo es distinta, en donde la condición ideal disminuye al aumentar la temperatura, Peng-Robinson disminuye lentamente, y la EdE Virial más el modelo SNM0, disminuyen llegando a un mínimo para luego aumentar.

Tabla 4.18 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de hexil acetato.

Ideal		Ucomb (ΔH_v) / J/mol			
		Peng-Robinson		EdE Virial y modelo SNM0	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
13.04	20.72	16.89	22.47	17.93	21.19

4.3.2.1.2 Comparación con la literatura.

Los resultados anteriormente presentados, se muestran a continuación. Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el hexil acetato. Cabe mencionar que en la

Figura mostrada no se logra apreciar con totalidad las barras de incertidumbres debido a que su valor es mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La Figura 4.22, muestra los resultados obtenidos para hexil acetato, en base a las tres metodologías de estimación del factor de compresibilidad empleadas. Es posible observar que el rango de los datos reportados se encuentra alejado de los datos de la literatura, con excepción del publicado por (NIST, 2017) desde datos de (Meyer & Awe, 1980), los cuales tienen buena concordancia. Los resultados de este trabajo tienen una tendencia hacia los datos reportados por la literatura, lo que entrega un buen indicio respecto a los resultados. Así también, los valores obtenidos a través de los tres métodos, tienen la tendencia a disminuir con la temperatura, por medio de distintas pendientes.

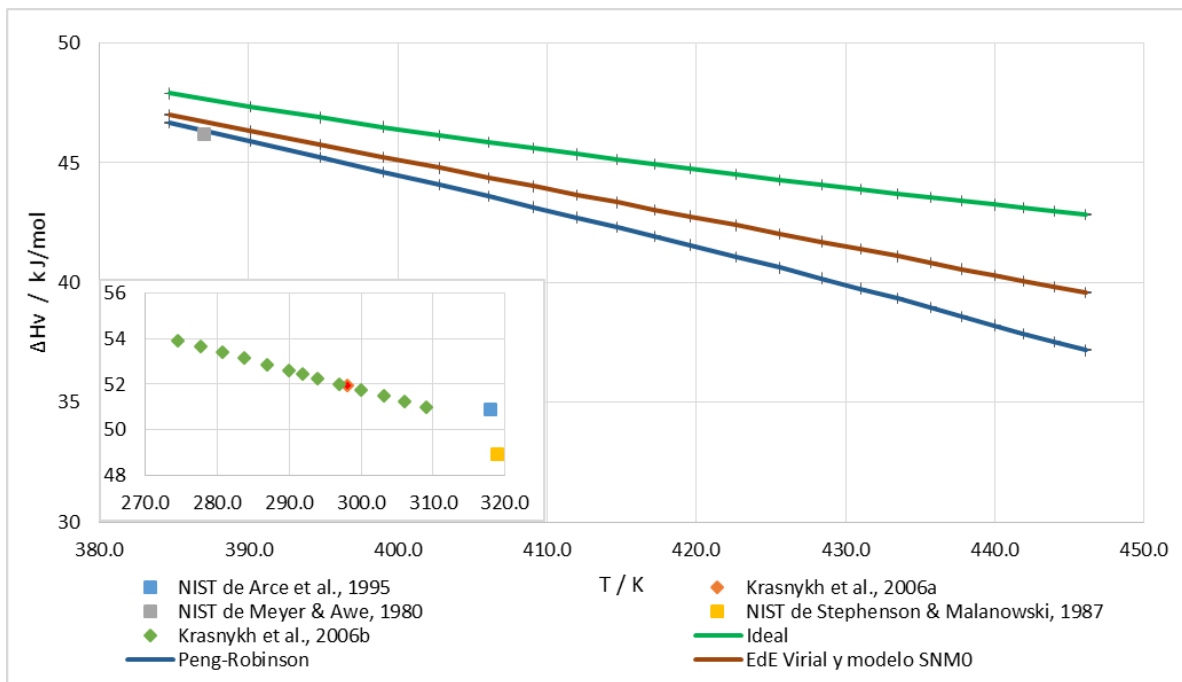


Figura 4.22 Entalpía de vaporización para hexil acetato.

4.3.3 Extrapolación del modelo de Wagner “3, 6” y “2.5, 5” para calcular ΔH_v .

Sobre la base de que el modelo de Wagner tiene la capacidad de extrapolar valores de presión de vapor de manera adecuada al comportamiento real, se realizó la estimación de las entalpías de vaporización fuera del rango medido. Esto con el objetivo de analizar el

comportamiento y corroborar si la tendencia para el etilhexanoato corresponde a una condición puntual o se presenta en todo el rango.

Para el etilhexanoato se estimaron las presiones de vapor por medio de Wagner "3, 6", cubriendo el rango entre 0.5 y 1 de temperatura reducida. La [Figura 4.23](#) muestra el comportamiento de ψ mediante la extrapolación realizada. Se observa en este caso que la forma de la curva de ψ no presenta un mínimo y luego una tendencia positiva, como se esperaría según la literatura (Poling et al., 1988). En cambio, la curva tiene más de un punto singular, es decir, donde la derivada de ψ respecto a la temperatura se vuelve cero. Además, bajo el valor de 0.6 en temperatura reducida, ψ aumenta, sin embargo presenta valores muy altos para ese rango de temperatura. Esto tiene relación con que es un valor modelado y no medido, donde la forma que tenga ψ dependerá de la forma del modelo de presión de vapor.

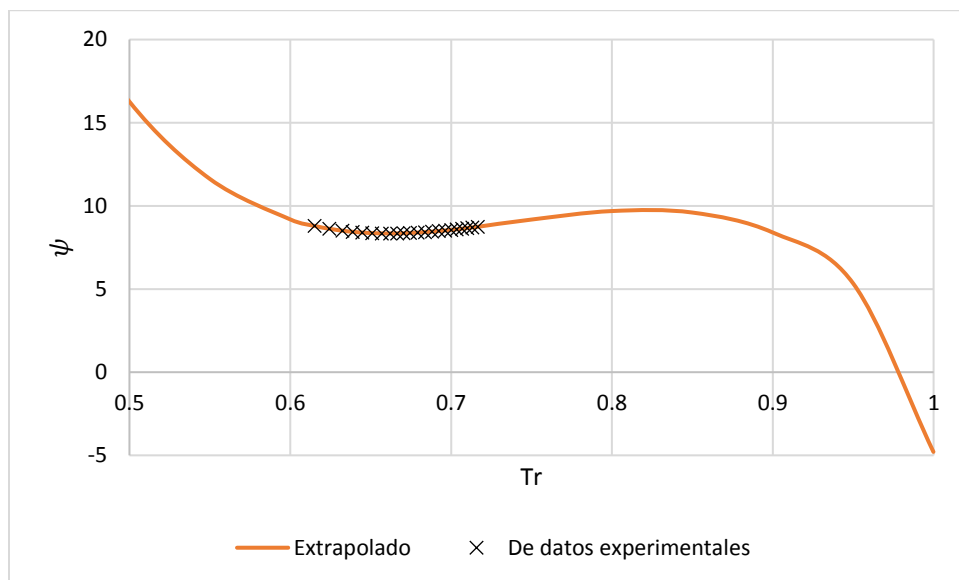


Figura 4.23 Comportamiento de ψ para etilhexanoato por el modelo de Wagner "3, 6" en todo el rango de temperaturas.

El comportamiento de ψ puede observarse en la entalpía, en la [Figura 4.24](#), donde se muestra el mismo rango de temperatura reducida que para ψ . Esto muestra que el peso que tiene la curva de ψ sobre el valor final de la entalpía de vaporización es muy alto, donde sin importar el modelo de estimación del factor de compresibilidad, la forma obtenida de la curva de entalpía es la misma, con excepción de los valores cercanos a la temperatura crítica, en donde las diferentes modelaciones del factor de compresibilidad sí generan un cambio. En este caso

el modelo de Peng-Robinson no estima valores de Z de líquido ni de vapor cercanos a la condición crítica. Además se observa que la extrapolación para valores menores al rango experimental aumenta, sin embargo la curvatura no presenta la concavidad esperada, siendo contraria a la forma esperada por la literatura.

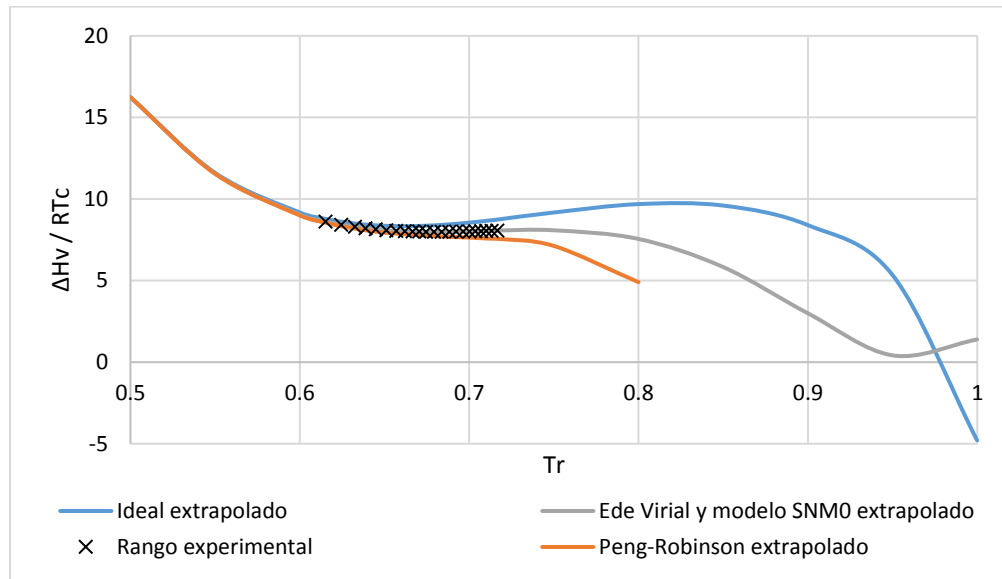


Figura 4.24 Extrapolación de los valores de entalpía por medio del uso de Wagner "3, 6" para etilhexanoato.

En base al comportamiento de la entalpía de vaporización, que no se corresponde con el reportado en la literatura es que se realiza la recomendación de, en primer lugar, utilizar un modelo de presión de vapor más simple, como el modelo de Antoine, el cual presenta un buen comportamiento para el parámetro ψ y para la entalpía de vaporización. En segundo lugar se recomienda no extrapolar la entalpía, es decir, a pesar de que el modelo de presión de vapor tiene la capacidad de extrapolar datos, como ocurre con Wagner, se observa que los resultados para la entalpía de vaporización no son coherentes con lo esperado.

El mismo análisis es realizado para el etilbutirato, con el modelo de Wagner "2.5, 5". Este compuesto presenta un comportamiento adecuado en el rango medido, sin embargo al extrapolar el modelo la tendencia cambia de forma, según lo observado en la [Figura 4.25](#). El parámetro ψ de este compuesto no presenta solo un mínimo para luego aumentar, sino que que la extrapolación antes del rango experimental disminuye tendiendo a cero, mientras que

la extrapolación por sobre 0.7 en temperatura reducida tiende a un mínimo para luego aumentar pronunciadamente.

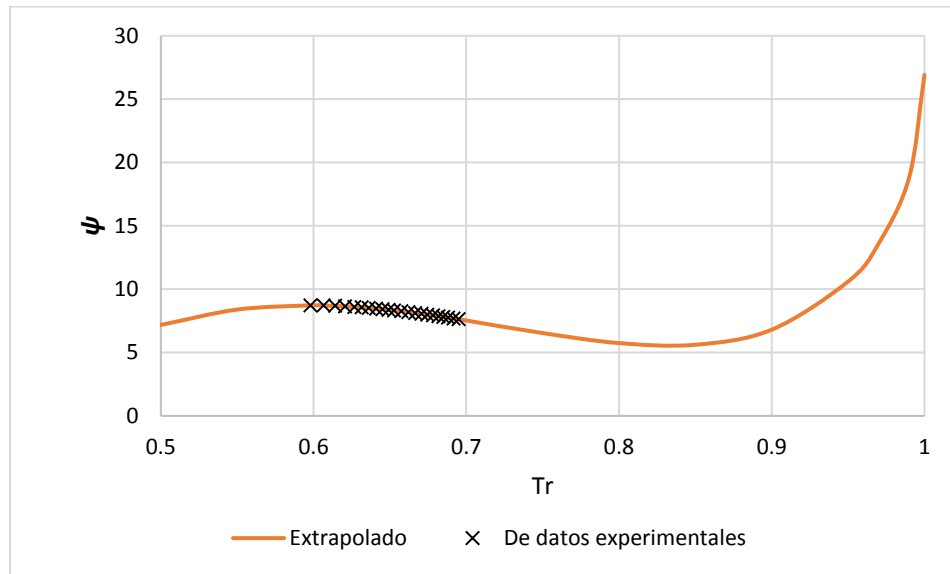


Figura 4.25 Comportamiento de ψ para etilbutirato por el modelo de Wagner "2.5, 5".

El comportamiento de ψ se ve reflejado nuevamente en la entalpía, en la [Figura 4.26](#), donde se muestra el mismo rango de temperatura reducida que para la curva de ψ . La forma obtenida de la curva de entalpía es similar entre todos los modelos, excepto cerca de la temperatura crítica. En este caso, dado que ψ tiende a disminuir para valores menores a 0.6 en temperatura reducida, la entalpía también lo hace. Esto es completamente distinto a lo esperado normalmente, donde los valores deberían aumentar. Además, los valores cercanos a la temperatura crítica difieren entre los modelos, debido a la estimación del factor de compresibilidad. En este caso el modelo de Peng-Robinson no estima valores de Z de líquido ni de vapor cercanos a la condición crítica, mientras que la EdE Virial más el modelo SNM0 presenta valores negativos en la condición crítica.

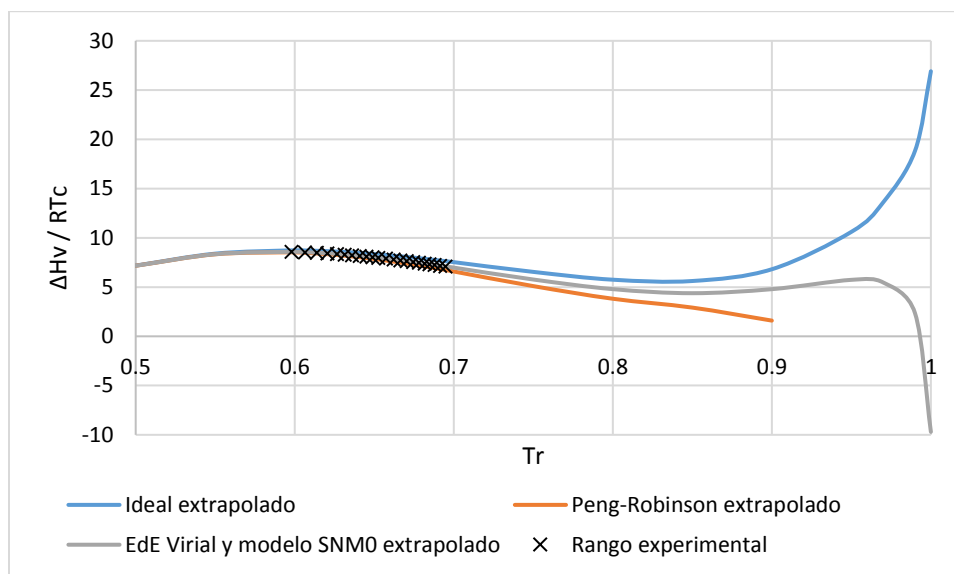


Figura 4.26 Extrapolación de los valores de entalpía por medio del uso de Wagner "2.5, 5" para etilbutirato,

El parámetro ψ al ser la derivada del modelo de presión de vapor, se ve afectado por todas las variaciones en los valores, por lo que es altamente sensible al ajuste de los parámetros, esto implica que su comportamiento, el cual influye en la entalpía de vaporización, se verá afectado por cada una de las variaciones con la temperatura, resultando en una tendencia no concordante con la literatura.

La recomendación de no extrapolar los datos por medio del modelo de Wagner para calcular la entalpía de vaporización, es aplicable a todos los compuestos, no solo a aquellos que presentan un comportamiento fuera de lo habitual en el rango medido, dado que los errores de ajuste se mostrarán en el resto del rango de temperatura.

Conclusiones

Se realizaron mediciones de presión de vapor para compuestos de aroma de manzana y aroma de uva, ajustando los parámetros de cuatro modelos. Además se estimaron entalpías de vaporización a partir de la información experimental de presión vapor, para el mismo rango de temperaturas.

Las mediciones de presión de vapor presentan incertidumbres asociada a los instrumentos, de 0.1 K para la temperatura y 0.01 kPa para la presión.

La información experimental de presión de vapor se midió en el rango de 15 a 105 kPa para los aromas de manzana y aromas de uva, con excepción del compuesto bencil acetato, el cual fue medido entre 15 y 53 kPa. Dentro de los aromas de manzana, el etilbutirato presenta un rango de temperatura entre 340.1 K y 395.2 K, mientras que el etilhexanoato de 378.4 K a 440.9 K. Por su parte, de los aromas de uva, el bencil acetato presenta un rango entre 421.9 K y 462.8 K, mientras que el hexil acetato de 384.7 K a 446.1 K. Los cuatro compuestos tienen un comportamiento acorde con lo reportado por otros autores en el mismo rango.

El modelo de mejor ajuste para cada compuesto corresponde al de menor *rmsd*, donde para el etilbutirato corresponde a Wagner “2.5, 5” con un *rmsd* de 0.29%, para el etilhexanoato corresponde a Wagner “3, 6” con un *rmsd* de 0.78%, para el bencil acetato y el hexil acetato es Antoine, con un *rmsd* de 0.27% y 0.23%, respectivamente. Por otro lado, se observa que el análisis de residuos de cada modelo se ve fuertemente afectado por la precisión de los parámetros para predecir los valores de presión de vapor. En todos los casos el modelo de Antoine Extendido no presenta un mejor ajuste que la versión clásica de Antoine.

Sobre la estimación de entalpías de vaporización, los aromas de manzana presentan un rango entre 30 kJ/mol y 40 kJ/mol, con una incertidumbre combinada expandida menor 0.032 kJ/mol. Respecto a los aromas de uva, la entalpía de vaporización se encuentra entre 40 kJ/mol a 50 kJ/mol, con una incertidumbre combinada expandida menor al 0.022 kJ/mol. A modo general la literatura no registra información para el rango de temperatura medido, con excepción de dos datos para el etilbutirato y un dato para el hexil acetato.

Respecto a los métodos utilizados para estimar el factor de compresibilidad, que afecta directamente a la determinación de la entalpía de vaporización, tanto la EdE de Peng-

Robinson como la EdE Virial más modelo SNM0 entregan buenos resultados, ambos modelando el factor de compresibilidad de vapor descendente a medida que aumenta la temperatura y el factor de líquido ascendente bajo las mismas condiciones. La condición de gas ideal, con un Z de vapor igual a uno y un Z de líquido igual a cero, entrega un valor constante en todo el rango. Se logra observar que Peng-Robinson entrega valores que varían más rápido con la temperatura, mientras que el tercer mecanismo presenta variaciones menores a medida que la temperatura se incrementa.

La estimación de la entalpía de vaporización depende del parámetro ψ , del cual se desprende que independiente del compuesto, debe presentar un rango en donde descienda con la temperatura, el cual puede o no observarse en este estudio, así como puede o no tener un mínimo, dependiendo del rango en donde haya sido medido. El parámetro ψ influye en la forma de la entalpía de vaporización, por lo que el modelo de presión de vapor seleccionado debe entregar un comportamiento de la entalpía de vaporización acorde con la literatura. Además, este parámetro no puede ser extrapolado, a pesar de que el modelo de presión de vapor permita extrapolar valores de temperatura, dado que los errores son notorios y entrega un comportamiento anormal respecto al esperado.

En base a lo anterior es posible decir que la entalpía de vaporización reportada no es extrapolable fuera del rango de temperatura medido por medio de la presión de vapor, en donde el parámetro ψ influye en esta característica, y su modelo de presión de vapor debe estar relacionado con la tendencia correcta de la entalpía. Se observa además, que las metodologías para ΔZ_v influyen en la variación del ΔH_v respecto a la temperatura, en donde Peng-Robinson presenta la disminución más rápida, EdE Virial más modelo SNM0 un velocidad de cambio intermedia y la condición ideal no necesariamente disminuye con la temperatura, donde en muchos casos aumenta, por lo que no es recomendada para usos posteriores.

Los resultados reportados representan una gran contribución a la información actual presente en la literatura, puesto que son necesarios para el desarrollo del diseño de procesos para la recuperación de compuestos volátiles de aroma de fruta en la industria de alimentos y cosmética.

Proyecciones de la Investigación

Para finalizar este trabajo de tesis, se han identificado las situaciones particulares que requieren de una futura investigación, lo cual representa una oportunidad para complementar el proyecto presentado, aportando nuevos conocimientos al estudio ya realizado.

1. Aromas de uva.

La revisión bibliográfica muestra que la familia de los ésteres es la más importante, junto con cetonas y aldehídos, por lo que medir presiones de vapor de otros aromas de uva complementaría la información presentada en este trabajo. Además dado que se cuenta con la metodología para la estimación de entalpías, el aporte de información sería altamente apreciado.

2. Mezclas de aromas.

El análisis para compuestos puros es valioso en sí mismo, sin embargo, se requiere de un análisis de mezcla de compuestos para analizar las propiedades termodinámicas al interactuar entre sustancias, evaluando los cambios en las temperaturas y en la entalpía de vaporización.

3. Datos experimentales de entalpía de vaporización.

Las estimaciones realizadas en este trabajo, en su gran mayoría no son comparables con la literatura, dado que no se encuentran en el mismo rango de temperaturas, por lo que contar con mediciones experimentales permitiría complementar los resultados de este estudio. Además, el obtener información experimental permitiría determinar el comportamiento real del parámetro ψ , identificando la forma y tendencia de su curva, independiente del modelo de presión de vapor.

Referencias

- Ambrose, D. (1986). The correlation and estimation of vapour pressures IV. Observations on Wagner's method of fitting equations to vapour pressures. *J. Chem. Thermodyn.*, 18(1), 45–51.
- Arce, A., Blanco, A., Martinez-Ageitos, J., & Soto, A. (1995). Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Methanol + Hexyl Acetate and Ethanol + Hexyl Acetate. *J. Chem. Eng. Data*, 40, 515–518.
- Aspen Technology Inc. (2012). Aspen Physical Property System. *Software Engineering Documentation*, 1–336.
- Barret, D. M., Somogyi, L., & Ramaswamy, H. (2005). *Processing Fruits: Science and technology. Processing Fruits: Science and Technology*.
<https://doi.org/10.1201/9781420040074.ch20>
- Bejarano, A., López, P. I., Del Valle, J. M., & De La Fuente, J. C. (2015). High-pressure (vapour + liquid) equilibria for ternary systems composed by {(E)-2-hexenal or hexanal + carbon dioxide + water}: Partition coefficient measurement. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 89, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.003>
- Bejarano, A., Simões, P. C., & del Valle, J. M. (2016). Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 107, 321–348. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.021>
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food chemistry. Food Chemistry*.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7>
- Bomben, J. L., Bruin, S., Thijssen, H. A. C., & Merson, R. L. (1973). Aroma recovery and retention in concentration and drying of foods. *Advances in Food Research*, 20(C), 1–111. [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60191-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60191-3)
- Börjesson, J., Karlsson, H. O. E., & Trägårdh, G. (1996). Pervaporation of a model apple juice aroma solution: Comparison of membrane performance. *Journal of Membrane Science*, 119(2), 229–239. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00123-8](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00123-8)
- Brunner, G. (1994). *Gas Extraction. An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*. (H. Baumgärtel, E. U. Franck, & W. Grünbein, Eds.). Springer.
- Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: Technology and application to food processing.

Journal of Food Engineering, 67(1–2), 21–33.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>

- Chirico, R. D., Frenkel, M., Diky, V. V., Marsh, K. N., & Wilhoit, R. C. (2003). ThermoML-An XML-based approach for storage and exchange of experimental and critically evaluated thermophysical and thermochemical property data. 2. Uncertainties. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(5), 1344–1359. <https://doi.org/10.1021/jc0034088i>
- Covarrubias-Cervantes, M., Mokbel, I., Champion, D., Jose, J., & Voilley, A. (2004). Saturated vapour pressure of aroma compounds at various temperatures. *Food Chemistry*, 85(2), 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.004>
- Dimick, P. S., Hoskin, J. C., & Acree, T. E. (1983). Review of apple flavor--state of the art. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 18(4), 387–409. <https://doi.org/10.1080/10408398309527367>
- Fair, J. R., Steinmeyer, D. E., Penney, W. R., & Crocker, B. B. (1999). Gas Absorption and Gas-Liquid System Design. In R. H. Perry & D. W. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (McGraw-Hil, pp. 1–98). [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(99\)00078-3](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(99)00078-3)
- Fárková, J., & Wichterle, I. (1993). Vapour pressures of some ethyl and propyl esters of fatty acids. *Fluid Phase Equilibria*, 90(1), 143–148. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)85009-B](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)85009-B)
- Gárate, M. P., Bejarano, A., & de la Fuente, J. C. (2016). Vapour pressures for 1-(butoxymethoxy)butane (dibutoxymethane) and 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-4-methoxybutane (methyl nonafluorobutyl ether) over the pressure range of (15–80) kPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 101, 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.06.025>
- Gardner, G. S., & Brewer, J. E. (1937). Vapor Pressure of Commercial High-Boiling Organic Solvents. *Industrial and Engineering Chemistry*, 29(2), 179–181. <https://doi.org/10.1021/ie50326a014>
- Hernández, P., & Ortega, J. (1997). Vapor-Liquid Equilibria and Densities for Ethyl Esters (Ethanoate to Butanoate) and Alkan-2-ol (C 3 -C 4) at 101 . 32 kPa, 42, 1090–1100.
- Jackson, R. S. (2008). *Wine Science Principles and Applications* (Third). Elsevier Ltd.
- Joback, K. G., & Reid, R. C. (1987). Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chemical Engineering Communications*, 57(1–6), 233–243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>

- Karlsson, H. O. E., & Trägårdh, G. (1997). Aroma Recovery during Beverage Processing. *Journal of Food Engineering*, 34(2), 159–178. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(97\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(97)00081-2)
- Krasnykh, E. L., Verevkin, S. P., Koutek, B., & Doubek, J. (2006). Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 38(6), 717–723. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.08.003>
- Lee, B. I., & Kesler, M. G. (1975). A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE Journal*, 21(3), 510–527. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>
- Mchaweh, A., Alsaygh, A., Nasrifar, K., & Moshfeghian, M. (2004). A simplified method for calculating saturated liquid densities. *Fluid Phase Equilibria*, 224(2), 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.054>
- Meneses, D. A., Bejarano, A., & De La Fuente, J. C. (2014). Vapor pressure data for ethyl-2-methylbutyrate, hexanal and (E)-2-hexenal at a pressure range of (25 to 190) kPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 74, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.03.006>
- Meyer, E. F., & Awe, M. J. (1980). Cohesive Energies in Polar Organic Liquids. 4. n-Alkyl Acetates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 25(4), 371–374. <https://doi.org/10.1021/je60087a030>
- Mulero, A., Cachadiña, I., & Parra, M. I. (2006a). Liquid saturation density from predictive correlations based on the corresponding states principle. 2. Results for 49 families of fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(20), 6864–6873. <https://doi.org/10.1021/ie0600442>
- Mulero, A., Cachadiña, I., & Parra, M. I. (2006b). Liquid Saturation Density from Predictive Correlations Based on the Corresponding States Principle. Part 1: Results for 30 Families of Fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(5), 1840–1848. <https://doi.org/10.1021/ie0600442>
- Neese, F. (2012). The ORCA program system. *WIREs Comput Mol Sci*, 2, 73–78.
- Nilsson, S., & Wadsö, I. (1986). Thermodynamic properties Enthalpies and heat of some of esters Enthalpies of solution in water and enthalpies of vaporization and heat capacities. *J. Chem. Thermodyn.*, 18, 673–681. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90070-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90070-4)

- NIST. (2017). Libro del Web de Química del NIST. Retrieved October 7, 2018, from <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ODEPA. (2013). Panorama nacional e internacional de jugo de frutas y hortalizas. *Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (Odepa) Del Ministerio de Agricultura, Gobierno de Chile*.
- ODEPA. (2018a). Boletín de Frutas y Hortalizas Procesadas a Enero 2018. *Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (Odepa) Del Ministerio de Agricultura, Gobierno de Chile*.
- ODEPA. (2018b). Boletín de Frutas y Hortalizas Procesadas a Julio 2018. *Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (Odepa) Del Ministerio de Agricultura, Gobierno de Chile*, pp. 1–18.
- Palczewska-Tulinska, M., & Oracz, P. (2006). Vapor pressures of hexanal, 2-methylcyclohexanone, and 2-cyclohexen-1-one. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2), 639–641. <https://doi.org/10.1021/je0504358>
- Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- Poling, B. P., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (1988). *The properties of gases & liquids. Experimental Thermal and Fluid Science* (Vol. 1). [https://doi.org/10.1016/0894-1777\(88\)90021-0](https://doi.org/10.1016/0894-1777(88)90021-0)
- Redlich, O., & Kwong, J. N. S. (1949). On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233–244.
- Rizvi, S. S. H. (2010). *Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries. Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857090751>
- Sanz, C., Olías, J. M., & Perez, A. G. (1997). Aroma biochemistry of fruits and vegetables. In F. A. Tomas-Barberan & R. J. Robins (Eds.), *Phytochemistry of Fruit and Vegetables* (pp. 125–155). New York.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *SEPARATION PROCESS PRINCIPLES Chemical and Biochemical Operations* (Third). John Wiley & Sons, Inc.
- Seader, J. D., Siirola, J. J., & Barnicki, S. D. (1999). Distillation. In R. H. Perry & D. W. Green (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (McGraw-Hil, pp. 1–108).
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (1997). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (Quinta). McGraw-Hill.

- Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)
- Stephenson, R. M., & Malanowski, S. (1987). *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>
- Stull, D. R. (1947). Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(4), 517–540. <https://doi.org/10.1021/ie50448a022>
- The MathWorks Inc. (2016). MATLAB Curve Fitting Toolbox™. Natick, Massachusetts, United States.
- The MathWorks Inc. (2018). Curve Fitting Toolbox™ User's Guide R2018b. Natick, Massachusetts, United States.
- Tsonopoulos, C. (1974). An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. *AIChE Journal*, 20(2), 263–272.
- Verevkin, Beckhouse, H.-D., & Rüchardt, C. (1992). Geminale Substituenteneffekte Teil 5. Standardbildungsenthalpien von alkylsubstituierten Malonsäure- und α -Aminocarbonsäureestern. *Thermochimica Acta*, 197, 27–39.
- Verevkin, S. P., & Heintz, A. (1999). Determination of vaporization enthalpies of the branched esters from correlation gas chromatography and transpiration methods. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44(6), 1240–1244. <https://doi.org/10.1021/je990122a>
- Verevkin, S. P., Krasnykh, E. L., Vasiltsova, T. V., Koutek, B., Doubisky, J., & Heintz, A. (2003). Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear aliphatic aldehydes. *Fluid Phase Equilibria*, 206, 331–339.
- Wagner, W. (1973). New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. *Cryogenics*, 13(8), 470–482. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(73\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0011-2275(73)90003-9)
- Wang, G. Q., Yuan, X. G., & Yu, K. T. (2005). Review of Mass-Transfer Correlations for Packed Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8715–8729.
- Weast, R. C., & Astle, M. J. (1992). *CRC Handbook of Data on Organic Compounds vol 1 and 2*. Florida: CRC Press Inc.
- Wiberg, K. B., & Waldron, R. F. (1991). Lactones. 2. Enthalpies of Hydrolysis, Reduction, and

Formation of the C₄–C₁₃ Monocyclic Lactones. Strain Energies and Conformations.
Journal of the American Chemical Society, 113(20), 7697–7705.

<https://doi.org/10.1021/ja00020a036>

Yang, S., Wang, Y., Wang, X., Zhu, Y., & Chen, N. (2013). Isobaric vapor-liquid equilibrium of binary systems of decane with p-, o-, m-xylene at 20 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 337, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.09.019>

Yaws, C. L. (2015). *The Yaws Handbook of Vapor Pressure. The Yaws Handbook of Vapor Pressure*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802999-2.00001-5>

ANEXO I: Derivadas de ψ y ΔZ_v

Tabla A.I.1 Expresiones de las derivadas de ψ respecto a la temperatura según el modelo de presión de vapor.

$\partial\psi/\partial T$	Expresión
Antoine	$\frac{2 \cdot B \cdot C \cdot T}{(C + T)^3 \cdot T_c}$
Antoine Extendido	$\frac{1}{(C + T)^3 \cdot T_c} \cdot (C^3 \cdot E - 2 \cdot B \cdot C \cdot T + 2 \cdot C^3 \cdot D \cdot T + 3 \cdot C^2 \cdot E \cdot T + 6 \cdot C^2 D \cdot T^2 + 3 \cdot C \cdot E \cdot T^2 + 6 \cdot C \cdot D \cdot T^3 + E \cdot T^3 + 2 \cdot D \cdot T^4 + F \cdot G \cdot (1 + G) \cdot (C + T)^3 \cdot T_r^G \cdot T_c^G)$
Wagner "3, 6"	$\frac{1}{T_c^6} \cdot \left(\frac{b (0.25 T + 0.5 T_c) \cdot T_c^4}{\tau^{0.5}} - 0.5 b \tau^{0.5} \cdot T_c^5 + T (c \cdot T_c^3 (-6T + 6T_c) + d (30 T^4 - 120 T^3 \cdot T_c + 180 T^2 \cdot T_c - 120 T \cdot T_c^3 + 30 T_c^4)) \right)$
Wagner "2.5, 5"	$\frac{1}{\tau^{0.5} \cdot T_c^5} \cdot (d \cdot T \cdot \tau^{0.5} (-20 T^3 + 60 T^2 \cdot T_c - 60 T \cdot T_c^2 + 20 T_c^3) + T_c^3 (-1.5 c \tau^2 \cdot T_c + c \cdot \tau \cdot (2.25 T + 1.5 T_c) + b (0.25 T + 0.5 T_c - 0.5 \tau \cdot T_c)))$

Tabla A.I.2 Expresiones para la variación de Z respecto a temperatura y presión para la EdE de Peng-Robinson.

Derivadas	Expresión
$\partial Z/\partial T$	$- \left(P(-b^3 P^2 - 2b^2 P(bP + RT) + a b P \sqrt{T_r} \kappa f' + 3a b P f'^2) + R T Z(4b^2 P + 2b(bP + RT) - a\sqrt{T_r} \kappa f' - 2a f'^2) - bR^2 T^2 Z^2) \right) / \left(R^3 T^4 \left(-\frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} - \frac{2bP(bP + RT)}{R^2 T^2} + \frac{aP f'^2}{R^2 T^2} + 2Z(-1 + B') + 3Z^2 \right) \right)$
	$f' = (1 + 0.2699(-1 + \sqrt{T_r}) (-1.38807 + \omega(-5.71419 + \omega)))$
$\partial Z/\partial P$	$-(b^3 P^2 + 2b^2 P(bP + RT) - 2a b P f'^2 R T Z(-4b^2 P - 2b(bP + RT) + a f'^2) + bR^2 T^2 Z^2) / \left(R^3 T^3 \left(-\frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} - \frac{2bP(bP + RT)}{R^2 T^2} + \frac{aP f'^2}{R^2 T^2} + 2Z \left(-1 + \frac{bP}{RT} \right) + 3Z^2 \right) \right)$

Tabla A.I.3 Expresiones para la variación de Z respecto a la temperatura y presión para la EdE Virial y el modelo SNM0.

Derivada	Expresión
$\partial Z^V / \partial T$	$\frac{1}{P_c T^{10}} P T_c \left(0.66 T^7 T_c - 7 a T^2 T_c^6 + T^6 T_c^2 (0.4155 - 0.993 \omega) + T^8 (-0.1445 - 0.0637 \omega) \right.$ $\left. + T_c^8 (0.005463 + 0.072 \omega) + T^5 T_c^3 (0.0484 + 1.692 \omega) \right)$
$\partial Z^V / \partial P$	$\frac{1}{P_c T} T_c \left(0.1445 - \frac{0.33 T_c}{T} - \frac{0.1385 T_c^2}{T^2} - \frac{0.121 T_c^3}{T^3} + \frac{a T_c^6}{T^6} - \frac{0.000607 T_c^8}{T^8} \right.$ $\left. + \omega \left(0.0637 + \frac{0.331 T_c^2}{T^2} - \frac{0.423 T_c^3}{T^3} - \frac{0.331 T_c^8}{T^8} \right) \right)$
$\partial Z^L / \partial T$	$\left(P \left(1.658 - \frac{2.658 T_r}{\alpha_{SRK}} - 1.169 \cdot \tau_{SNM0}^{1/3} - 1.818 \cdot \tau_{SNM0}^{2/3} - 2.161 \cdot \tau_{SNM0}^{4/3} \right. \right.$ $\left. - \left(T (-271.471 + \omega (-288.713 + 32.2831 \omega)) \left(-2.658 + \frac{0.389667}{\tau_{SNM0}^{2/3}} \right. \right. \right.$ $\left. \left. + \frac{1.212}{\tau_{SNM0}^{1/3}} + 2.88133 \cdot \tau_{SNM0}^{1/3} \right) \right) / \left(T_c (\alpha_{SRK}^{1/2} / 0.176)^3 \right) \right)$ $/ \left(R T^2 \rho_c \left(1.658 - \frac{2.658 T}{\alpha_{SRK}} - 1.169 \cdot \tau_{SNM0}^{1/3} - 1.818 \cdot \tau_{SNM0}^{2/3} - 2.161 \right. \right.$ $\left. \left. \cdot \tau_{SNM0}^{4/3} \right)^2 \right)$
$\partial Z^L / \partial P$	$(R T \rho_c \rho_0)^{-1}$

ANEXO II: Estimación de entalpía de vaporización para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.

A.II.1 Etil-2-metilbutirato.

El parámetro adimensional ψ se calcula en base al modelo Wagner "3, 6" el cual es el de mejor ajuste según (Meneses et al., 2014). La Figura A.II.1 muestra que el parámetro ψ disminuye a medida que aumenta la temperatura. La tendencia mostrada indica que podría tener un mínimo, sin embargo no se encuentra en el rango de temperaturas medido experimentalmente.

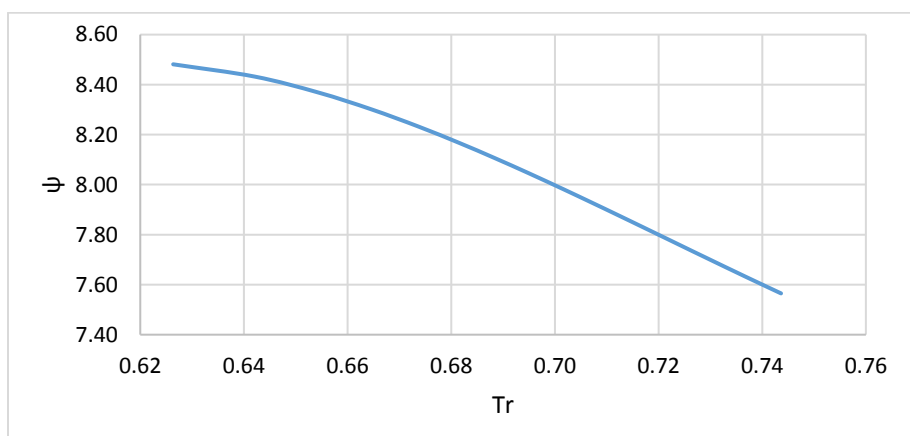


Figura A.II.1 ψ para etil-2-metilbutirato a partir de Wagner "3, 6".

Se requiere estimar los factores de compresibilidad. La Tabla A.II.1, muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Los valores de Z^V y Z^L calculados para cada temperatura medida se encuentran en la sección de Material Suplementario.

El valor del factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. Además, es posible observar que a medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta. Se pueden observar diferencias entre la estimación del factor de compresibilidad de líquido saturado, entre Peng-Robinson y el modelo SNM0, donde Peng-Robinson entrega valores más altos que los calculados por el modelo SNM0.

Tabla A.II.1 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para etil-2-metilbutirato.

Peng-Robinson				EdE Virial		Modelo SNM0	
Z^V		Z^L		Z^V		Z^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.896	0.982	0.018	0.102	0.924	0.980	0.005	0.036

La [Figura A.II.2](#), presenta los resultados de la entalpía de vaporización. Se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III. La tendencia de la curva permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 28 kJ/mol y 41 kJ/mol. En base a los tres modelos utilizados, se puede concluir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente. La condición de gas ideal desciende lentamente con el incremento de la temperatura, dado que está condicionada por la tendencia de ψ . La ecuación de Peng-Robinson muestra tener el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre los dos enfoques anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciada.

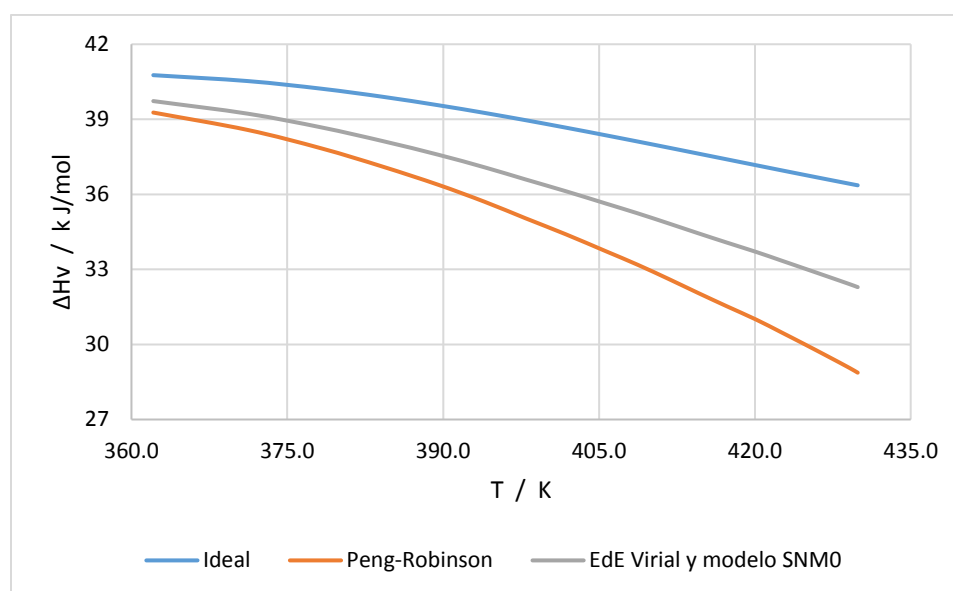


Figura A.II.2 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el etil-2-metilbutirato

A.II.1.1 Análisis de incertidumbres.

El rango de valores para las derivadas de ψ respecto a la temperatura es desde un mínimo de -0.017 a un máximo de -0.003. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados en la sección de Material Suplementario. Estos valores tienen la tendencia a aumentar negativamente con el incremento de la temperatura. Debido a que el parámetro ψ depende solo de la temperatura, según lo mostrado en la [Tabla 3.4](#), la variación respecto a la presión es igual a cero.

La [Tabla A.II.2](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson calcula de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura. La derivada del factor de compresibilidad del vapor, aumenta negativamente con la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por otro lado, la modelación por medio de la EdE Virial muestra que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, estima correctamente el comportamiento, aumentando positivamente.

Respecto a la variación con la presión, ambas metodologías obtienen resultados coherentes con el comportamiento de los factores de compresibilidad, en donde la pendiente de Z^V aumenta negativamente, y la de Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son importantes, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Tabla A.II.2 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el etil-2-metilbutirato.

	Etil-2-metilbutirato			
	Peng-Robinson	EdE Virial	Modelo SNM0	
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
Mínimo	-5.8E-04	7.7E-05	2.6E-04	2.3E-04
Máximo	-1.1E-04	3.6E-04	7.2E-04	2.5E-03
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
Mínimo	-5.8E-07	2.4E-07	-8.3E-07	1.9E-07
Máximo	-4.3E-07	3.6E-07	-4.0E-07	2.0E-07

Se realizó el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización. Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La [Tabla A.II.3](#) muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para etil-2-metilbutirato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El etil-2-metilbutirato presenta incertidumbres levemente diferentes entre los métodos empleados. El máximo valor para la condición ideal es de 16.71 J/mol (0.045%), Peng-Robinson de 20.08 J/mol (0.069%) y el tercer método de 27.80 J/mol (0.086%). La tendencia de la incertidumbre bajo la condición ideal, es aumentar, sin embargo llega a un valor constante al seguir aumentando la temperatura, por su parte las incertidumbres de las otras dos metodologías, tienden a aumentar con el incremento de la temperatura.

Tabla A.II.3 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de etil-2-metilbutirato.

Ideal		Ucomb (ΔH_v) / J/mol Peng-Robinson		EdE Virial ^V y modelo SNM0 ^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
3.04	16.71	5.23	20.08	3.61	27.80

A.II.1.2 Comparación con la literatura.

Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el etil-2-metilbutirato. Cabe mencionar que en la Figura mostrada no se logra apreciar con totalidad las barras de incertidumbres debido a que su valor es mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La [Figura A.II.3](#), muestra la información de entalpía de vaporización para el etil-2-metilbutirato, incluyendo los resultados de este trabajo y los presentes en la literatura. Al igual que los casos anteriores, los rangos en donde se presenta la información son diferentes, por lo que no es posible realizar una comparación directa de los datos. Es posible observar

que los resultados de este trabajo tienden hacia los valores de (Verevkin et al., 1992), lo que entrega algunos indicios de la estimación realizada. Los valores calculados tienen además el comportamiento esperado de disminuir a medida que se incrementa la temperatura.

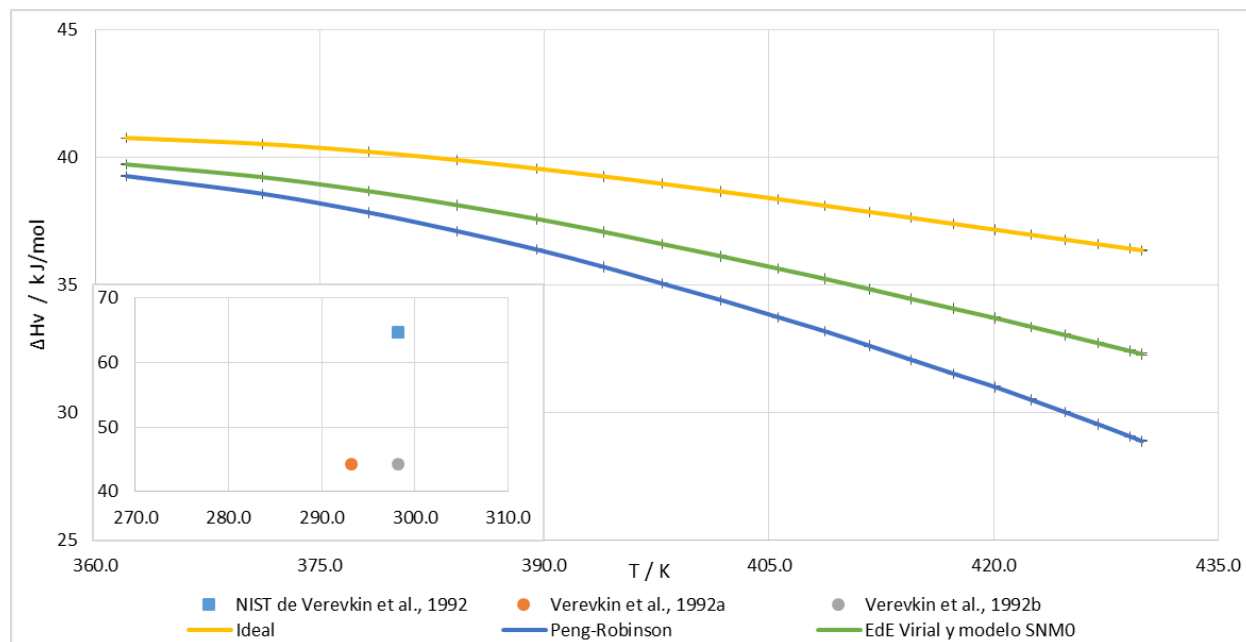


Figura A.II.3 Entalpía de vaporización para etil-2-metilbutirato.

A.II.2 Hexanal.

El parámetro adimensional ψ se calcula en base al modelo Wagner “2.5, 5” el cual es el de mejor ajuste según (Meneses et al., 2014). La [Figura A.II.4](#) muestra que el hexanal presenta un mínimo cerca de la zona final del rango de temperatura.

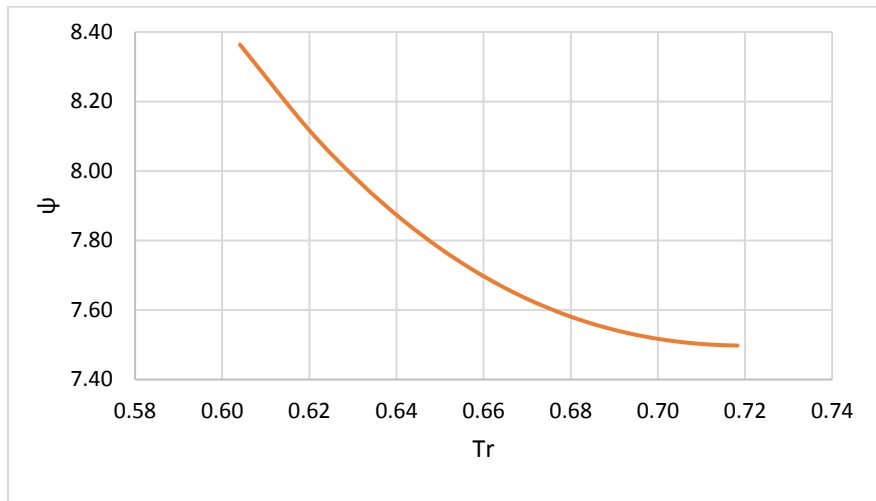


Figura A.II.4 ψ para hexanal a partir de Wagner "2.5, 5".

Se requiere estimar los factores de compresibilidad. La [Tabla A.II.4](#), muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Los valores de Z^V y Z^L calculados para cada temperatura medida se encuentran en la sección de Material Suplementario.

El valor del factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. Además, es posible observar que a medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta. Se pueden observar diferencias entre la estimación del factor de compresibilidad de líquido saturado, entre Peng-Robinson y el modelo SNM0, donde Peng-Robinson entrega valores más altos que los calculados por el modelo SNM0.

Tabla A.II.4 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para hexanal.

Peng-Robinson				EdE Virial		Modelo SNM0	
Z^V		Z^L		Z^V		Z^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.911	0.984	0.016	0.088	0.924	0.978	0.004	0.030

La [Figura A.II.5](#), presenta los resultados de la entalpía de vaporización. Se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III. La tendencia de la curva permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 30 kJ/mol y 41 kJ/mol. En base a los tres modelos utilizados, se puede concluir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente. La condición de gas ideal descende lentamente con el incremento de la temperatura, hasta volverse aplanada y semi-constante, dado que está condicionada por la tendencia de ψ . La ecuación de Peng-Robinson muestra tener el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre los dos enfoques anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciada.

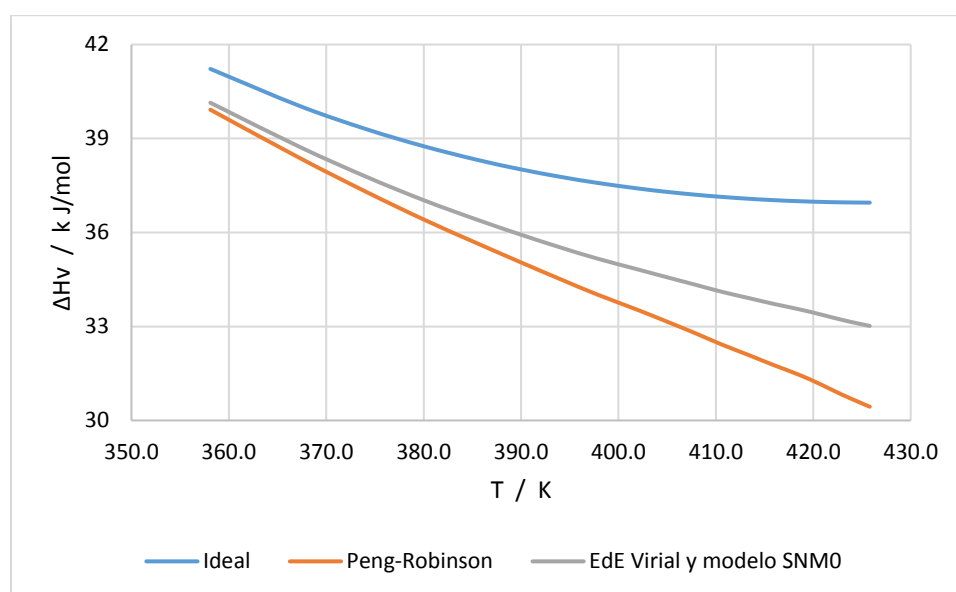


Figura A.II.5 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el hexanal.

A.II.1.1 Análisis de incertidumbres.

El rango de valores para las derivadas de ψ respecto a la temperatura es desde un mínimo de -0.029 a un máximo de -0.0003. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados en la sección de Material Suplementario. Estos valores tienen la tendencia a disminuir tendiendo a cero. Debido a que el parámetro ψ depende solo de la temperatura, la variación respecto a la presión es igual a cero.

La [Tabla A.II.5](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson calcula de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura. La derivada del factor de compresibilidad del vapor, aumenta negativamente con la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por otro lado, la modelación por medio de la EdE Virial muestra que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, estima correctamente el comportamiento, aumentando positivamente.

Respecto a la variación con la presión, ambas metodologías obtienen resultados coherentes con el comportamiento de los factores de compresibilidad, en donde la pendiente de Z^V aumenta negativamente, y la de Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son importantes, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Tabla A.II.5 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el hexanal.

	Hexanal			
	Peng-Robinson		EdE Virial	Modelo SNM0
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
Mínimo	-4.7E-04	6.5E-05	3.0E-04	1.8E-04
Máximo	-9.4E-05	2.9E-04	7.8E-04	1.9E-03
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
Mínimo	-5.0E-07	2.0E-07	-9.0E-07	1.6E-07
Máximo	-3.7E-07	3.2E-07	-4.0E-07	1.7E-07

Se realizó el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización. Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La [Tabla A.II.6](#) muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para etil-2-metilbutirato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El hexanal presenta incertidumbres similares entre los métodos utilizados, donde la condición ideal presenta un máximo de 28.28 J/mol (0.069%), Peng-Robinson de 29.37 J/mol

(0.074%) y EdE Virial más el modelo SNM0 de 27.37 J/mol (0.068%). En este caso, las incertidumbres tienden a disminuir con el incremento de la temperatura, en donde la condición ideal muestra una disminución abrupta hacia el final de las mediciones. Los otros dos métodos usados, muestran una disminución paulatina de la incertidumbre.

Tabla A.II.6 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de hexanal.

Ideal		Ucomb (ΔH_v) / J/mol Peng-Robinson		EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^l	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.26	28.28	6.31	29.37	8.27	27.37

A.II.2.2 Comparación con la literatura.

Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el hexanal. Cabe mencionar que en la Figura mostrada no se logra apreciar con totalidad las barras de incertidumbres debido a que su valor es mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La [Figura A.II.6](#), muestra la información de entalpía de vaporización para el hexanal, correspondiente a este trabajo y a la literatura disponible. Tal como ocurre con los otros compuestos, no hay datos de referencia en el mismo rango que el utilizado en este trabajo, sin embargo se puede observar que las tendencias son similares con las referencias, respecto a los valores publicados por (NIST, 2017) desde datos de (Palczewska-Tulinska & Oracz, 2006) y de (Verevkin et al., 2003).

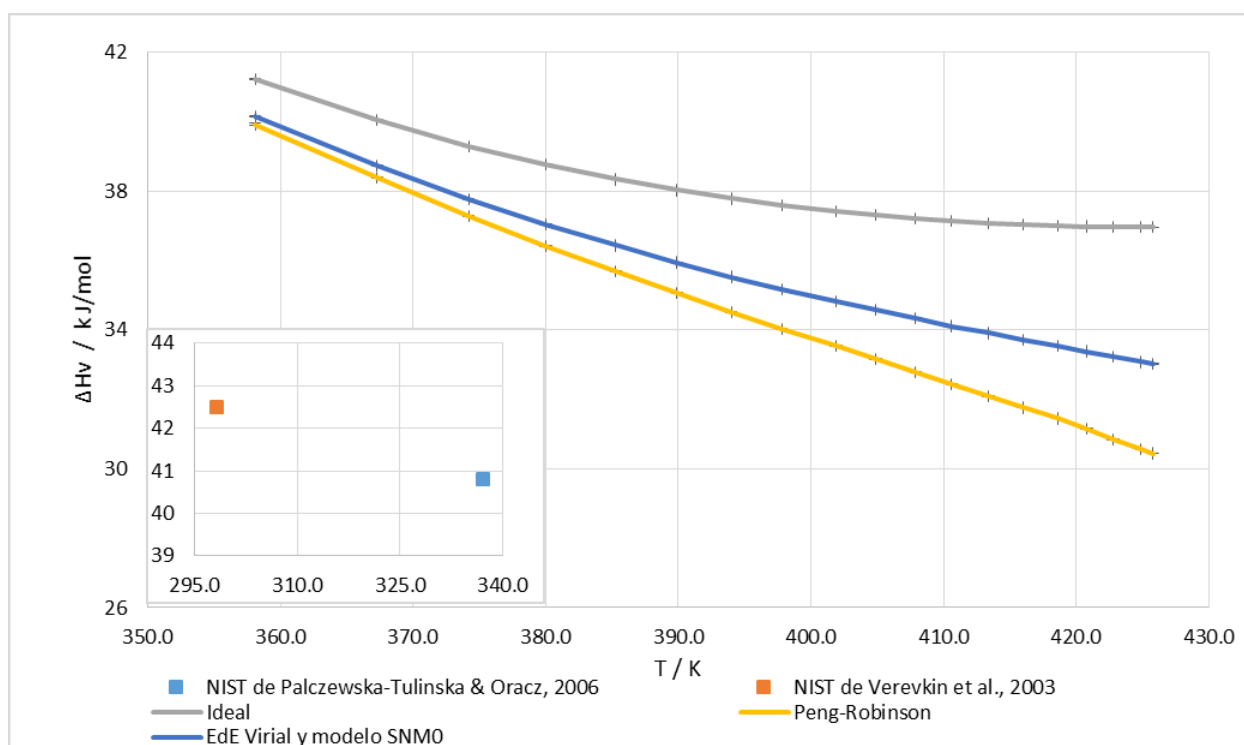


Figura A.II.6 Entalpía de vaporización para hexanal.

A.II.3 (E)-2-hexenal.

Este compuesto requiere de una iteración más respecto a los dos casos anteriores. El parámetro adimensional ψ_1 se calcula en base al modelo de Wagner “2.5, 5” el cual es el de mejor ajuste según (Meneses et al., 2014), y el ψ_2 se calcula para Antoine. La [Figura A.II.7](#) muestra la tendencia de este parámetro en función de la temperatura reducida. Se observa que ψ_1 presenta un mínimo cerca de 0.68 en temperatura reducida, para luego aumentar, comportamiento que se ha observado en compuestos como el propano (Poling et al., 1988). El parámetro ψ_2 presenta la tendencia a disminuir de manera lineal con la temperatura.

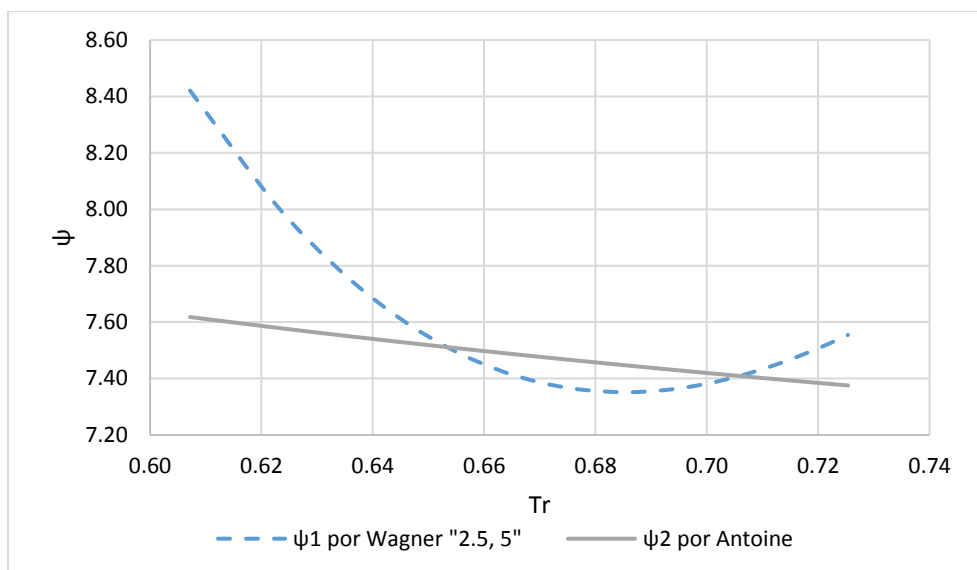


Figura A.II.7 ψ para (E)-2-hexenal a partir de Wagner "2.5, 5" y Antoine.

Se requiere estimar los factores de compresibilidad. La [Tabla A.II.7](#), muestra el rango de valores calculados según Peng-Robinson y la ecuación Virial más el modelo SNM0. Los valores de Z^V y Z^L calculados para cada temperatura medida se encuentran en la sección de Material Suplementario.

El valor del factor de compresibilidad de vapor es mayor que el de líquido. Además, es posible observar que a medida que la temperatura aumenta, el factor de compresibilidad de vapor disminuye, mientras que el de líquido aumenta. Se pueden observar diferencias entre la estimación del factor de compresibilidad de líquido saturado, entre Peng-Robinson y el modelo SNM0, donde Peng-Robinson entrega valores más altos que los calculados por el modelo SNM0.

Tabla A.II.7 Rango de valores para el factor de compresibilidad calculado para (E)-2-hexenal.

Peng-Robinson				EdE Virial		Modelo SNM0	
Z^V		Z^L		Z^V		Z^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
0.916	0.985	0.015	0.083	0.919	0.975	0.004	0.029

La [Figura A.II.8](#), presenta los resultados de la entalpía de vaporización para las condiciones de ψ_1 y ψ_2 , y del factor de compresibilidad. Además se incluye la condición de gas ideal, donde se aproxima $\Delta Z_v = 1$. Los valores exactos son mostrados en el Anexo III.

Se observa que la entalpía de vaporización para ψ_1 no cumple con el hecho físico planteado inicialmente, con una tendencia a aumentar con la temperatura. En los casos de la condición ideal y en la de Ede Virial más modelo SNM0, ésta tiende a aumentar, mientras que para Peng-Robinson disminuye muy lentamente. Bajo este comportamiento, se analiza la entalpía de vaporización por medio de ψ_2 .

La tendencia de la curva por medio del modelo de Antoine permite verificar el hecho físico planteado, la entalpía de vaporización disminuye con la temperatura.

La entalpía de vaporización se encuentra entre 31 kJ/mol y 39 kJ/mol. Respecto a los tres modelos utilizados, es posible decir que entregan resultados en órdenes de magnitud similares, sin embargo la variación respecto a la temperatura es diferente, lo cual se debe a cómo se estima el factor de compresibilidad. La condición de gas ideal muestra disminución con la temperatura menos pronunciada que los otros casos. La ecuación de Peng-Robinson tiene el descenso más rápido de los tres modelos. Por otro lado, el comportamiento de la EdE Virial más el modelo SNM0, presentan una forma intermedia entre las dos situaciones anteriores, en donde tiende a descender con el aumento de la temperatura, pero no de manera pronunciada como ocurre con Peng-Robinson.

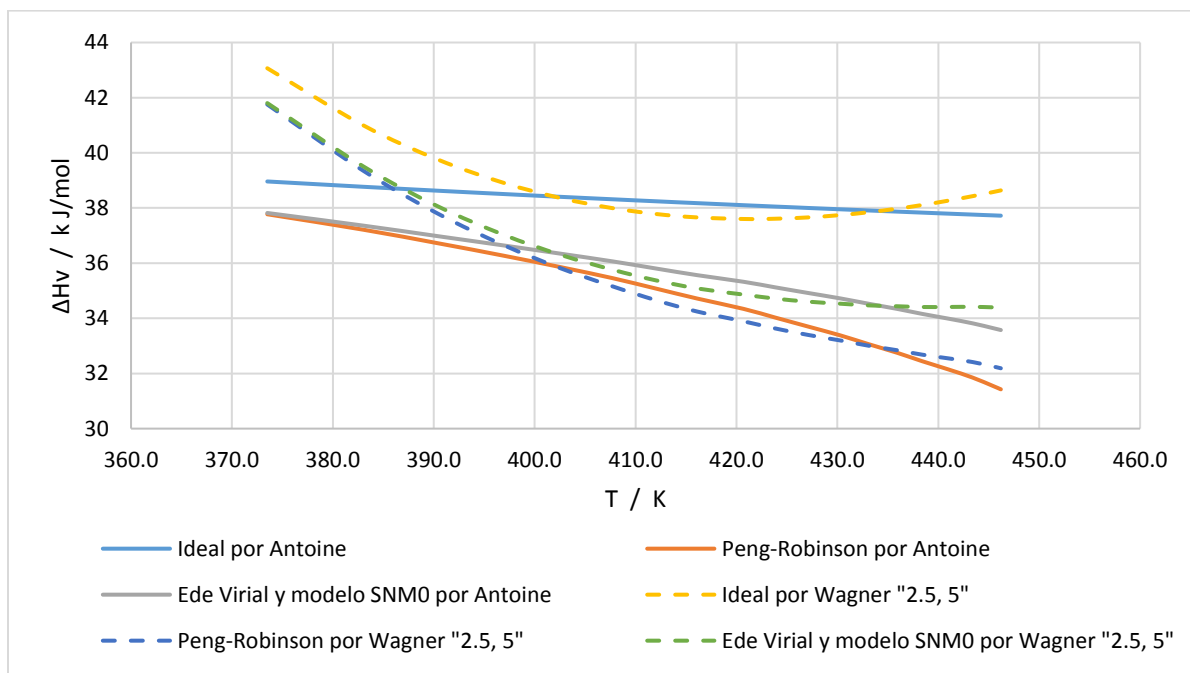


Figura A.II.8 Comportamiento de la entalpía de vaporización para el (E)-2-hexenal.

A.II.3.1 Análisis de incertidumbres.

El rango de valores para las derivadas de ψ respecto a la temperatura es desde un mínimo de -0.004 a un máximo de -0.003. Los datos exactos para cada temperatura, son presentados en la sección de Material Suplementario. Estos valores se incrementan con la temperatura tendiendo a cero. Debido a que el parámetro ψ depende solo de la temperatura, la variación respecto a la presión es igual a cero.

La [Tabla A.II.8](#), muestra el rango de valores para la variación de Z respecto a la temperatura y presión. En la sección de Material Suplementario, se puede hallar las tablas con los valores exactos.

Peng-Robinson calcula de manera adecuada la variación de los coeficientes de compresibilidad respecto a la temperatura. La derivada del factor de compresibilidad del vapor, aumenta negativamente con la temperatura, mientras que la del líquido aumenta positivamente. Por otro lado, la modelación por medio de la EdE Virial muestra que la pendiente aumenta, sin embargo es un valor positivo. Respecto a la derivada del factor de compresibilidad del líquido, el modelo SNM0, estima correctamente el comportamiento, aumentando positivamente.

Respecto a la variación con la presión, ambas metodologías obtienen resultados coherentes con el comportamiento de los factores de compresibilidad, en donde la pendiente de Z^V aumenta negativamente, y la de Z^L aumenta positivamente. Las diferencias entre ambos métodos no son importantes, donde las derivadas toman valores del orden de 10^{-7} .

Tabla A.II.8 Rango de valores para la variación del factor de compresibilidad respecto a temperatura y presión para el (E)-2-hexenal.

	(E)-2-hexenal			
	Peng-Robinson		EdE Virial	Modelo SNM0
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
Mínimo	-4.3E-04	6.1E-05	3.6E-04	1.6E-04
Máximo	-8.8E-05	2.7E-04	8.4E-04	1.8E-03
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
Mínimo	-4.9E-07	1.9E-07	-1.0E-06	1.5E-07
Máximo	-3.4E-07	3.1E-07	-4.3E-07	1.6E-07

Se realizó el cálculo de las incertidumbres combinadas de la entalpía de vaporización. Conocido el u_{comb} y el factor de cobertura, k_L , es posible determinar la incertidumbre combinada expandida U_{comb} . En la sección de Material Suplementario, se puede encontrar los datos de u_{comb} para cada temperatura.

La [Tabla A.II.9](#) muestra el rango de valores para la incertidumbre combinada expandida para etil-2-metilbutirato, según los tres métodos de estimación del factor de compresibilidad. En la sección de Material Suplementario se encuentran los datos exactos para cada temperatura.

El (E)-2-hexenal presenta las mayores incertidumbres del conjunto de compuestos, siendo similares entre los métodos utilizados para su cálculo. La condición ideal presenta un máximo de 4.18 J/mol (0.011%), Peng-Robinson de 8.01 J/mol (0.025%) y la EdE Virial más el modelo SNM0 de 9.89 J/mol (0.029%). En este caso, la incertidumbre para la condición ideal tiende a disminuir con la temperatura, mientras que los otros dos métodos tienden a aumentar con el incremento de la temperatura.

Tabla A.II.9 Incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización de (E)-2-hexenal.

Ideal		Ucomb (ΔH_v) / J/mol Peng-Robinson		EdE Virial ^V y modelo SNM0 ^L	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
2.79	4.18	5.84	8.01	3.19	9.89

A.II.2.2 Comparación con la literatura.

Los valores para las tres metodologías empleadas, las incertidumbres combinadas expandidas y la información disponible en la literatura, son presentados para el hexenal. Cabe mencionar que en la Figura mostrada no se logra apreciar con totalidad las barras de incertidumbres debido a que su valor es mucho más bajo respecto al valor de la entalpía de vaporización.

La [Figura A.II.9](#), muestra la información disponible para el (E)-2-hexenal. Es posible observar que no existe literatura para este compuesto. En este caso, los valores reportados tienen distintas tendencias, según el análisis de la [Figura A.II.8](#). Las incertidumbres muestran que los valores estimados son distintos entre cada enfoque, sin solapar los resultados de cada uno.

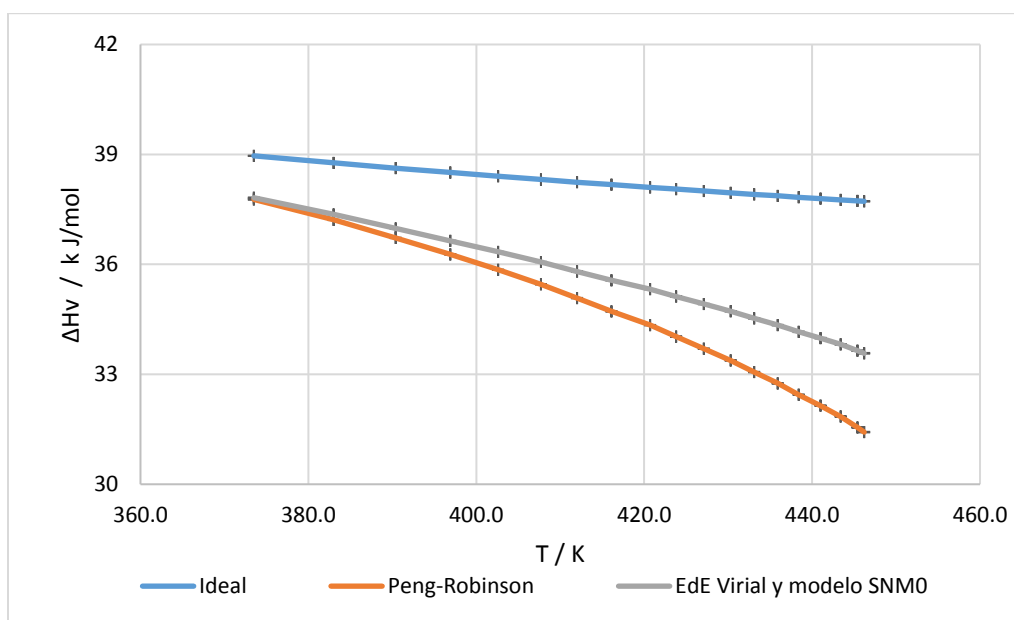


Figura A.II.9 Entalpía de vaporización para (E)-2-hexenal.

ANEXO III: Datos de entalpías de vaporización de todos los compuestos.

A continuación se presentan los datos de entalpía de vaporización para cada valor de temperatura medido.

Tabla A.III.1 Datos para cada valor de temperatura de entalpías de vaporización para etilbutirato y etilhexanoato.

T / K	ΔH_v / J/mol			T / K	ΔH_v / J/mol		
	Gas Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^u		Gas Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^u
Etilbutirato				Etilhexanoato			
340.1	41449	40508	40751	378.4	43028	41890	42224
345.0	41318	40197	40507	384.1	43051	41693	42114
349.2	41142	39849	40225	389.1	43071	41502	42010
353.0	40934	39477	39919	393.0	43086	41306	41900
356.4	40711	39096	39603	396.7	43101	41116	41796
359.1	40510	38737	39309	400.5	43115	40935	41702
361.8	40288	38366	39001	404.1	43128	40760	41611
364.5	40048	37984	38680	407.3	43140	40584	41520
366.9	39818	37615	38373	410.0	43150	40405	41426
369.1	39596	37255	38074	412.5	43158	40227	41332
371.2	39373	36899	37778	414.9	43167	40052	41241
373.9	39072	36411	37374	417.8	43177	39796	41107
376.6	38757	35918	36963	420.6	43186	39546	40977
379.1	38452	35440	36567	423.4	43196	39302	40854
381.4	38161	34980	36187	425.9	43204	39058	40729
383.6	37875	34529	35815	428.4	43212	38819	40609
385.7	37595	34089	35452	430.7	43220	38579	40490
387.7	37322	33660	35100	432.8	43226	38339	40370
389.5	37071	33252	34769	434.9	43233	38103	40253
391.3	36817	32847	34439	436.8	43239	37864	40136
393.3	36530	32423	34086	438.8	43245	37633	40024
395.2	36253	32013	33745	440.9	43252	37410	39918

Tabla A.III.2 Datos para cada valor de temperatura de entalpías de vaporización para los compuestos de aroma de uva.

T / K	ΔH_v / J/mol			T / K	ΔH_v / J/mol		
	Gas Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^L		Gas Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^L
Bencil acetato				Hexil acetato			
421.9	50765	49688	49978	384.7	47900	46666	47024
427.4	50613	49361	49718	390.1	47353	45895	46341
431.9	50492	49069	49492	394.8	46896	45225	45758
436.2	50379	48792	49281	399.0	46503	44627	45245
439.8	50287	48536	49091	402.8	46158	44084	44786
443.3	50199	48291	48911	406.1	45866	43597	44384
446.4	50122	48058	48743	409.1	45608	43148	44018
449.4	50049	47833	48583	412.0	45364	42719	43671
452.1	49984	47617	48432	414.7	45141	42316	43349
454.5	49927	47409	48289	417.2	44939	41936	43049
456.8	49873	47207	48151	419.6	44749	41571	42765
459.0	49822	47009	48017	422.7	44508	41083	42391
461.4	49767	46815	47886	425.6	44287	40620	42041
462.8	49735	46688	47802	428.4	44079	40177	41709
				431.0	43889	39754	41398
				433.5	43709	39347	41101
				435.7	43554	38962	40827
				437.8	43408	38588	40564
				440.0	43257	38220	40304
				441.9	43129	37868	40063
				444.0	42989	37518	39819
				446.1	42851	37176	39582

Tabla A.III.3 Datos para cada valor de temperatura de entalpías de vaporización para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.

T / K	ΔH_v / J/mol			T / K	ΔH_v / J/mol			T / K	ΔH_v / J/mol		
	Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^L		Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^L		Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial ^v y modelo SNM0 ^L
Etil-2-metilbutirato				Hexanal				(E)-2-hexenal			
362.1	40765	39270	39729	358.1	41221	39920	40143	373.5	38962	37772	37818
371.2	40528	38573	39224	367.3	40035	38373	38727	383.0	38769	37213	37362
378.3	40222	37836	38675	374.2	39290	37282	37767	390.4	38626	36722	36979
384.2	39899	37105	38127	380.0	38754	36415	37032	396.9	38506	36272	36643
389.5	39565	36387	37588	385.3	38334	35681	36429	402.6	38404	35852	36341
394.0	39254	35702	37079	389.9	38020	35058	35938	407.7	38315	35457	36065
397.9	38967	35048	36600	394.0	37778	34513	35526	412.0	38243	35079	35806
401.8	38667	34404	36126	397.8	37585	34023	35169	416.1	38175	34716	35565
405.6	38365	33737	35641	401.9	37409	33538	34828	420.7	38101	34341	35324
408.7	38113	33189	35244	404.9	37300	33165	34578	423.8	38052	34030	35124
411.7	37866	32618	34838	407.9	37207	32784	34332	427.1	38001	33700	34917
414.5	37633	32066	34451	410.6	37137	32424	34108	430.3	37952	33379	34720
417.3	37400	31526	34072	413.4	37076	32084	33904	433.1	37910	33061	34527
420.1	37166	30999	33702	416.0	37032	31759	33717	435.9	37868	32752	34342
422.5	36966	30496	33361	418.6	36998	31451	33545	438.4	37832	32444	34160
424.8	36776	30006	33032	420.8	36977	31146	33380	441.0	37794	32146	33987
427.0	36596	29529	32717	422.8	36963	30845	33222	443.4	37760	31850	33817
429.1	36425	29063	32413	424.9	36955	30557	33076	445.4	37732	31550	33645
429.9	36361	28872	32292	425.8	36953	30439	33017	446.2	37721	31424	33574

MATERIAL SUPLEMENTARIO

Esta sección presenta todos los datos utilizados en el análisis realizado, que no hayan sido presentados en detalle.

Tabla MS.1 Valores de ψ para cada compuesto de aroma de manzana.

Etilbutirato		Etilhexanoato		Etil-2-metilbutirato		Hexanal		(E)-2-hexenal	
T / K	ψ	T / K	ψ	T / K	ψ	T / K	ψ	T / K	ψ
340.1	8.76	378.4	8.41	362.1	8.48	358.1	8.36	373.5	7.62
345.0	8.74	384.1	8.42	371.2	8.43	367.3	8.12	383.0	7.58
349.2	8.70	389.1	8.42	378.3	8.37	374.2	7.97	390.4	7.55
353.0	8.66	393.0	8.42	384.2	8.30	380.0	7.86	396.9	7.53
356.4	8.61	396.7	8.43	389.5	8.23	385.3	7.78	402.6	7.51
359.1	8.57	400.5	8.43	394.0	8.17	389.9	7.71	407.7	7.49
361.8	8.52	404.1	8.43	397.9	8.11	394.0	7.67	412.0	7.48
364.5	8.47	407.3	8.43	401.8	8.04	397.8	7.63	416.1	7.46
366.9	8.42	410.0	8.44	405.6	7.98	401.9	7.59	420.7	7.45
369.1	8.37	412.5	8.44	408.7	7.93	404.9	7.57	423.8	7.44
371.2	8.33	414.9	8.44	411.7	7.88	407.9	7.55	427.1	7.43
373.9	8.26	417.8	8.44	414.5	7.83	410.6	7.53	430.3	7.42
376.6	8.20	420.6	8.44	417.3	7.78	413.4	7.52	433.1	7.41
379.1	8.13	423.4	8.45	420.1	7.73	416.0	7.51	435.9	7.40
381.4	8.07	425.9	8.45	422.5	7.69	418.6	7.51	438.4	7.40
383.6	8.01	428.4	8.45	424.8	7.65	420.8	7.50	441.0	7.39
385.7	7.95	430.7	8.45	427.0	7.61	422.8	7.50	443.4	7.38
387.7	7.89	432.8	8.45	429.1	7.58	424.9	7.50	445.4	7.38
389.5	7.84	434.9	8.45	429.9	7.57	425.8	7.50	446.2	7.38
391.3	7.79	436.8	8.45						
393.3	7.72	438.8	8.46						
395.2	7.67	440.9	8.46						

Tabla MS.2 Valores de ψ para cada compuesto de aroma de uva.

Bencil Acetato		Hexil Acetato	
T / K	ψ	T / K	ψ
421.9	8.74	384.7	9.36
427.4	8.71	390.1	9.25
431.9	8.69	394.8	9.16
436.2	8.67	399.0	9.09
439.8	8.65	402.8	9.02
443.3	8.64	406.1	8.96
446.4	8.63	409.1	8.91
449.4	8.61	412.0	8.86
452.1	8.60	414.7	8.82
454.5	8.59	417.2	8.78
456.8	8.58	419.6	8.74
459.0	8.57	422.7	8.70
461.4	8.56	425.6	8.65
462.8	8.56	428.4	8.61
		431.0	8.58
		433.5	8.54
		435.7	8.51
		437.8	8.48
		440.0	8.45
		441.9	8.43
		444.0	8.40
		446.1	8.37

Tabla MS.3 Valores de factor de compresibilidad de líquido y vapor para etilbutirato y etilhexanoato.

T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L			T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L	
	Etilbutirato						Etilhexanoato			
	Z ^V	Z ^L	Z ^V	Z ^L			Z ^V	Z ^L	Z ^V	Z ^L
340.1	0.989	0.011	0.986	0.003		378.4	0.987	0.013	0.985	0.003
345.0	0.986	0.014	0.984	0.004		384.1	0.984	0.016	0.982	0.004
349.2	0.984	0.016	0.982	0.004		389.1	0.982	0.018	0.980	0.005
353.0	0.982	0.018	0.980	0.005		393.0	0.979	0.021	0.978	0.006
356.4	0.980	0.020	0.978	0.005		396.7	0.977	0.023	0.976	0.006
359.1	0.978	0.022	0.976	0.006		400.5	0.975	0.025	0.974	0.007
361.8	0.976	0.024	0.975	0.007		404.1	0.972	0.027	0.973	0.008
364.5	0.974	0.026	0.973	0.007		407.3	0.970	0.029	0.971	0.009
366.9	0.972	0.028	0.972	0.008		410.0	0.968	0.032	0.969	0.009
369.1	0.970	0.029	0.970	0.009		412.5	0.966	0.034	0.968	0.010
371.2	0.968	0.031	0.969	0.009		414.9	0.964	0.036	0.966	0.011
373.9	0.966	0.034	0.967	0.010		417.8	0.961	0.039	0.964	0.012
376.6	0.963	0.036	0.965	0.011		420.6	0.958	0.042	0.962	0.013
379.1	0.961	0.039	0.963	0.012		423.4	0.955	0.045	0.960	0.014
381.4	0.958	0.041	0.961	0.013		425.9	0.952	0.048	0.958	0.015
383.6	0.956	0.044	0.959	0.014		428.4	0.949	0.051	0.956	0.016
385.7	0.953	0.046	0.958	0.015		430.7	0.946	0.053	0.954	0.017
387.7	0.951	0.049	0.956	0.015		432.8	0.943	0.056	0.952	0.018
389.5	0.948	0.051	0.954	0.016		434.9	0.940	0.059	0.950	0.019
391.3	0.946	0.054	0.953	0.017		436.8	0.937	0.062	0.948	0.020
393.3	0.943	0.056	0.951	0.018		438.8	0.935	0.064	0.947	0.021
395.2	0.941	0.058	0.950	0.019		440.9	0.932	0.067	0.945	0.022

Tabla MS.4 Valores de factor de compresibilidad de líquido y vapor para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.

Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L					Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L					Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L							
T / K	Peng- Robinson					T / K	Peng- Robinson					T / K	Peng- Robinson				
	Etil-2-metilbutirato						Hexanal						(E)-2-hexenal				
	Z ^V	Z ^L	Z ^V	Z ^L		Z ^V	Z ^L	Z ^V	Z ^L		Z ^V	Z ^L	Z ^V	Z ^L			
362.1	0.982	0.018	0.980	0.005	358.1	0.984	0.016	0.978	0.004	373.5	0.985	0.015	0.975	0.004			
371.2	0.976	0.024	0.975	0.007	367.3	0.979	0.021	0.973	0.006	383.0	0.980	0.020	0.969	0.006			
378.3	0.970	0.029	0.970	0.009	374.2	0.974	0.025	0.969	0.007	390.4	0.975	0.025	0.964	0.007			
384.2	0.965	0.035	0.966	0.010	380.0	0.970	0.030	0.964	0.009	396.9	0.971	0.029	0.960	0.008			
389.5	0.960	0.040	0.962	0.012	385.3	0.965	0.034	0.961	0.010	402.6	0.967	0.033	0.956	0.010			
394.0	0.954	0.045	0.959	0.014	389.9	0.961	0.039	0.957	0.012	407.7	0.962	0.037	0.953	0.011			
397.9	0.949	0.050	0.955	0.016	394.0	0.957	0.043	0.954	0.013	412.0	0.958	0.041	0.949	0.013			
401.8	0.945	0.055	0.952	0.018	397.8	0.952	0.047	0.951	0.015	416.1	0.954	0.045	0.946	0.014			
405.6	0.939	0.060	0.948	0.019	401.9	0.948	0.051	0.947	0.016	420.7	0.950	0.049	0.943	0.016			
408.7	0.935	0.064	0.946	0.021	404.9	0.944	0.055	0.945	0.018	423.8	0.947	0.053	0.940	0.017			
411.7	0.930	0.069	0.943	0.023	407.9	0.940	0.059	0.942	0.019	427.1	0.943	0.056	0.937	0.018			
414.5	0.926	0.073	0.940	0.025	410.6	0.936	0.063	0.939	0.021	430.3	0.939	0.060	0.935	0.020			
417.3	0.921	0.078	0.937	0.026	413.4	0.932	0.067	0.937	0.022	433.1	0.936	0.064	0.932	0.021			
420.1	0.916	0.082	0.935	0.028	416.0	0.928	0.071	0.934	0.024	435.9	0.932	0.067	0.929	0.023			
422.5	0.912	0.087	0.932	0.030	418.6	0.925	0.074	0.932	0.025	438.4	0.928	0.071	0.927	0.024			
424.8	0.907	0.091	0.930	0.032	420.8	0.921	0.078	0.929	0.027	441.0	0.925	0.074	0.925	0.025			
427.0	0.903	0.096	0.927	0.033	422.8	0.917	0.082	0.927	0.028	443.4	0.921	0.078	0.922	0.027			
429.1	0.898	0.100	0.925	0.035	424.9	0.913	0.086	0.924	0.029	445.4	0.917	0.081	0.920	0.028			
429.9	0.896	0.102	0.924	0.036	425.8	0.911	0.088	0.924	0.030	446.2	0.916	0.083	0.919	0.029			

Tabla MS.5 Valores de factor de compresibilidad de líquido y vapor para bencil acetato y hexil acetato.

T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L			T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial ^V y Modelo SNM0 ^L	
	Bencil acetato		Z ^V	Z ^L			Hexil acetato		Z ^V	Z ^L
	Z ^V	Z ^L					Z ^V	Z ^L		
421.9	0.989	0.011	0.987	0.003		384.7	0.987	0.013	0.985	0.003
427.4	0.988	0.012	0.986	0.003		390.1	0.985	0.015	0.983	0.004
431.9	0.986	0.014	0.984	0.004		394.8	0.982	0.018	0.981	0.005
436.2	0.984	0.016	0.982	0.004		399.0	0.980	0.020	0.979	0.006
439.8	0.983	0.017	0.981	0.005		402.8	0.977	0.022	0.977	0.006
443.3	0.981	0.019	0.980	0.005		406.1	0.975	0.025	0.975	0.007
446.4	0.979	0.020	0.978	0.006		409.1	0.973	0.027	0.973	0.008
449.4	0.978	0.022	0.977	0.006		412.0	0.971	0.029	0.971	0.009
452.1	0.976	0.024	0.976	0.007		414.7	0.969	0.031	0.970	0.009
454.5	0.975	0.025	0.974	0.007		417.2	0.966	0.033	0.968	0.010
456.8	0.973	0.027	0.973	0.008		419.6	0.964	0.035	0.966	0.011
459	0.972	0.028	0.972	0.008		422.7	0.961	0.038	0.964	0.012
461.4	0.970	0.029	0.971	0.009		425.6	0.958	0.041	0.962	0.013
462.8	0.969	0.030	0.970	0.009		428.4	0.955	0.044	0.960	0.014
						431	0.953	0.047	0.958	0.015
						433.5	0.950	0.050	0.956	0.016
						435.7	0.947	0.052	0.954	0.017
						437.8	0.944	0.055	0.952	0.018
						440	0.941	0.058	0.951	0.019
						441.9	0.939	0.061	0.949	0.020
						444	0.936	0.063	0.947	0.021
						446.1	0.933	0.066	0.946	0.022

Tabla MS.6 Valores de las derivadas de ψ para etilbutirato y etilhexanoato.

Etilbutirato		Etilhexanoato	
T / K	$\partial\psi/dT$	T / K	$\partial\psi/dT$
340.1	-0.004	378.4	0.00081
345.0	-0.007	384.1	0.00079
349.2	-0.010	389.1	0.00077
353.0	-0.013	393.0	0.00076
356.4	-0.015	396.7	0.00074
359.1	-0.017	400.5	0.00073
361.8	-0.018	404.1	0.00072
364.5	-0.020	407.3	0.00070
366.9	-0.021	410.0	0.00070
369.1	-0.022	412.5	0.00069
371.2	-0.023	414.9	0.00068
373.9	-0.024	417.8	0.00067
376.6	-0.025	420.6	0.00066
379.1	-0.026	423.4	0.00065
381.4	-0.027	425.9	0.00065
383.6	-0.028	428.4	0.00064
385.7	-0.029	430.7	0.00063
387.7	-0.029	432.8	0.00063
389.5	-0.030	434.9	0.00062
391.3	-0.030	436.8	0.00061
393.3	-0.031	438.8	0.00061
395.2	-0.031	440.9	0.00060

Tabla MS.7 Valores de las derivadas de ψ para etil-2-metilbutirato, hexanal y (E)-2-hexenal.

Etil-2-metilbutirato		Hexanal		(E)-2-hexenal	
T / K	$\partial\psi/dT$	T / K	$\partial\psi/dT$	T / K	$\partial\psi/dT$
362.1	-0.003	358.1	-0.029	373.5	-0.0041
371.2	-0.008	367.3	-0.024	383.0	-0.0039
378.3	-0.010	374.2	-0.020	390.4	-0.0037
384.2	-0.012	380.0	-0.017	396.9	-0.0036
389.5	-0.014	385.3	-0.015	402.6	-0.0034
394.0	-0.015	389.9	-0.013	407.7	-0.0033
397.9	-0.016	394.0	-0.011	412.0	-0.0033
401.8	-0.016	397.8	-0.010	416.1	-0.0032
405.6	-0.017	401.9	-0.008	420.7	-0.0031
408.7	-0.017	404.9	-0.007	423.8	-0.0031
411.7	-0.017	407.9	-0.006	427.1	-0.0030
414.5	-0.017	410.6	-0.005	430.3	-0.0030
417.3	-0.017	413.4	-0.004	433.1	-0.0029
420.1	-0.017	416.0	-0.003	435.9	-0.0029
422.5	-0.017	418.6	-0.002	438.4	-0.0028
424.8	-0.017	420.8	-0.002	441.0	-0.0028
427.0	-0.017	422.8	-0.001	443.4	-0.0028
429.1	-0.017	424.9	-0.001	445.4	-0.0027
429.9	-0.017	425.8	-0.0003	446.2	-0.0027

Tabla MS.8 Valores de las derivadas de ψ para bencil acetato y hexil acetato.

Bencil acetato		Hexil acetato	
T / K	$\partial\psi/dT$	T / K	$\partial\psi/dT$
421.9	-0.0048	384.7	-0.020
427.4	-0.0047	390.1	-0.019
431.9	-0.0046	394.8	-0.019
436.2	-0.0045	399.0	-0.018
439.8	-0.0044	402.8	-0.017
443.3	-0.0043	406.1	-0.017
446.4	-0.0042	409.1	-0.017
449.4	-0.0042	412.0	-0.016
452.1	-0.0041	414.7	-0.016
454.5	-0.0041	417.2	-0.016
456.8	-0.0040	419.6	-0.015
459.0	-0.0040	422.7	-0.015
461.4	-0.0039	425.6	-0.015
462.8	-0.0039	428.4	-0.014
		431.0	-0.014
		433.5	-0.014
		435.7	-0.014
		437.8	-0.013
		440.0	-0.013
		441.9	-0.013
		444.0	-0.013
		446.1	-0.013

Tabla MS.9 Valores de variación del factor de compresibilidad respecto a la temperatura para compuestos de aroma de manzana.

T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial(V) y Modelo SNM0(L)	
	Etilbutirato			
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
340.1	-7.21E-05	5.05E-05	1.93E-04	1.24E-04
345.0	-8.50E-05	5.92E-05	2.16E-04	1.57E-04
349.2	-9.74E-05	6.74E-05	2.38E-04	1.91E-04
353.0	-1.09E-04	7.52E-05	2.57E-04	2.26E-04
356.4	-1.21E-04	8.27E-05	2.75E-04	2.61E-04
359.1	-1.32E-04	9.03E-05	2.93E-04	2.97E-04
361.8	-1.43E-04	9.75E-05	3.10E-04	3.33E-04
364.5	-1.54E-04	1.04E-04	3.25E-04	3.70E-04
366.9	-1.64E-04	1.11E-04	3.39E-04	4.08E-04
369.1	-1.75E-04	1.18E-04	3.53E-04	4.46E-04
371.2	-1.85E-04	1.24E-04	3.67E-04	4.85E-04
373.9	-2.00E-04	1.33E-04	3.86E-04	5.40E-04
376.6	-2.14E-04	1.42E-04	4.03E-04	5.97E-04
379.1	-2.27E-04	1.51E-04	4.20E-04	6.55E-04
381.4	-2.41E-04	1.59E-04	4.36E-04	7.13E-04
383.6	-2.55E-04	1.68E-04	4.51E-04	7.72E-04
385.7	-2.68E-04	1.76E-04	4.66E-04	8.32E-04
387.7	-2.81E-04	1.84E-04	4.80E-04	8.93E-04
389.5	-2.95E-04	1.92E-04	4.94E-04	9.53E-04
391.3	-3.08E-04	2.00E-04	5.08E-04	1.02E-03
393.3	-3.20E-04	2.07E-04	5.19E-04	1.08E-03
395.2	-3.32E-04	2.14E-04	5.30E-04	1.14E-03
Etilhexanoato				
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
378.4	-7.76E-05	5.44E-05	1.87E-04	1.43E-04
384.1	-9.13E-05	6.35E-05	2.09E-04	1.82E-04
389.1	-1.04E-04	7.21E-05	2.29E-04	2.22E-04
393.0	-1.17E-04	8.07E-05	2.50E-04	2.62E-04
396.7	-1.30E-04	8.88E-05	2.68E-04	3.04E-04
400.5	-1.41E-04	9.62E-05	2.83E-04	3.47E-04
404.1	-1.52E-04	1.03E-04	2.96E-04	3.91E-04
407.3	-1.63E-04	1.10E-04	3.10E-04	4.36E-04
410.0	-1.75E-04	1.17E-04	3.24E-04	4.81E-04
412.5	-1.86E-04	1.24E-04	3.38E-04	5.27E-04
414.9	-1.97E-04	1.31E-04	3.51E-04	5.73E-04
417.8	-2.12E-04	1.41E-04	3.70E-04	6.39E-04
420.6	-2.28E-04	1.51E-04	3.88E-04	7.06E-04
423.4	-2.43E-04	1.60E-04	4.04E-04	7.75E-04
425.9	-2.58E-04	1.69E-04	4.20E-04	8.45E-04
428.4	-2.72E-04	1.78E-04	4.35E-04	9.16E-04
430.7	-2.87E-04	1.87E-04	4.50E-04	9.88E-04
432.8	-3.02E-04	1.96E-04	4.65E-04	1.06E-03
434.9	-3.16E-04	2.04E-04	4.78E-04	1.13E-03
436.8	-3.31E-04	2.13E-04	4.92E-04	1.21E-03
438.8	-3.45E-04	2.21E-04	5.05E-04	1.28E-03
440.9	-3.58E-04	2.29E-04	5.16E-04	1.36E-03

Tabla MS.9 (Continuación)

Etil-2-metilbutirato				
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
362.1	-1.11E-04	7.66E-05	2.57E-04	2.33E-04
371.2	-1.43E-04	9.75E-05	3.05E-04	3.39E-04
378.3	-1.73E-04	1.17E-04	3.47E-04	4.49E-04
384.2	-2.03E-04	1.35E-04	3.84E-04	5.64E-04
389.5	-2.30E-04	1.53E-04	4.17E-04	6.82E-04
394.0	-2.58E-04	1.70E-04	4.49E-04	8.04E-04
397.9	-2.85E-04	1.86E-04	4.79E-04	9.27E-04
401.8	-3.11E-04	2.02E-04	5.05E-04	1.05E-03
405.6	-3.39E-04	2.19E-04	5.32E-04	1.20E-03
408.7	-3.62E-04	2.32E-04	5.53E-04	1.32E-03
411.7	-3.88E-04	2.48E-04	5.75E-04	1.45E-03
414.5	-4.14E-04	2.63E-04	5.98E-04	1.59E-03
417.3	-4.39E-04	2.77E-04	6.17E-04	1.73E-03
420.1	-4.63E-04	2.91E-04	6.35E-04	1.87E-03
422.5	-4.89E-04	3.05E-04	6.54E-04	2.02E-03
424.8	-5.15E-04	3.20E-04	6.73E-04	2.16E-03
427.0	-5.41E-04	3.34E-04	6.91E-04	2.31E-03
429.1	-5.67E-04	3.49E-04	7.08E-04	2.46E-03
429.9	-5.79E-04	3.55E-04	7.16E-04	2.52E-03
Hexanal				
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
358.1	-9.37E-05	6.49E-05	3.05E-04	1.77E-04
367.3	-1.20E-04	8.24E-05	3.56E-04	2.57E-04
374.2	-1.46E-04	9.89E-05	4.02E-04	3.40E-04
380.0	-1.70E-04	1.15E-04	4.43E-04	4.25E-04
385.3	-1.93E-04	1.29E-04	4.77E-04	5.13E-04
389.9	-2.16E-04	1.43E-04	5.09E-04	6.03E-04
394.0	-2.38E-04	1.57E-04	5.38E-04	6.95E-04
397.8	-2.60E-04	1.70E-04	5.66E-04	7.90E-04
401.9	-2.82E-04	1.83E-04	5.90E-04	8.95E-04
404.9	-3.01E-04	1.95E-04	6.12E-04	9.85E-04
407.9	-3.22E-04	2.07E-04	6.34E-04	1.08E-03
410.6	-3.43E-04	2.20E-04	6.57E-04	1.18E-03
413.4	-3.63E-04	2.31E-04	6.77E-04	1.29E-03
416.0	-3.83E-04	2.43E-04	6.96E-04	1.39E-03
418.6	-4.02E-04	2.54E-04	7.13E-04	1.50E-03
420.8	-4.23E-04	2.66E-04	7.32E-04	1.60E-03
422.8	-4.44E-04	2.78E-04	7.52E-04	1.71E-03
424.9	-4.65E-04	2.90E-04	7.69E-04	1.82E-03
425.8	-4.73E-04	2.95E-04	7.75E-04	1.86E-03
(E)-2-hexenal				
	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$	$\partial Z^V/\partial T$	$\partial Z^L/\partial T$
373.5	-8.82E-05	6.13E-05	3.61E-04	1.64E-04
383.0	-1.13E-04	7.78E-05	4.19E-04	2.39E-04
390.4	-1.37E-04	9.32E-05	4.69E-04	3.16E-04
396.9	-1.59E-04	1.07E-04	5.10E-04	3.97E-04
402.6	-1.80E-04	1.21E-04	5.46E-04	4.80E-04
407.7	-2.01E-04	1.33E-04	5.78E-04	5.66E-04
412.0	-2.21E-04	1.46E-04	6.09E-04	6.53E-04
416.1	-2.40E-04	1.58E-04	6.37E-04	7.43E-04
420.7	-2.60E-04	1.69E-04	6.59E-04	8.44E-04
423.8	-2.77E-04	1.80E-04	6.82E-04	9.29E-04
427.1	-2.96E-04	1.91E-04	7.04E-04	1.02E-03
430.3	-3.14E-04	2.01E-04	7.24E-04	1.12E-03
433.1	-3.32E-04	2.12E-04	7.45E-04	1.22E-03
435.9	-3.50E-04	2.23E-04	7.64E-04	1.32E-03
438.4	-3.69E-04	2.33E-04	7.84E-04	1.42E-03
441.0	-3.86E-04	2.43E-04	8.00E-04	1.52E-03
443.4	-4.04E-04	2.54E-04	8.17E-04	1.62E-03
445.4	-4.23E-04	2.65E-04	8.36E-04	1.73E-03
446.2	-4.31E-04	2.69E-04	8.45E-04	1.77E-03

Tabla MS.10 Valores de variación del factor de compresibilidad respecto a la presión para compuestos de aroma de manzana.

T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial y Modelo SNM0	
	Etilbutirato			
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
340.1	-5.96E-07	3.80E-07	-9.29E-07	1.94E-07
345.0	-5.75E-07	3.64E-07	-8.69E-07	1.92E-07
349.2	-5.59E-07	3.51E-07	-8.22E-07	1.91E-07
353.0	-5.45E-07	3.39E-07	-7.82E-07	1.90E-07
356.4	-5.33E-07	3.30E-07	-7.49E-07	1.89E-07
359.1	-5.24E-07	3.22E-07	-7.24E-07	1.88E-07
361.8	-5.15E-07	3.16E-07	-7.00E-07	1.87E-07
364.5	-5.06E-07	3.09E-07	-6.78E-07	1.87E-07
366.9	-4.99E-07	3.03E-07	-6.58E-07	1.86E-07
369.1	-4.93E-07	2.98E-07	-6.41E-07	1.85E-07
371.2	-4.87E-07	2.93E-07	-6.26E-07	1.85E-07
373.9	-4.80E-07	2.87E-07	-6.06E-07	1.84E-07
376.6	-4.73E-07	2.82E-07	-5.88E-07	1.84E-07
379.1	-4.67E-07	2.77E-07	-5.71E-07	1.83E-07
381.4	-4.61E-07	2.72E-07	-5.57E-07	1.83E-07
383.6	-4.56E-07	2.68E-07	-5.43E-07	1.82E-07
385.7	-4.52E-07	2.64E-07	-5.31E-07	1.82E-07
387.7	-4.47E-07	2.61E-07	-5.19E-07	1.81E-07
389.5	-4.44E-07	2.58E-07	-5.09E-07	1.81E-07
391.3	-4.40E-07	2.55E-07	-4.99E-07	1.80E-07
393.3	-4.36E-07	2.51E-07	-4.89E-07	1.80E-07
395.2	-4.33E-07	2.48E-07	-4.79E-07	1.80E-07
	Etilhexanoato			
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
378.4	-6.94E-07	4.41E-07	-1.02E-06	2.27E-07
384.1	-6.68E-07	4.21E-07	-9.51E-07	2.25E-07
389.1	-6.48E-07	4.04E-07	-8.97E-07	2.24E-07
393.0	-6.33E-07	3.92E-07	-8.57E-07	2.22E-07
396.7	-6.19E-07	3.81E-07	-8.22E-07	2.21E-07
400.5	-6.05E-07	3.70E-07	-7.88E-07	2.20E-07
404.1	-5.92E-07	3.60E-07	-7.58E-07	2.19E-07
407.3	-5.82E-07	3.52E-07	-7.32E-07	2.18E-07
410.0	-5.73E-07	3.45E-07	-7.11E-07	2.18E-07
412.5	-5.66E-07	3.39E-07	-6.93E-07	2.17E-07
414.9	-5.59E-07	3.33E-07	-6.76E-07	2.17E-07
417.8	-5.51E-07	3.27E-07	-6.56E-07	2.16E-07
420.6	-5.44E-07	3.21E-07	-6.37E-07	2.15E-07
423.4	-5.37E-07	3.15E-07	-6.20E-07	2.15E-07
425.9	-5.31E-07	3.11E-07	-6.04E-07	2.14E-07
428.4	-5.26E-07	3.06E-07	-5.90E-07	2.14E-07
430.7	-5.21E-07	3.02E-07	-5.76E-07	2.13E-07
432.8	-5.17E-07	2.98E-07	-5.65E-07	2.13E-07
434.9	-5.13E-07	2.94E-07	-5.53E-07	2.12E-07
436.8	-5.09E-07	2.91E-07	-5.44E-07	2.12E-07
438.8	-5.06E-07	2.88E-07	-5.33E-07	2.12E-07
440.9	-5.02E-07	2.85E-07	-5.23E-07	2.11E-07

Tabla MS.10 (Continuación)

Etil-2-metilbutirato				
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
362.1	-5.85E-07	3.65E-07	-8.34E-07	2.03E-07
371.2	-5.52E-07	3.38E-07	-7.46E-07	2.00E-07
378.3	-5.29E-07	3.20E-07	-6.86E-07	1.98E-07
384.2	-5.12E-07	3.06E-07	-6.41E-07	1.97E-07
389.5	-4.98E-07	2.95E-07	-6.04E-07	1.96E-07
394.0	-4.87E-07	2.86E-07	-5.75E-07	1.95E-07
397.9	-4.79E-07	2.79E-07	-5.51E-07	1.94E-07
401.8	-4.70E-07	2.72E-07	-5.29E-07	1.93E-07
405.6	-4.63E-07	2.66E-07	-5.09E-07	1.92E-07
408.7	-4.57E-07	2.61E-07	-4.93E-07	1.92E-07
411.7	-4.53E-07	2.56E-07	-4.78E-07	1.91E-07
414.5	-4.49E-07	2.53E-07	-4.65E-07	1.91E-07
417.3	-4.45E-07	2.49E-07	-4.52E-07	1.90E-07
420.1	-4.41E-07	2.45E-07	-4.40E-07	1.90E-07
422.5	-4.39E-07	2.43E-07	-4.30E-07	1.90E-07
424.8	-4.37E-07	2.40E-07	-4.20E-07	1.89E-07
427.0	-4.35E-07	2.38E-07	-4.11E-07	1.89E-07
429.1	-4.34E-07	2.36E-07	-4.03E-07	1.89E-07
429.9	-4.33E-07	2.36E-07	-4.00E-07	1.89E-07
Hexanal				
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
358.1	-5.04E-07	3.16E-07	-8.96E-07	1.72E-07
367.3	-4.75E-07	2.94E-07	-7.91E-07	1.69E-07
374.2	-4.56E-07	2.78E-07	-7.23E-07	1.68E-07
380.0	-4.41E-07	2.67E-07	-6.72E-07	1.66E-07
385.3	-4.29E-07	2.56E-07	-6.30E-07	1.65E-07
389.9	-4.19E-07	2.48E-07	-5.96E-07	1.64E-07
394.0	-4.11E-07	2.42E-07	-5.68E-07	1.63E-07
397.8	-4.03E-07	2.36E-07	-5.44E-07	1.63E-07
401.9	-3.96E-07	2.30E-07	-5.19E-07	1.62E-07
404.9	-3.91E-07	2.25E-07	-5.02E-07	1.61E-07
407.9	-3.86E-07	2.22E-07	-4.86E-07	1.61E-07
410.6	-3.83E-07	2.18E-07	-4.72E-07	1.60E-07
413.4	-3.79E-07	2.15E-07	-4.58E-07	1.60E-07
416.0	-3.76E-07	2.12E-07	-4.45E-07	1.60E-07
418.6	-3.72E-07	2.09E-07	-4.33E-07	1.59E-07
420.8	-3.70E-07	2.07E-07	-4.23E-07	1.59E-07
422.8	-3.69E-07	2.05E-07	-4.15E-07	1.59E-07
424.9	-3.67E-07	2.03E-07	-4.06E-07	1.58E-07
425.8	-3.66E-07	2.03E-07	-4.02E-07	1.58E-07
(E)-2-hexenal				
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
373.5	-4.89E-07	3.08E-07	-1.03E-06	1.64E-07
383.0	-4.60E-07	2.86E-07	-9.06E-07	1.62E-07
390.4	-4.41E-07	2.70E-07	-8.20E-07	1.60E-07
396.9	-4.25E-07	2.57E-07	-7.54E-07	1.59E-07
402.6	-4.12E-07	2.47E-07	-7.02E-07	1.58E-07
407.7	-4.01E-07	2.38E-07	-6.59E-07	1.57E-07
412.0	-3.93E-07	2.32E-07	-6.26E-07	1.56E-07
416.1	-3.85E-07	2.25E-07	-5.96E-07	1.55E-07
420.7	-3.77E-07	2.19E-07	-5.65E-07	1.54E-07
423.8	-3.72E-07	2.15E-07	-5.45E-07	1.54E-07
427.1	-3.67E-07	2.10E-07	-5.26E-07	1.53E-07
430.3	-3.62E-07	2.06E-07	-5.07E-07	1.53E-07
433.1	-3.58E-07	2.03E-07	-4.92E-07	1.53E-07
435.9	-3.55E-07	2.00E-07	-4.77E-07	1.52E-07
438.4	-3.52E-07	1.98E-07	-4.64E-07	1.52E-07
441.0	-3.49E-07	1.95E-07	-4.52E-07	1.52E-07
443.4	-3.46E-07	1.93E-07	-4.40E-07	1.51E-07
445.4	-3.45E-07	1.91E-07	-4.31E-07	1.51E-07
446.2	-3.44E-07	1.90E-07	-4.28E-07	1.51E-07

Tabla MS.11 Valores de incertidumbres combinadas para la entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de manzana.

T / K	Ideal		Peng-Robinson		EdE Virial y modelo SNM0	
	u_{comb}	Porcentaje	u_{comb}	Porcentaje	u_{comb}	Porcentaje
Etilbutirato						
340.1	1.81	0.004%	2.68	0.007%	1.96	0.005%
345.0	3.50	0.008%	4.39	0.011%	3.63	0.009%
349.2	4.88	0.012%	5.78	0.014%	4.99	0.012%
353.0	6.06	0.015%	6.96	0.018%	6.18	0.015%
356.4	7.07	0.017%	7.96	0.020%	7.20	0.018%
359.1	7.83	0.019%	8.73	0.023%	7.98	0.020%
361.8	8.56	0.021%	9.46	0.025%	8.74	0.022%
364.5	9.26	0.023%	10.14	0.027%	9.47	0.024%
366.9	9.85	0.025%	10.72	0.029%	10.10	0.026%
369.1	10.37	0.026%	11.23	0.030%	10.66	0.028%
371.2	10.84	0.028%	11.69	0.032%	11.19	0.030%
373.9	11.42	0.029%	12.24	0.034%	11.83	0.032%
376.6	11.96	0.031%	12.76	0.036%	12.46	0.034%
379.1	12.43	0.032%	13.20	0.037%	13.01	0.036%
381.4	12.83	0.034%	13.57	0.039%	13.51	0.037%
383.6	13.19	0.035%	13.90	0.040%	13.96	0.039%
385.7	13.51	0.036%	14.19	0.042%	14.38	0.041%
387.7	13.79	0.037%	14.44	0.043%	14.77	0.042%
389.5	14.03	0.038%	14.65	0.044%	15.11	0.043%
391.3	14.24	0.039%	14.83	0.045%	15.44	0.045%
393.3	14.46	0.040%	15.01	0.046%	15.78	0.046%
395.2	14.65	0.040%	15.16	0.047%	16.10	0.048%
Etilhexanoato						
378.4	0.42	0.001%	0.65	0.002%	1.13	0.003%
384.1	0.40	0.001%	0.74	0.002%	1.02	0.002%
389.1	0.39	0.001%	0.83	0.002%	0.90	0.002%
393.0	0.39	0.001%	0.92	0.002%	0.79	0.002%
396.7	0.38	0.001%	1.01	0.002%	0.66	0.002%
400.5	0.37	0.001%	1.09	0.003%	0.52	0.001%
404.1	0.37	0.001%	1.17	0.003%	0.48	0.001%
407.3	0.36	0.001%	1.24	0.003%	0.61	0.001%
410.0	0.36	0.001%	1.32	0.003%	0.74	0.002%
412.5	0.35	0.001%	1.40	0.003%	0.87	0.002%
414.9	0.35	0.001%	1.48	0.004%	1.01	0.002%
417.8	0.34	0.001%	1.59	0.004%	1.21	0.003%
420.6	0.34	0.001%	1.70	0.004%	1.42	0.003%
423.4	0.33	0.001%	1.80	0.005%	1.65	0.004%
425.9	0.33	0.001%	1.91	0.005%	1.88	0.005%
428.4	0.33	0.001%	2.01	0.005%	2.12	0.005%
430.7	0.32	0.001%	2.11	0.005%	2.36	0.006%
432.8	0.32	0.001%	2.22	0.006%	2.61	0.006%
434.9	0.32	0.001%	2.32	0.006%	2.87	0.007%
436.8	0.31	0.001%	2.42	0.006%	3.12	0.008%
438.8	0.31	0.001%	2.52	0.007%	3.39	0.008%
440.9	0.31	0.001%	2.61	0.007%	3.68	0.009%

Tabla MS.11 (Continuación)

Etil-2-metilbutirato						
362.1	1.52	0.004%	2.62	0.007%	1.80	0.005%
371.2	3.61	0.009%	4.78	0.012%	4.02	0.010%
378.3	4.98	0.012%	6.19	0.016%	5.55	0.014%
384.2	5.93	0.015%	7.19	0.019%	6.72	0.018%
389.5	6.65	0.017%	7.95	0.022%	7.69	0.020%
394.0	7.16	0.018%	8.49	0.024%	8.46	0.023%
397.9	7.53	0.019%	8.91	0.025%	9.11	0.025%
401.8	7.83	0.020%	9.24	0.027%	9.72	0.027%
405.6	8.06	0.021%	9.50	0.028%	10.30	0.029%
408.7	8.19	0.021%	9.68	0.029%	10.75	0.031%
411.7	8.29	0.022%	9.81	0.030%	11.20	0.032%
414.5	8.34	0.022%	9.91	0.031%	11.61	0.034%
417.3	8.35	0.022%	9.98	0.032%	12.01	0.035%
420.1	8.34	0.022%	10.01	0.032%	12.40	0.037%
422.5	8.30	0.022%	10.03	0.033%	12.75	0.038%
424.8	8.24	0.022%	10.04	0.033%	13.10	0.040%
427.0	8.16	0.022%	10.03	0.034%	13.43	0.041%
429.1	8.06	0.022%	10.01	0.034%	13.76	0.042%
429.9	8.02	0.022%	10.01	0.035%	13.90	0.043%
Hexanal						
358.1	14.14	0.034%	14.68	0.037%	13.68	0.034%
367.3	11.68	0.029%	12.32	0.032%	11.29	0.029%
374.2	9.94	0.025%	10.68	0.029%	9.66	0.026%
380.0	8.54	0.022%	9.41	0.026%	8.42	0.023%
385.3	7.33	0.019%	8.32	0.023%	7.41	0.020%
389.9	6.32	0.017%	7.45	0.021%	6.62	0.018%
394.0	5.46	0.014%	6.73	0.019%	6.01	0.017%
397.8	4.70	0.013%	6.11	0.018%	5.51	0.016%
401.9	3.91	0.010%	5.48	0.016%	5.04	0.014%
404.9	3.36	0.009%	5.07	0.015%	4.76	0.014%
407.9	2.83	0.008%	4.69	0.014%	4.53	0.013%
410.6	2.37	0.006%	4.38	0.014%	4.37	0.013%
413.4	1.92	0.005%	4.08	0.013%	4.24	0.013%
416.0	1.51	0.004%	3.83	0.012%	4.17	0.012%
418.6	1.12	0.003%	3.60	0.011%	4.13	0.012%
420.8	0.80	0.002%	3.44	0.011%	4.16	0.012%
422.8	0.53	0.001%	3.32	0.011%	4.22	0.013%
424.9	0.25	0.001%	3.20	0.010%	4.30	0.013%
425.8	0.13	0.0004%	3.16	0.010%	4.34	0.013%
(E)-2-hexenal						
373.5	24.68	0.057%	24.92	0.060%	23.63	0.057%
383.0	18.92	0.046%	19.25	0.049%	17.93	0.045%
390.4	14.71	0.037%	15.19	0.040%	13.87	0.036%
396.9	11.23	0.029%	11.88	0.032%	10.60	0.029%
402.6	8.34	0.022%	9.20	0.026%	7.97	0.022%
407.7	5.90	0.016%	6.97	0.020%	5.82	0.016%
412.0	3.95	0.010%	5.25	0.015%	4.16	0.012%
416.1	2.19	0.006%	3.72	0.011%	2.72	0.008%
420.7	0.32	0.001%	2.12	0.006%	1.26	0.004%
423.8	0.88	0.002%	1.16	0.003%	0.38	0.001%
427.1	2.09	0.006%	0.23	0.001%	0.97	0.003%
430.3	3.20	0.008%	1.08	0.003%	1.68	0.005%
433.1	4.12	0.011%	1.74	0.005%	2.21	0.006%
435.9	4.99	0.013%	2.35	0.007%	2.67	0.008%
438.4	5.73	0.015%	2.83	0.009%	3.00	0.009%
441.0	6.46	0.017%	3.29	0.010%	3.29	0.010%
443.4	7.10	0.018%	3.66	0.011%	3.49	0.010%
445.4	7.60	0.020%	3.91	0.012%	3.57	0.010%
446.2	7.79	0.020%	3.99	0.012%	3.59	0.010%

Tabla MS.12 Valores de incertidumbres combinadas expandidas para la entalpía de vaporización de los compuestos de aroma de manzana.

T / K	$U_{comb}(\Delta H_v)$		
	Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial y modelo SNM0
Etilbutirato			
340.1	3.63	5.37	3.93
345.0	7.01	8.79	7.26
349.2	9.76	11.56	9.99
353.0	12.12	13.92	12.36
356.4	14.13	15.93	14.40
359.1	15.66	17.46	15.96
361.8	17.12	18.91	17.47
364.5	18.52	20.28	18.94
366.9	19.70	21.44	20.21
369.1	20.74	22.45	21.33
371.2	21.68	23.37	22.37
373.9	22.84	24.49	23.67
376.6	23.92	25.51	24.92
379.1	24.86	26.39	26.03
381.4	25.66	27.14	27.02
383.6	26.38	27.80	27.93
385.7	27.02	28.37	28.77
387.7	27.58	28.88	29.54
389.5	28.05	29.29	30.22
391.3	28.48	29.66	30.88
393.3	28.92	30.03	31.57
395.2	29.30	30.33	32.20
Etilhexanoato			
378.4	0.83	1.30	2.27
384.1	0.81	1.49	2.04
389.1	0.79	1.67	1.80
393.0	0.77	1.85	1.57
396.7	0.76	2.02	1.32
400.5	0.74	2.18	1.03
404.1	0.73	2.34	0.96
407.3	0.72	2.49	1.22
410.0	0.71	2.65	1.48
412.5	0.70	2.80	1.74
414.9	0.70	2.95	2.02
417.8	0.69	3.18	2.42
420.6	0.68	3.40	2.84
423.4	0.67	3.61	3.30
425.9	0.66	3.82	3.75
428.4	0.65	4.02	4.24
430.7	0.65	4.23	4.73
432.8	0.64	4.44	5.22
434.9	0.63	4.64	5.73
436.8	0.63	4.85	6.25
438.8	0.62	5.04	6.79
440.9	0.62	5.23	7.36

Tabla MS.12 (Continuación)

Etil-2-metilbutirato			
362.1	3.04	5.23	3.61
371.2	7.23	9.55	8.04
378.3	9.96	12.39	11.11
384.2	11.87	14.38	13.44
389.5	13.30	15.89	15.37
394.0	14.32	16.99	16.92
397.9	15.06	17.81	18.22
401.8	15.66	18.47	19.44
405.6	16.11	19.01	20.60
408.7	16.39	19.35	21.51
411.7	16.57	19.63	22.40
414.5	16.67	19.83	23.22
417.3	16.71	19.96	24.02
420.1	16.68	20.03	24.79
422.5	16.60	20.07	25.50
424.8	16.47	20.08	26.19
427.0	16.31	20.06	26.87
429.1	16.12	20.03	27.52
429.9	16.04	20.02	27.80
Hexanal			
358.1	28.28	29.37	27.37
367.3	23.36	24.63	22.57
374.2	19.88	21.36	19.31
380.0	17.09	18.81	16.84
385.3	14.66	16.64	14.82
389.9	12.64	14.90	13.25
394.0	10.93	13.46	12.01
397.8	9.40	12.22	11.01
401.9	7.83	10.96	10.08
404.9	6.73	10.14	9.51
407.9	5.67	9.38	9.05
410.6	4.75	8.77	8.74
413.4	3.84	8.16	8.49
416.0	3.02	7.66	8.34
418.6	2.24	7.20	8.27
420.8	1.61	6.88	8.31
422.8	1.05	6.65	8.44
424.9	0.49	6.41	8.60
425.8	0.26	6.31	8.68
(E)-2-hexenal			
373.5	49.36	49.83	47.26
383.0	37.84	38.51	35.87
390.4	29.43	30.37	27.73
396.9	22.46	23.76	21.20
402.6	16.69	18.39	15.95
407.7	11.81	13.95	11.65
412.0	7.91	10.49	8.32
416.1	4.37	7.43	5.44
420.7	0.63	4.24	2.51
423.8	1.75	2.31	0.76
427.1	4.17	0.47	1.94
430.3	6.39	2.16	3.36
433.1	8.24	3.49	4.42
435.9	9.99	4.71	5.33
438.4	11.47	5.66	6.00
441.0	12.92	6.59	6.58
443.4	14.19	7.33	6.97
445.4	15.19	7.81	7.14
446.2	15.58	7.98	7.18

Tabla MS.13 Valores de la variación del factor de compresibilidad respecto a la temperatura para los compuestos de aroma de uva.

T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial y Modelo SNM0	
	Bencil acetato			
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
421.9	-5.53E-05	3.90E-05	1.43E-04	9.48E-05
427.4	-6.37E-05	4.46E-05	1.57E-04	1.17E-04
431.9	-7.19E-05	5.01E-05	1.72E-04	1.39E-04
436.2	-7.96E-05	5.52E-05	1.84E-04	1.62E-04
439.8	-8.74E-05	6.03E-05	1.96E-04	1.85E-04
443.3	-9.47E-05	6.51E-05	2.07E-04	2.09E-04
446.4	-1.02E-04	6.99E-05	2.18E-04	2.33E-04
449.4	-1.09E-04	7.45E-05	2.28E-04	2.57E-04
452.1	-1.16E-04	7.90E-05	2.38E-04	2.82E-04
454.5	-1.23E-04	8.35E-05	2.48E-04	3.06E-04
456.8	-1.30E-04	8.80E-05	2.58E-04	3.32E-04
459.0	-1.37E-04	9.23E-05	2.67E-04	3.57E-04
461.4	-1.43E-04	9.63E-05	2.75E-04	3.83E-04
462.8	-1.48E-04	9.91E-05	2.80E-04	4.01E-04
Hexil acetato				
	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$	$\partial Z^V / \partial T$	$\partial Z^L / \partial T$
384.7	-7.51E-05	5.25E-05	1.81E-04	1.47E-04
390.1	-8.86E-05	6.15E-05	2.04E-04	1.87E-04
394.8	-1.02E-04	7.00E-05	2.25E-04	2.28E-04
399.0	-1.14E-04	7.81E-05	2.44E-04	2.69E-04
402.8	-1.26E-04	8.59E-05	2.61E-04	3.12E-04
406.1	-1.38E-04	9.36E-05	2.78E-04	3.56E-04
409.1	-1.49E-04	1.01E-04	2.94E-04	4.00E-04
412.0	-1.61E-04	1.08E-04	3.09E-04	4.46E-04
414.7	-1.72E-04	1.15E-04	3.23E-04	4.92E-04
417.2	-1.83E-04	1.22E-04	3.37E-04	5.38E-04
419.6	-1.93E-04	1.29E-04	3.50E-04	5.85E-04
422.7	-2.08E-04	1.38E-04	3.68E-04	6.54E-04
425.6	-2.23E-04	1.48E-04	3.86E-04	7.23E-04
428.4	-2.38E-04	1.56E-04	4.02E-04	7.94E-04
431.0	-2.52E-04	1.65E-04	4.17E-04	8.66E-04
433.5	-2.67E-04	1.74E-04	4.32E-04	9.39E-04
435.7	-2.81E-04	1.83E-04	4.47E-04	1.01E-03
437.8	-2.96E-04	1.92E-04	4.62E-04	1.09E-03
440.0	-3.09E-04	2.00E-04	4.75E-04	1.16E-03
441.9	-3.24E-04	2.08E-04	4.89E-04	1.24E-03
444.0	-3.37E-04	2.16E-04	5.01E-04	1.32E-03
446.1	-3.50E-04	2.24E-04	5.12E-04	1.40E-03

Tabla MS.14 Valores de la variación del factor de compresibilidad respecto a la presión para los compuestos de aroma de uva.

T / K	Peng-Robinson		Ecuación Virial y Modelo SNM0	
	Bencil acetato			
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
421.9	-5.58E-07	3.58E-07	-8.55E-07	1.79E-07
427.4	-5.40E-07	3.43E-07	-8.05E-07	1.78E-07
431.9	-5.26E-07	3.32E-07	-7.67E-07	1.77E-07
436.2	-5.13E-07	3.22E-07	-7.33E-07	1.76E-07
439.8	-5.03E-07	3.14E-07	-7.06E-07	1.75E-07
443.3	-4.94E-07	3.06E-07	-6.81E-07	1.74E-07
446.4	-4.86E-07	3.00E-07	-6.60E-07	1.73E-07
449.4	-4.78E-07	2.94E-07	-6.41E-07	1.73E-07
452.1	-4.71E-07	2.89E-07	-6.24E-07	1.72E-07
454.5	-4.66E-07	2.84E-07	-6.09E-07	1.72E-07
456.8	-4.61E-07	2.80E-07	-5.96E-07	1.71E-07
459.0	-4.56E-07	2.76E-07	-5.84E-07	1.71E-07
461.4	-4.50E-07	2.72E-07	-5.70E-07	1.70E-07
462.8	-4.47E-07	2.69E-07	-5.63E-07	1.70E-07
	Hexil acetato			
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$	$\partial Z^V / \partial P$	$\partial Z^L / \partial P$
384.7	-6.73E-07	4.26E-07	-9.94E-07	2.24E-07
390.1	-6.50E-07	4.08E-07	-9.32E-07	2.23E-07
394.8	-6.31E-07	3.93E-07	-8.82E-07	2.21E-07
399.0	-6.15E-07	3.80E-07	-8.41E-07	2.20E-07
402.8	-6.02E-07	3.69E-07	-8.06E-07	2.19E-07
406.1	-5.90E-07	3.60E-07	-7.77E-07	2.18E-07
409.1	-5.80E-07	3.52E-07	-7.52E-07	2.17E-07
412.0	-5.71E-07	3.45E-07	-7.28E-07	2.16E-07
414.7	-5.63E-07	3.38E-07	-7.08E-07	2.16E-07
417.2	-5.56E-07	3.32E-07	-6.89E-07	2.15E-07
419.6	-5.49E-07	3.26E-07	-6.72E-07	2.15E-07
422.7	-5.40E-07	3.20E-07	-6.51E-07	2.14E-07
425.6	-5.33E-07	3.13E-07	-6.32E-07	2.13E-07
428.4	-5.26E-07	3.08E-07	-6.14E-07	2.13E-07
431.0	-5.20E-07	3.03E-07	-5.98E-07	2.12E-07
433.5	-5.14E-07	2.98E-07	-5.84E-07	2.12E-07
435.7	-5.10E-07	2.94E-07	-5.71E-07	2.11E-07
437.8	-5.06E-07	2.91E-07	-5.60E-07	2.11E-07
440.0	-5.01E-07	2.87E-07	-5.48E-07	2.11E-07
441.9	-4.98E-07	2.84E-07	-5.38E-07	2.10E-07
444.0	-4.94E-07	2.80E-07	-5.27E-07	2.10E-07
446.1	-4.90E-07	2.77E-07	-5.17E-07	2.10E-07

Tabla MS.15 Valores de incertidumbres combinadas para la entalpía de vaporización para los compuestos de aroma de uva.

T / K	Ideal		Peng-Robinson		EdE Virial y modelo SNM0	
	u_{comb}	Porcentaje	u_{comb}	Porcentaje	u_{comb}	Porcentaje
Bencil acetato						
421.9	2.81	0.006%	3.69	0.007%	3.04	0.006%
427.4	2.72	0.005%	3.65	0.007%	2.96	0.006%
431.9	2.66	0.005%	3.63	0.007%	2.91	0.006%
436.2	2.60	0.005%	3.61	0.007%	2.88	0.006%
439.8	2.55	0.005%	3.61	0.007%	2.87	0.006%
443.3	2.50	0.005%	3.61	0.007%	2.87	0.006%
446.4	2.46	0.005%	3.61	0.008%	2.88	0.006%
449.4	2.42	0.005%	3.62	0.008%	2.90	0.006%
452.1	2.39	0.005%	3.63	0.008%	2.93	0.006%
454.5	2.36	0.005%	3.65	0.008%	2.96	0.006%
456.8	2.33	0.005%	3.66	0.008%	3.00	0.006%
459.0	2.31	0.005%	3.68	0.008%	3.05	0.006%
461.4	2.28	0.005%	3.69	0.008%	3.10	0.006%
462.8	2.26	0.005%	3.71	0.008%	3.14	0.007%
Hexil acetato						
384.7	10.36	0.022%	11.23	0.024%	10.59	0.023%
390.1	9.91	0.021%	10.81	0.024%	10.16	0.022%
394.8	9.53	0.020%	10.48	0.023%	9.83	0.021%
399.0	9.21	0.020%	10.20	0.023%	9.58	0.021%
402.8	8.94	0.019%	9.96	0.023%	9.39	0.021%
406.1	8.71	0.019%	9.78	0.022%	9.25	0.021%
409.1	8.51	0.019%	9.62	0.022%	9.14	0.021%
412.0	8.33	0.018%	9.48	0.022%	9.06	0.021%
414.7	8.16	0.018%	9.35	0.022%	9.01	0.021%
417.2	8.01	0.018%	9.24	0.022%	8.98	0.021%
419.6	7.86	0.018%	9.14	0.022%	8.97	0.021%
422.7	7.69	0.017%	9.02	0.022%	8.98	0.021%
425.6	7.53	0.017%	8.92	0.022%	9.01	0.021%
428.4	7.38	0.017%	8.83	0.022%	9.07	0.022%
431.0	7.24	0.016%	8.75	0.022%	9.15	0.022%
433.5	7.11	0.016%	8.68	0.022%	9.25	0.023%
435.7	7.00	0.016%	8.64	0.022%	9.37	0.023%
437.8	6.90	0.016%	8.60	0.022%	9.49	0.023%
440.0	6.80	0.016%	8.55	0.022%	9.63	0.024%
441.9	6.71	0.016%	8.52	0.023%	9.78	0.024%
444.0	6.61	0.015%	8.48	0.023%	9.95	0.025%
446.1	6.52	0.015%	8.45	0.023%	10.12	0.026%

Tabla MS.16 Valores de incertidumbre combinada expandida para la entalpía de vaporización para los compuestos de aroma de uva.

T / K	$U_{comb}(\Delta H_v)$		
	Ideal	Peng-Robinson	EdE Virial y modelo SNM0
Bencil acetato			
421.9	5.61	7.38	6.09
427.4	5.44	7.30	5.93
431.9	5.31	7.26	5.83
436.2	5.19	7.23	5.77
439.8	5.09	7.22	5.74
443.3	5.00	7.22	5.74
446.4	4.92	7.23	5.76
449.4	4.84	7.24	5.80
452.1	4.78	7.26	5.86
454.5	4.72	7.29	5.92
456.8	4.66	7.33	6.00
459.0	4.61	7.36	6.09
461.4	4.55	7.39	6.20
462.8	4.52	7.41	6.27
Hexil acetato			
384.7	20.72	22.47	21.19
390.1	19.81	21.62	20.32
394.8	19.06	20.95	19.66
399.0	18.43	20.40	19.16
402.8	17.88	19.93	18.77
406.1	17.43	19.56	18.49
409.1	17.03	19.24	18.28
412.0	16.65	18.95	18.13
414.7	16.32	18.70	18.02
417.2	16.01	18.48	17.96
419.6	15.73	18.28	17.93
422.7	15.37	18.04	17.95
425.6	15.05	17.84	18.03
428.4	14.75	17.66	18.15
431.0	14.48	17.51	18.31
433.5	14.23	17.37	18.50
435.7	14.01	17.27	18.73
437.8	13.80	17.19	18.99
440.0	13.60	17.10	19.26
441.9	13.42	17.05	19.57
444.0	13.23	16.97	19.89
446.1	13.04	16.89	20.24