

# Estudio del comportamiento volumétrico (pVT) de disolventes eutécticos



AUTOR: Víctor Hernández Serrano

NIF: 698846

DIRECTOR: José Muñoz Embid

DEPARTAMENTO: Química Física

LABORATORIO DE REALIZACIÓN DE LA PRÁCTICA: 7161

CURSO: 2020-2021

## ÍNDICE

1. Resumen	3
2. Introducción	4
3. Objetivos	8
4. Parte experimental	9
5. Resultados y discusión	12
6. Conclusiones	22
7. Bibliografía	23

## **1. RESUMEN**

Se va a averiguar, mediante diversos experimentos y usando un analizador Anton Paar DMA 5000 la densidad de cuatro NADES (Timol-Alcanfor (1:1), Mentol-Alcanfor (2:1), Cloruro de colina-Glicerol (1:2) y Cloruro de colina-Etilenglicol (1:2)), en el intervalo de temperaturas de 283,15K y 338,15K y unas presiones que oscilan entre 0 y 65 MPa.

Una vez determinadas las propiedades experimentales se calculará el coeficiente de expansión isobárica y el de compresión isotérmica usando las ecuaciones de Tait (denominación de las ecuaciones).

Con los datos obtenidos se valorará el uso de los NADES en diversas ramas de la ciencia como la biotecnología o la industria farmacéutica, así como su utilidad en estudios relacionados con la propia estructura de los NADES y de concreción de sus propiedades y características.

### **Summary:**

Density of four NADES (Thymol-Camphor (1: 1), Menthol-Camphor (2: 1), Choline Chloride-Glycerol (1: 2) and Choline Chloride-Ethylene Glycol (1: 2)), will be found through various experiments and using an Anton Paar DMA 5000 analyzer, this density is determined in the temperature range of 283.15K and 338.15K and pressures ranging between 0 and 65 MPa.

Once the experimental properties have been determined, the isobaric expansion coefficient and the isothermal compression coefficient will be calculated using the Tait equations (names of the equations).

With the data obtained, the use of NADES in various branches of science such as biotechnology or the pharmaceutical industry will be evaluated, as well as their usefulness in studies related to the structure of the NADES and the realization of their properties and characteristics.

## 2. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la gran mayoría de los procesos de extracción en la fabricación de perfumes, cosméticos, farmacéuticas, ingredientes alimenticios y biofuel entre otros, todos ellos relacionados con la industria química emplean disolventes. [1] [2]

Los distintos pasos que se siguen en cada uno de los procesos para dar lugar a los productos, hacen que sea difícil predecir el impacto medioambiental que van a tener, ya sea por la cantidad de energía que se va a consumir, o debido a las sustancias o componentes usadas de disolventes. [1] [2]

Así pues, para asegurarse el mínimo impacto medioambiental, lo ideal es usar disolventes alternativos los cuales sean apropiados para llevar a cabo la química verde. La química verde o química sostenible consiste en la síntesis de nuevas sustancias químicas que tiene como objetivo hacer una química más amigable con la salud y el medio ambiente. La idea básica consiste en introducir en la fase de diseño y desarrollo de nuevas sustancias, productos o materiales previsiones sobre su potencial impacto en la salud y el medio ambiente y desarrollar alternativas que minimicen dicho impacto. [1] [2] [4]

Por tanto los disolventes alternativos deberán tener una alta solubilidad, puntos elevados de inflamación, además de una baja toxicidad y evidentemente un bajo impacto medioambiental, por otra parte debe ser fácilmente biodegradable, así como ser obtenido a partir de fuentes renovables y que tengan un precio razonable. [1] [2] [4]

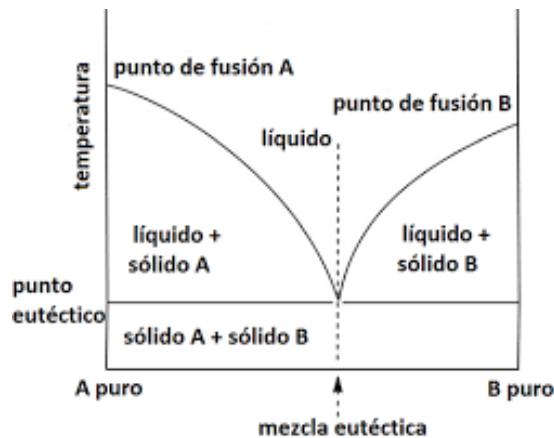
En la búsqueda de estos disolventes se encontraron en primer lugar los ILs (líquidos iónicos), estos fueron considerados como una potencial alternativa verde a los disolventes orgánicos convencionales debido a su despreciable presión de vapor y su inercia químico-termal. Están compuestos por sales que a su vez están compuestas por iones muy asimétricos y de gran tamaño, por lo que presentan fuerzas atractivas catión-anión más débiles que las que se dan en sales iónicas convencionales, lo cual produce que sean líquidos en un amplio intervalo de temperaturas. [1] [5]

Una de las utilidades que más se está investigando es la del papel de los ILs en la catálisis ya que pueden ser empleados como disolvente, como catalizadores o como co-catalizadores. Esto lo podemos observar en reacciones Diels-Alder, Friedel-Crafts, esterificaciones... otro de sus posibles usos es como disolventes orgánicos en extracciones líquido-líquido (el más usado es el metilimidazol) y sus combinaciones con nanomateriales. [1] [5]

De los citados anteriormente el más importante es la electrodeposición de metales debido a su amplio intervalo de estabilidad electroquímica. En el caso de la sustitución en los procesos tóxicos de cromo (VI), la mayor desventaja de estos, es que requieren del uso de electrolitos que contengan cromo hexavalente, el cual es tóxico y cancerígeno, por ello se han investigado ILs que contiene sales de cromo (III), que son mucho menos tóxicas. [1][2][5]

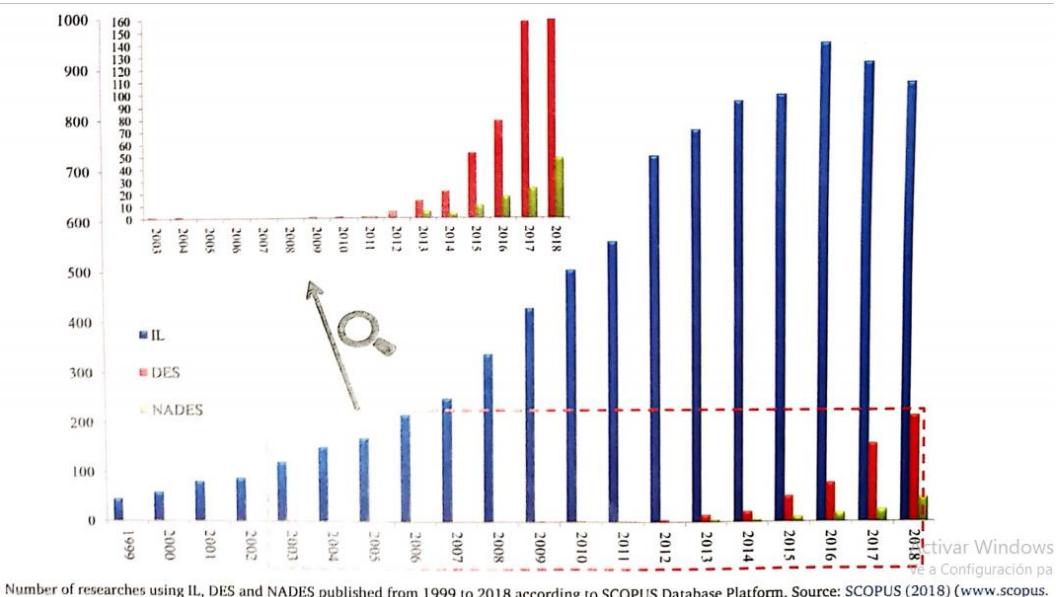
Sin embargo su biotoxicidad y su biodegradabilidad produjeron que se cuestionara su uso y se buscaran otro tipo de compuestos para llevar a cabo distintos procesos (aunque como hemos visto anteriormente siguen teniendo sus aplicaciones y siguen investigándose nuevos usos). [1][5]

Recientemente, en 2003, un grupo de investigadores describió los disolventes eutécticos profundos (Deep Eutectic Solvents (DES)). Los DES son una nueva clase de disolventes no acuosos que derivan de los previamente descritos ILs, generalmente compuestos por mezclas eutécticas de sales de amonio que forman puentes de hidrógeno. La principal característica por la que destacan reside en que sus puntos de fusión son más bajos que los puntos de fusión de los componentes por separado. Otras de sus propiedades son baja volatilidad, alta estabilidad termal y alta solubilidad para varias sustancias. Los DES son considerados alternativas verdes ya que cuentan con algunas ventajas, como una fácil elaboración que además dará lugar a un producto (la disolución) de elevada pureza, su biodegradabilidad es alta y su toxicidad es baja, cabe recordar que estas dos últimas características eran los dos principales problemas del uso de los ILs, y finalmente una capacidad de diseño excepcional con una selección más amplia de componentes que en el caso de los ILs. Además se puede destacar el bajo precio, es decir los componentes por los que están compuestas las disoluciones son muy económicos. [2][6][7]



Los DES son muy utilizados en la industria química y en la farmacéutica, alguna de sus aplicaciones más conocidas son la extracción de moléculas de interés o en la extracción de compuestos bioactivos. [2][6]

Años después, en 2011 se da lugar al descubrimiento de un nuevo tipo de DESs. Muchos metabolitos primarios de las plantas, como la colina, los azúcares y los aminoácidos, pueden mezclarse en determinadas combinaciones/proporciones formando un disolvente similar al DES. Se asigna el término de disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) para estas mezclas. El interés por los NADES ha experimentado un gran crecimiento durante los últimos años. [2] [7]



Number of researches using IL, DES and NADES published from 1999 to 2018 according to SCOPUS Database Platform. Source: SCOPUS (2018) ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)).

En la gráfica podemos, además de comprobar lo dicho de los NADES, ver la evolución del interés tanto por los ILs como de los DES. [3]

Los NADES están caracterizados por una superior no toxicidad, sustentabilidad y un mayor respeto por el medioambiente que los ILs y los DES. [3]

A medida que se han publicado documentos acerca de los NADES, acerca de sus propiedades y sus características se han encontrado distintas aplicaciones para estos. Uno de los usos más importantes de los NADES es la biocatálisis, en este caso el NADES tiene efecto sobre la actividad y sobre la estabilidad aunque también puede tener efecto sobre la célula en su totalidad. Los NADES también se aplican en las operaciones de extracción de pigmentos de flores, extracciones rutinarias, de gluten o incluso de compuestos fenólicos y en la desacidificación de aceite de palma crudo. Finalmente cabe destacar sus aplicaciones en terapias de carácter antibacteriano, la preparación de productos nutracéuticos, farmacéuticos o incluso de suplementos de la comida y la detección electroquímica de materiales bioactivos como los polifenoles. [1][2][7]

Hemos descrito anteriormente lo que se sabe actualmente sobre las NADES y sus aplicaciones potenciales que se han explorado en biotecnología y bioingeniería. Aunque en un principio solo las NADES han mostrado muchas ventajas sobresalientes y valiosos potenciales cuando se emplean en diferentes áreas relacionadas con la biotecnología. [2]

Por otro lado para aprovechar al máximo los beneficios de los NADES, como su bajo precio, ecología, sostenibilidad, excelente capacidad de diseño y notable capacidad solubilizante, es necesario realizar muchas investigaciones más exhaustivas sobre su caracterización fisicoquímica completa, perfiles de bioseguridad, y correlaciones entre las composiciones y combinaciones de NADES y sus propiedades fisicoquímicas y rendimiento en diversas aplicaciones. Dichos datos nos darán una mejor comprensión de este nuevo tipo de

disolventes a nivel molecular, dando lugar a la exploración del diseño racional de nuevos NADES con propiedades específicas, a la par que se descubrirán nuevas aplicaciones. [1] [2] [3]

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivos académicos**

- Conseguir una buena planificación del trabajo experimental
- Consolidar los conocimientos aprendidos a lo largo del grado.
- Aprender a redactar un trabajo en base a la normativa establecida.
- Estudio de la información bibliográfica y experimental para la redacción del trabajo.
- Utilización del programa Origin para estudios de correlación y gráficas
- Realizar un análisis crítico de los resultados.

#### **3.2. Objetivos científicos**

- Síntesis de disolventes eutécticos profundos naturales.
- Caracterización físico-química: determinación estructural, medida de propiedades termodinámicas y de transporte a diferentes temperaturas.
- Evaluación del comportamiento volumétrico de los NADES a partir del cálculo de propiedades derivadas.

#### **4. PARTE EXPERIMENTAL**

##### **4.1. Productos**

COMPUESTO	CASA COMERCIAL	PUREZA	MASA MOLAR/ g·mol <sup>-1</sup>	Nº CAS
Timol	Sigma-Aldrich	>98.5%	150,22	89-83-8
Camphor	Sigma-Aldrich	>98%	152,23	464-49-3
Mentol	Sigma-Aldrich	>99%	156,27	89-78-1
Glicerol	Sigma-Aldrich	>99%	92,09	56-81-5
Cloruro de colina	Sigma-Aldrich	>98%	139,62	67-48-1
Etilenglicol	Sigma-Aldrich	99.8%	62,07	107-21-1

Los compuestos citados anteriormente darán lugar a las mezclas eutécticas o NADES que vamos a analizar, dichos compuestos deben ser mezclados en unas proporciones muy concretas para dar lugar al disolvente deseado.

El primer NADES estará compuesto por Timol y por Camphor en proporciones iguales 1:1.

El segundo NADES está formado por Mentol y Camphor en proporciones 2:1 respectivamente.

La tercera disolución se formará con cloruro de colina y etilenglicol en una proporción 1:2

El cuarto será la glicerina (cloruro de colina y glicerol (1:2)), la cual se obtendrá directamente del recipiente correspondiente, sin necesidad de mezclar dos compuestos.

##### **4.2. Procedimiento de síntesis de NADESs:**

La síntesis de los NADESs es un proceso muy sencillo. En los dos primeros se procede de la misma forma, se comienza pesando los reactivos (se encuentran en estado sólido) con el objetivo de aproximarse con la mayor precisión posible a las proporciones marcadas (por ejemplo: en el primero 1:1 y en el segundo 2:1), para ello usaremos como recipiente un vaso de precipitados y con ayuda de una espátula añadiremos a este la cantidad necesaria de cada reactivo, para controlar la masa de cada compuesto se contará con la ayuda de una balanza analítica.

A continuación se deberá producir la interacción entre ambos reactivos sólidos para dar el disolvente líquido. Sin embargo este proceso es lento y para acelerarlo, se puede llevar el vaso de precipitados con ambos reactivos a una placa de calefacción-agitación. Tras someter ambos reactivos a un poco de calor y un breve período de agitación, se obtendrá el NADESs deseado en estado líquido y se podrán llevar a cabo las distintas mediciones.

La balanza analítica empleada es una Sartorius AG Göttingen CP225D, cuya incertidumbre es de 0,1mg y su peso máximo de medida son 220g.



#### 4.3. Aparatos y propiedades físico-químicas:

En este trabajo, se han medido las densidades ( $\rho$ ) de los distintos NADESs que se han expuesto anteriormente, para ello he utilizado un analizador de densidades.



analizador.

El equipo está formado por un analizador Anton Paar DMA HP, un controlador Anton Para DMA 5000 que se encarga de controlar la temperatura y que nos muestra el período y por un compresor manual, el cual nos ayudará a ejercer presión, a través de una manivela, sobre el NADESs cuando se encuentre dentro del analizador.

Realizando una descripción sobre el proceso de medición más detallada, se debe empezar hablando del analizador en sí.

El analizador consta de un tubo vibrante que trabaja a una frecuencia de 3 MHz. Este equipo corrige de forma automática la influencia de la viscosidad de la muestra en la determinación de la densidad.

El principio de medida se basa en la determinación electrónica de la dependencia del período de oscilación de un tubo en U de borosilicato, donde se sitúa en su interior el fluido.

Para introducir el NADESs en su interior se realizará a través de unos orificios situados en uno de los laterales, con ayuda de una jeringuilla o bien del compresor manual con el que aumentamos o disminuimos la presión.

Una vez que la cantidad de NADESs en el interior del analizador es suficientemente alta debemos ajustar la temperatura, para ello se utilizará el controlador.





Este controlador o célula externa nos permite medir el período de vibración de la célula, manejar la temperatura...

En este caso únicamente se va a utilizar para informarnos de cuando el NADESs se encuentra a la temperatura deseada, para saber la presión a la cual estamos sometiendo los NADESs y para informarnos del período a las presiones medidas, lo cual será el dato que nos permitirá determinar la densidad.

Una vez que se ha llegado a la temperatura deseada, comienza la medición a distintas presiones, para ello se utilizará el compresor manual, girando la manivela de la primera imagen hacia un lado o hacia otro, ya sea bien para aumentar o para disminuir la presión.

Como ya se ha dicho anteriormente la célula externa nos informará de los datos de interés, así pues solamente deberemos ajustar la presión y tomar los datos del período.

Una vez hemos acabado todas las mediciones de presión a distintas temperaturas de un NADES, el analizador debe ser limpiado para evitar la contaminación de las nuevas muestras.

Para limpiarlo correctamente, en primer lugar se debe ejercer una presión, dentro del analizador, relativamente alta sobre el NADES para conseguir sacar la máxima cantidad posible de este, el NADES una vez haya salido será recogido en un vaso de precipitados (por ejemplo) y será desechado. A continuación se realizarán varios lavados tanto con etanol como con acetona para asegurarse de que no quedan ninguna traza de NADES en el interior del analizador. Por último con ayuda de un compresor de aire, se sitúa la boquilla de este en uno de los orificios por los que hemos introducido el NADES, el etanol y la acetona, para asegurarnos de que no queda ninguna traza de los líquidos utilizados en el proceso de limpieza.

Una vez realizado el proceso de limpieza podemos estar seguros de que el analizador está limpio, si el valor del período coincide con el del aire (este coincidirá con el valor del aire si la célula de encuentra a temperatura ambiente).

A continuación los datos son llevados a un ordenador que transforma el período en densidad, a través de la siguiente fórmula:

$$\rho = A \cdot f_1 \cdot \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 - B \cdot f_2$$

En la que  $A$  y  $B$  son las constantes del equipo calculadas en el proceso de calibrado;  $f_1$  y  $f_2$  son términos de corrección para temperatura y viscosidad;  $\tau$  es el período de oscilación de la muestra y  $\tau_0$  el de un fluido de referencia.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este punto se va a dar uso a los datos recogidos para calcular diversas propiedades derivadas, las cuales están relacionadas con la termodinámica. Para ello los datos recogidos de temperatura, presión y densidad ( $Tpp$ ) se correlacionan mediante el modelo de Tait:

$$\rho = \frac{\rho_0(T, p_0)}{1 - C \cdot \ln\left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0}\right)}$$

La presión de referencia se establece en  $p^0 = 0,1$  MPa, se supuso que los parámetros  $\rho^0$  y  $B$  dependían de la temperatura en forma de una fuerza de expansión.

$$\rho_0(T, p_0) = \sum_{i=0}^n A_i \cdot T^i$$

$$B(T) = \sum_{i=0}^n B_i \cdot T^i$$

Los parámetros de  $A_i$  en la segunda ecuación se pueden ajustar simultáneamente a datos de densidad experimental dependientes de la temperatura a presión atmosférica ( $p^0 = 0,1$  MPa). Finalmente, el parámetro  $C$  en la primera ecuación se ha tratado como independiente de la temperatura. Las desviaciones cuadráticas medias relativas, RMSDr (%), entre los datos experimentales y los datos correlacionados de densidades se han utilizado como valores estadísticos para los ajustes de Tait:

$$RMSD_r / \% = 100 \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\rho_{i,exp} - \rho_{i,corr}}{\rho_{i,exp}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

En la cual n es el número de datos experimentales.

	Timol, alcanfor (1:1)	Mentol, alcanfor (2:1)	Cloruro de colina, etilenglicol (1:2)	Cloruro de colina, glicerol (1:2)
$A_0 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1097,57	1013,53	1292,81	1414,67
$A_1 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	-0,1460	0,0426	-0,6070	-0,8627
$A_2 / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	-0,0000970	-0,001280	0,000050	0,000450
C	0,0960	0,0979	0,2511	0,2434
$b_o / \text{MPa}$	220,02	175,39	281,36	1097,64
$b_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	0,2375	0,3934	6,4937	2,8105
$b_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	-0,001510	-0,001680	-0,014460	-0,009880
RMSDr / %	0,044	0,049	0,030	0,010

En la tabla podemos ver los datos sobre las constantes que han sido utilizadas en las ecuaciones anteriores, Las constantes tienen un valor diferente en función del NADESs que se va a analizar.

La dependencia de la densidad con la temperatura y la presión se puede analizar utilizando la constante de expansión isobárica,  $\alpha_p$ , y la constante de compresión isotérmica,  $\kappa_T$ , respectivamente. Estas propiedades vienen dadas por las siguientes relaciones termodinámicas, donde las derivadas parciales de temperatura y presión de la densidad necesarias para calcular estas propiedades se han calculado utilizando la ecuación de Tait:

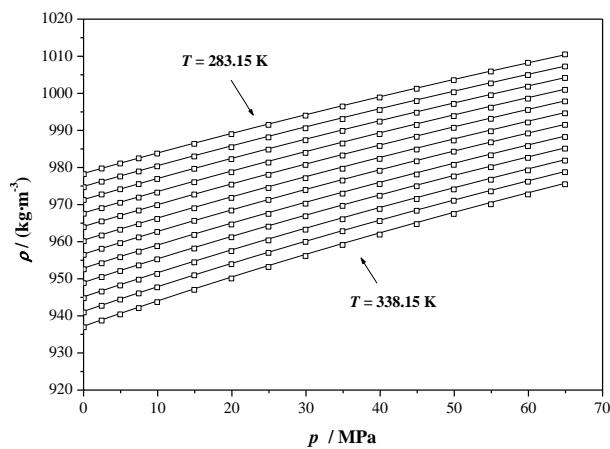
$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$$

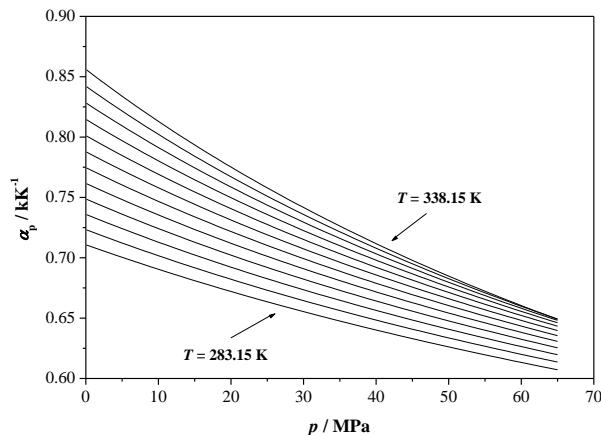
La expansión térmica o expansividad isobárica,  $\alpha_p$  han de tenerse en cuenta en aplicaciones ingenieriles, es importante saber si hay cambios en las dimensiones o en las densidades de un fluido con la temperatura. La compresibilidad isotérmica es un proceso por el cual la presión y el volumen de un gas cambian, mientras que la temperatura se mantiene constante. Estas son magnitudes que proporcionan información importante sobre la estructura y las interacciones en un material y son indispensables en el diseño de reactores y procesos industriales.

Las densidades en función de la temperatura y la presión junto con las expansibilidades isobáricas calculadas y las compresibilidades isotérmicas se representan a continuación:

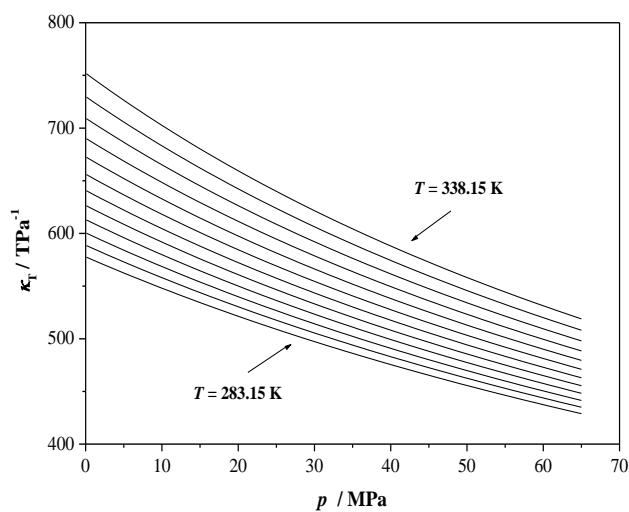
**-NADES formado por timol, alcanfor (1:1):**



*Densidad,  $\rho$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Timol 1, Alcanfor1 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*



*Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Timol 1, Alcanfor1 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*



*Coeficiente de compresión isotérmica,  $\kappa_T$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Timol 1, Alcanfor1 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*

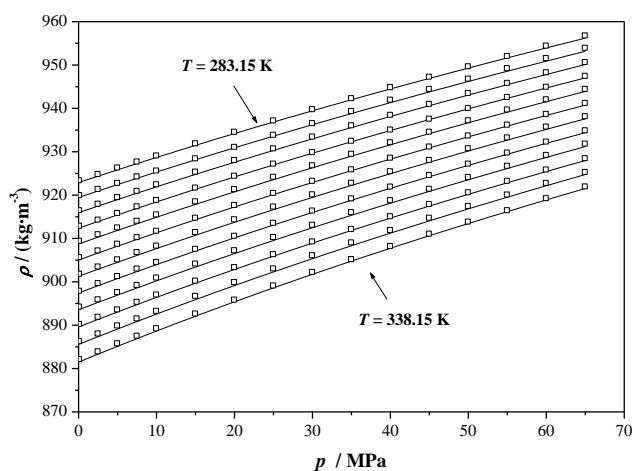
En las gráficas se representan distintas variables en función de la presión ( $p$ ).

En la primera gráfica se puede observar como la densidad ( $\rho$ ) aumenta a medida que se aumenta la presión, siendo el ascenso para este intervalo de temperatura, al menos macroscópicamente, casi lineal. Por otra parte en esta misma gráfica se puede observar como las medidas que se han hecho a menor temperatura tienen mayor densidad (se encuentran en la parte superior) y las que se han hecho a mayor temperatura tienen una densidad menor (se encuentran en la parte inferior). También se puede afirmar que ambas evoluciones de la densidad, tanto con la presión como con la temperatura, son las esperadas para un sistema líquido.

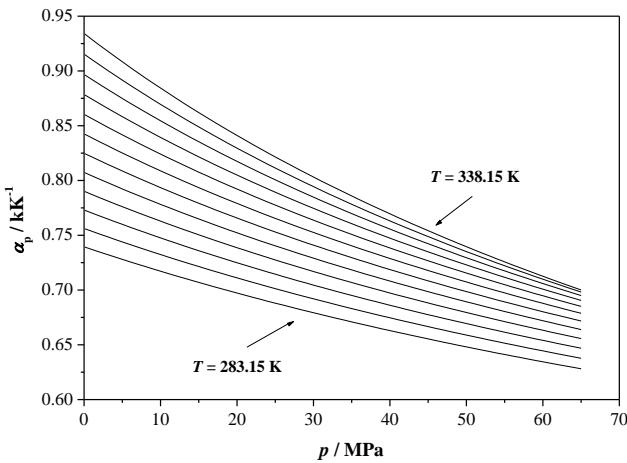
En la segunda gráfica se aprecia como a medida que aumenta la presión, disminuye el coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), en este caso se observa que esta disminución no es lineal y además cuando se llega a valores altos de presión parece que hay cierta tendencia del NADES a alcanzar valores similares de constante de expansión isobárica. Los valores del NADES que se han tomado a mayor temperatura muestran valores más altos de expansión isobárica, a su vez se observa una mayor pendiente (en valor absoluto) y por tanto una disminución más precipitada de dicho coeficiente expansión en los valores de NADES que se han tomado a mayor temperatura a medida que se produce el aumento de presión.

La tercera gráfica muestra una tendencia parecida a la segunda, en esta podemos ver como disminuye la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) a medida que aumenta la presión, dicha disminución es más suave, aunque sigue siendo más pronunciada cuanto mayores son los valores de compresión isotérmica iniciales. Finalmente señalar que las medidas del NADES que se han realizado a mayor temperatura tienen mayor valor de constante de compresión isotérmica.

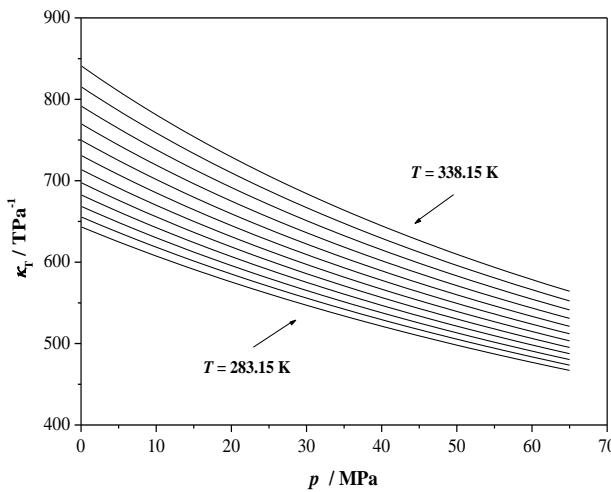
#### -NADES formado por mentol, alcanfor (2:1):



Densidad,  $\rho$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Mentol 2, Alcanfor1 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K



*Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Mentol 2, Alcanfor 1 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*



*Coeficiente de compresión isotérmica,  $\kappa_T$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Mentol 2, Alcanfor 1 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*

En las gráficas se representan distintas variables en función de la presión ( $p$ ).

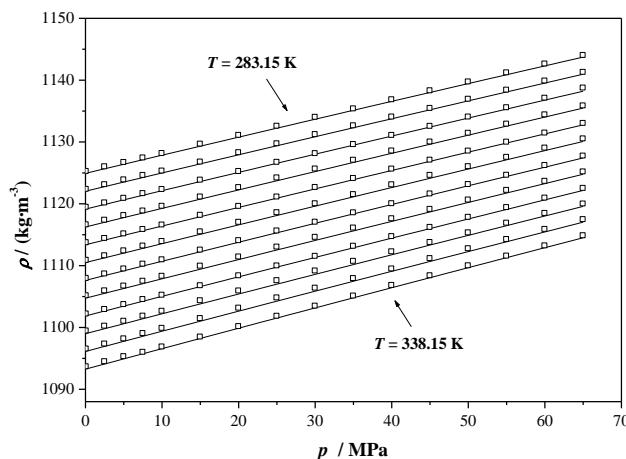
En primer lugar encontramos una gráfica, en la cual se puede apreciar como la densidad ( $\rho$ ) aumenta su valor a la par aumenta la presión, además se puede observar como el ascenso es casi lineal en las medidas de NADES que se realizan a menor temperatura, mientras que esta linealidad se pierde con valores tomados a temperaturas mayores. En esta misma gráfica se puede observar como las medidas que se han realizado a menor temperatura tienen mayor densidad mientras que las que se han realizado a mayor temperatura tienen una densidad menor.

En la segunda gráfica se puede observar como mientras que aumenta la presión, disminuye el coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), se aprecia cómo esta disminución no es lineal y además cuando se llega a valores altos de presión parece que hay cierta tendencia del NADES a alcanzar valores iguales de constante de expansión isobárica, sobre todo para los valores de

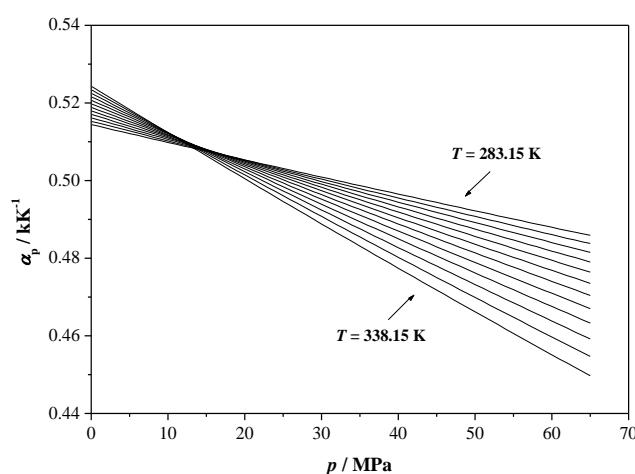
expansión isobárica que han sido tomados a altas temperaturas. Aquellos valores del NADES que se han tomado a mayor temperatura muestran valores más altos de expansión isobárica, además se observa una mayor pendiente (en valor absoluto) y por tanto una disminución más pronunciada de dicho coeficiente expansión en los valores de NADES que se han tomado a mayor temperatura, a medida que se aumenta la presión.

En la última gráfica se aprecia la evolución de la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ), podemos ver como disminuye la constante cuando aumenta la presión, dicha disminución es más suave que en el caso de la gráfica de la constante de expansión isóbara. Cuanto mayores son los valores de compresión isotérmica iniciales más pronunciada es su disminución a medida que aumenta la presión, aunque al final este descenso se relaja. Por último indicar que las medidas del NADES que se han hecho a mayor temperatura tienen mayor valor de constante de compresión isotérmica.

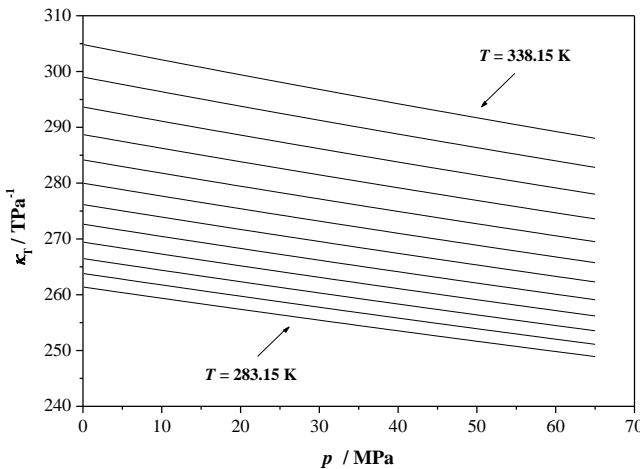
#### -NADES formado por cloruro de colina y etilenglicol (1:2) (etalina):



Densidad,  $\rho$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Cloruro de colina 1, Etilenglicol 2 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K



Coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Cloruro de colina 1, Etilenglicol 2 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K



*Coeficiente de compresión isotérmica,  $\kappa_T$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Cloruro de colina 1, Etilenglicol 2 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*

Al igual que en los disolventes anteriores se muestra la tendencia de varias magnitudes en función de la presión.

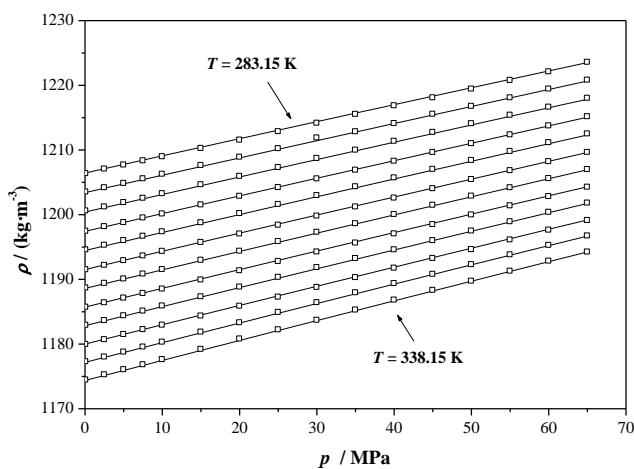
La primera gráfica muestra la relación que guardan la densidad ( $\rho$ ) y la presión a diferentes temperaturas, se puede ver como cuando la presión aumenta la densidad también lo hace de forma casi lineal. También se puede observar que cuanto mayor es la temperatura a la que se toma la medida menor será la densidad.

La segunda gráfica representa la evolución de la constante de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) con respecto a la presión a diferentes temperaturas, en esta gráfica podemos observar un comportamiento particular. En un principio a medida que aumenta la presión disminuye la constante de expansión isobárica. Si comparamos la disminución de las constantes a distintas temperaturas, podemos apreciar cómo no todas se rigen por el mismo comportamiento. Aquellas medidas del NADES que se han realizado a temperaturas más altas sufren una disminución de la constante de expansión isobárica elevada cuando se aumenta la presión (tienen una pendiente en valor absoluto elevada), mientras que las medidas del NADES que han sido tomadas a temperaturas más bajas sufren una disminución de la constante de expansión isobárica, pero mucho más atenuada. La diferencia que existe entre las medidas tomadas a temperaturas elevadas y las medidas tomadas a temperaturas más bajas es tal que llega un momento en el que, a un determinado valor de presión, (situado entre 15 y 20MPa) las constantes de expansión aunque han sido tomadas a distintas temperaturas convergen en dicho valor. A partir de este punto el orden se invierte, es decir las medidas de los NADES que han sido tomadas a mayor temperatura y que a presiones bajas (antes del punto de convergencia) tenían un valor de constante de expansión isobárica superior al esto, se invierten a partir del punto convergencia y pasan a ser las que menor constante de expansión isobárica tienen a valores de presión altas. Las medidas de los NADES que fueron tomadas a temperaturas más bajas sufren el proceso inverso, antes del punto de convergencia tienen los valores de expansión isobárica más bajos, mientras que cuando aumenta la presión a partir del

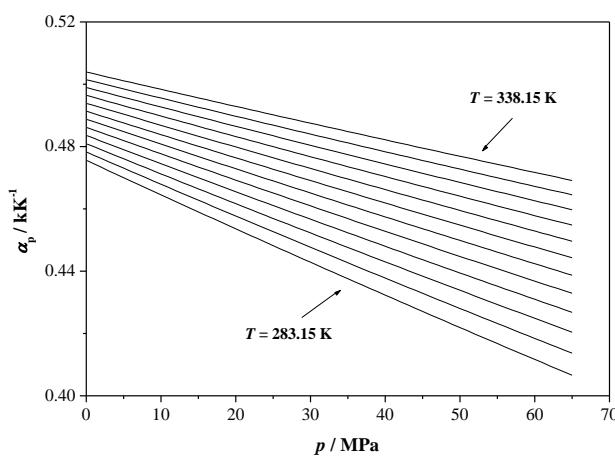
punto de convergencia estos pasan a tener los valores más altos para la constante (a presiones altas).

En la tercera gráfica se puede visualizar cómo evoluciona la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ), dicha constante disminuye de forma prácticamente lineal a medida que se aumenta la presión. Si nos fijamos en la temperatura se puede afirmar que cuanto mayor es la temperatura, mayor será la constante de compresión isobárica. A su vez, se puede destacar que las medidas que se han tomado a temperaturas bajas, existe una menor diferencia entre los valores de las constantes, mientras que cuando los valores de temperatura son más altos hay una mayor diferencia entre los valores de la constante de compresión isotérmica

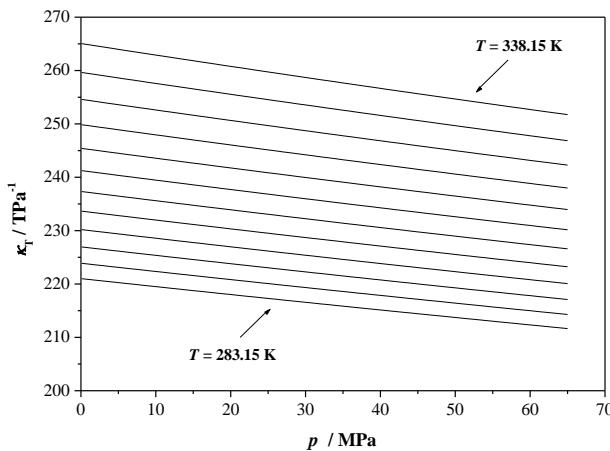
#### -NADES formado por cloruro de colina y glicerol (1:2) (glicerina):



Densidad,  $\rho$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Cloruro de colina 1, Glicerol 2 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K



Coeficiente de expansión isobárico,  $\alpha_p$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Cloruro de colina 1, Glicerol 2 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K



*Coeficiente de compresión isotérmica,  $\kappa_T$ , frente a la presión,  $P$ , para la mezcla Cloruro de colina 1, Glicerol 2 en el intervalo de temperaturas 283,15-338,15K*

Al igual que en los NADES anteriores se representan distintas magnitudes en función de la presión.

En la primera gráfica se observa cómo se modifica la densidad ( $\rho$ ) en base a la presión a diferentes temperaturas, cuando la presión aumenta la densidad aumenta de forma casi lineal. Las medidas del NADES que han sido tomadas a temperaturas más altas corresponden a valores de densidades bajas, por el contrario las medidas tomadas a bajas temperaturas se corresponden a las densidades más altas.

La segunda gráfica representa la evolución de la constante de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) en función de la presión. Se observa como cuando se produce un aumento de presión se da lugar a una disminución de la constante de expansión isobárica. Si nos fijamos, se aprecia como aquellas medidas del NADES que han sido tomadas a mayores temperaturas tienen un mayor valor de constante de expansión isobárica. Además también se puede observar como las medidas que han sido tomadas a distintas temperaturas tienen valores más parecidos a presiones bajas, mientras que a presiones altas la diferencia entre los valores de las constantes aumenta.

En la última gráfica se representa la variación de la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) en función de la presión. Se puede apreciar como disminuye prácticamente de forma lineal la constante a medida que se aumenta la presión. Al fijarnos en la temperatura, podemos observar como aquellas medidas que han sido tomadas a mayor temperatura corresponden a los valores más altos de la constante de compresión isotérmica. A su vez, se puede destacar que las medidas que han sido tomadas a valores de temperaturas más bajos, existe una menor diferencia entre los valores de las constantes, mientras que cuando los valores de temperatura son más altos hay una mayor diferencia entre los valores de la constante de compresión isotérmica.

Si comparamos las gráficas entre sí podemos observar que el disolvente más denso ( $\rho$ ) es el compuesto por cloruro de colina 1 y glicerol 2, mientras que el más liviano es el formado por mentol 2 y alcanfor 1.

Por otra parte al fijarnos en las gráficas, se observa que el NADES formado por mentol 2 y alcanfor 1 es el que tiene mayor coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ), mientras que el que tiene menor coeficiente es el disolvente formado por cloruro de colina 1 y glicerol 2.

Finalmente si se compara el coeficiente de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) se puede apreciar como el disolvente formado por mentol 2 y alcanfor 1 es el que presenta valores más altos, mientras que los valores más bajos corresponden a la mezcla eutéctica formada por cloruro de colina 1 y glicerol 2.

En resumen, se puede clasificar los diferentes disolventes en función de las propiedades citadas anteriormente, de forma que los obtendríamos en el siguiente orden (el orden viene dado por el aumento del valor de la propiedad medida).

-Densidad ( $\rho$ ):

Mentol 2 alcanfor 1 < timol 1 alcanfor 1 < cloruro de colina 1 etilenglicol 2 < cloruro de colina 1 glicerol 2.

-Coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ):

Cloruro de colina 1 glicerol 2 < cloruro de colina 1 etilenglicol 2 < timol 1 alcanfor 1 < mentol 2 alcanfor 1.

-Coeficiente de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ):

Cloruro de colina 1 glicerol 2 < cloruro de colina 1 etilenglicol 2 < timol 1 alcanfor 1 < mentol 2 alcanfor 1.

## **6. CONCLUSIONES:**

1. Se han determinado experimentalmente la densidad con la ayuda de un analizador Anton Paar DMA 5000, de las mezclas Timol-Alcanfor (1:1), Mentol-Alcanfor (2:1), Cloruro de colina-Glicerol (1:2) y Cloruro de colina-Etilenglicol (1:2), entre las temperaturas de 283,15K y 338,15K, en el intervalo de presión de 0 a 65 MPa.
2. A partir de las propiedades experimentalmente, se han determinado las siguientes propiedades derivadas: coeficiente de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) y coeficiente de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) utilizando las ecuaciones de Tait.
3. Se ha realizado un análisis de los resultados obtenidos, encontrándose en todos los casos que, tanto los resultados como su evolución con la presión y la temperatura son razonables.
4. Se ha realizado un análisis global del conjunto de propiedades determinadas para valorar la utilidad de las mezclas estudiadas como disolventes para que sean usadas en otros estudios, así como averiguar sus características físico-químicas como la determinación estructural, medida de transporte a distintas temperaturas así como evaluar el comportamiento volumétrico a partir de las propiedades derivadas. De forma más global puede ser usado en labores farmacéuticas y nutricionales; y otras relacionadas con la biotecnología y bioingeniería.

## **7. Bibliografía:**

- [1] Paiva, Alexandre; Craveiro, Rita; Aroso, Ivo; Martins, Marta; L. Reis, Rui; C. Duarte, Ana Rita Natural Deep Eutetic Solvents – Solvents for the 21 st Century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2014), 2(0), 1063-1071.
- [2] Zhen Yang. Natural Deep Eutetic Solvents and Their Applications in Biotechnology. *Adv. Biochem Eng Biotechnol*, 2018, 0(0), 1-14. DOI: 10.1007/10\_2018\_67.
- [3] Benvenutti, Laís; Ferreira Zielinski, Acácio Antonio; Salvador Ferreira, Sandra Regina. Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES?. *Trends in Food Science & Technolog*, 2019, 0(0), 1-14.
- [4] La Química Verde | ISTAS. <https://istas.net/istas/riesgo-quimico/alternativas/la-quimica-verde> (acceso 20/09/2021)
- [5] Marcilla, Rebeca; Mecerreyes, David. Líquidos iónicos: fascinantes compuestos para la química del siglo XXI. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2005, 0(0), 22-28.
- [6] IONCHEM: Aplicaciones de los Solventes Eutécticos Profundos (DESS) en la Extracción de Compuestos Bioactivos. <http://ionchemsolvents.blogspot.com/2015/09/aplicaciones-de-los-solventes.html>. (acceso 20/09/2021).
- [7] Formación y caracterización de disolventes eutécticos profundos: aplicación a la extracción de moléculas de interés – Archivo Digital UPM. <http://oa.upm.es/56070/> . (acceso 20/09/2021).

