

Trabajo Fin de Grado

ESTUDIO TERMOFÍSICO DE MEZCLAS EUTÉCTICAS BASADAS EN ÁCIDO OLEICO

THERMOPHYSICAL CHARACTERIZATION OF OLEIC ACID-BASED EUTECTIC MIXTURES

AUTOR

Ana Gavín Nacenta

DIRECTOR

Dr. José Muñoz Embid

Grado en Química

Departamento de Química Física

Junio, 2023, Zaragoza

Agradecimientos

A mi tutor, el Dr. José Muñoz, por su impecable supervisión y ayuda continua.
También al Dr. Carlos Lafuente, por su implicación en este trabajo.

RESUMEN

La tecnología verde busca activamente nuevos disolventes que sean capaces de reemplazar los disolventes orgánicos convencionales para lograr una química más respetuosa con el medio ambiente. Actualmente, los disolventes eutécticos profundos (DES) se están estudiando como disolventes alternativos porque siguen los principios de la química sostenible basada en la biodegradabilidad, la biocompatibilidad y la sostenibilidad. Los DES son mezclas (compuestos no puros o pseudo-compuestos) y por lo tanto se preparan sin reacción química, por lo que es un proceso eficiente y sin residuos. Son una combinación de dos o más componentes (líquidos o sólidos a temperatura ambiente) que durante el proceso de mezclado pasan a fase líquida con una temperatura de fusión inferior a la de la mezcla supuesta ideal. Este hecho permite utilizar estas mezclas en importantes aplicaciones en la industria química. Los metabolitos son los componentes más atractivos de los DES desde el punto de vista ambiental. En ese caso, las mezclas se denominan disolventes eutécticos profundos naturales (NADES). En este estudio se prepararon dos NADES con las siguientes composiciones: geraniol:ácido oleico (1:1) y cinamilo:ácido oleico (1:1). Ambas mezclas se caracterizaron midiendo varias propiedades termofísicas (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, viscosidad cinemática y tensión superficial) y, a partir de ellas, se calcularon las propiedades derivadas. Esta caracterización permitirá ampliar el conocimiento sobre la estabilidad estructural y el comportamiento de ambas NADES favoreciendo su implementación en la industria.

ABSTRACT

Green technology actively seeks new solvents that are capable of replacing conventional organic solvents to achieve more environmentally friendly chemistry. Currently, deep eutectic solvents (DESs) are being studied as alternative solvents because they follow the principles of sustainable chemistry based on biodegradability, biocompatibility, and sustainability. The DESs are mixtures (non pure compounds or pseudo-compounds) and therefore are prepared without chemical reaction, making it an efficient and waste-free process. They are a combination of two or more components (liquid or solid at room temperature) that during the mixing process became in liquid phase with a melting temperature lower than that of the mixture supposed ideal. This fact allows using these mixtures in important applications in the chemical industry. Metabolites are the most attractive components of DESs from an environmental point of view. In that case, the mixtures are called natural deep eutectic solvents (NADESs). In this study, two NADESs with the following compositions were prepared: geraniol:oleic acid (1:1) and cinnamyl:oleic acid (1:1). Both mixtures were characterized by measuring several thermo-physical properties (density, sound velocity, refractive index, kinematic viscosity, and surface tension). From them, derived properties were calculated. This characterization will widen the knowledge about the structural stability and behaviour of both NADESs favouring their implementation in the industry.

ABREVIATURAS

- IL: Líquido iónico
 - DES: Deep Eutectic Solvents / Disolventes eutécticos profundos
 - NADES: Natural Deep Eutectic Solvents / Disolventes eutécticos profundos naturales
 - GAO: geraniol:ácido oleico (1:1)
 - CAO: cinamilo:ácido oleico (1:1)
-

En este trabajo a la hora de indicar el decimal se ha utilizado un punto, “.”.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	4
2.1. OBJETIVOS ACADÉMICOS	4
2.2. OBJETIVOS CIENTÍFICOS	4
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	5
3.1. COMPUESTOS.....	5
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS GAO Y CAO.....	5
3.3. CARACTERIZACIÓN TERMOFÍSICA.....	5
3.3.1. Densidad y velocidad del sonido.....	5
3.3.2. Índice de refracción	7
3.3.3. Viscosidad cinemática.....	7
3.3.4. Tensión superficial	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
4.1. DENSIDAD	11
4.2. VELOCIDAD DEL SONIDO.....	12
4.3. ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....	13
4.4. VISCOSIDAD	15
4.5. TENSIÓN SUPERFICIAL.....	16
5. CONCLUSIONES.....	18
6. BIBLIOGRAFÍA.....	19

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la química verde o sostenible conocida como “Green chemistry” se ha convertido en un tema de gran interés, donde han centrado la atención distintos ámbitos de la industria química actual. Este concepto se entiende como una forma revolucionaria de enfocar la síntesis de nuevas sustancias químicas para conseguir así una química más respetuosa con el medioambiente. Las principales ideas de esta alternativa a la química tradicional se recogen en 12 principios que fueron formulados por Paul T. Anastas y John Warner.^{1,2} El principio número 5, *Reducción del uso de sustancias auxiliares*, es el que hace alusión a los disolventes y expone lo siguiente: “El empleo de sustancias auxiliares (como disolventes, agentes de separación, etc.) debería evitarse en lo posible, y ser inocuo cuando se empleen”. Por lo que, los disolventes afines a la química verde serán aquellos que presenten una alta biodegradabilidad, biocompatibilidad y sostenibilidad.³

Los primeros disolventes estudiados fueron los conocidos como líquidos iónicos (ILs)³. Se definen como un grupo de disolventes no moleculares preparados por la combinación de cationes y aniones fundidos por debajo de 100°C, que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y presentan un elevado potencial debido a sus propiedades físicoquímicas (densidad, viscosidad, solubilidad e hidrofilicidad). A su vez, también presentan características de interés como son su no inflamabilidad, estabilidad térmica y baja presión de vapor, entre otras.⁴ Por todo ello, este tipo de disolventes han sido reconocidos y destacan en importantes aplicaciones como son los procesos catalíticos, aplicaciones electroquímicas e incluso en aplicaciones biomédicas. Sin embargo, presentan inconvenientes debido a su elevado coste y son cuestionados a la hora de su sostenibilidad real debido a la toxicidad inherente de alguno de sus compuestos. Otro tipo de disolventes estudiados en este ámbito de la química sostenible fueron los fluidos supercríticos, que pueden presentar el inconveniente de condiciones de presión y temperatura exigentes.

En busca de una alternativa a los líquidos iónicos, surge una familia de nuevos disolventes, llamados disolventes eutécticos profundos (Deep Eutectic Solvents, DESs). Este tipo de disolventes presentan características similares a los IL, como, por ejemplo, su carácter iónico, pero tienen un menor coste de producción, son menos tóxicos y, a menudo, biodegradables. Por lo que se podrían considerar una buena opción en el estudio de disolventes ecológicos.

Los disolventes eutécticos profundos no son compuestos puros, son mezclas cuya preparación no se lleva a cabo mediante una reacción química, por lo que es un proceso eficiente y sin residuos. Dicha mezcla se define como la combinación de dos o más componentes, los cuales pueden ser sólidos o líquidos y que, al combinarse en una composición determinada, presentan una temperatura de transición sólido-líquido inferior a la de la mezcla si se comportase de manera ideal. Este comportamiento se justifica mediante el punto eutéctico de la disolución. El término “eutéctico” se deriva de la lengua griega para un bajo punto de fusión y se aplica a una aleación o un medio líquido. En la Figura 1 se representa este sistema⁵, donde se muestra la temperatura de fusión en función de la composición de la mezcla, por tanto, si consideramos una mezcla binaria de dos compuestos B y C, el punto eutéctico representa la composición y temperatura mínima de fusión a la que las curvas de fusión de ambos compuestos se encontrarán. En este sistema, el término DES solo debe abarcar a las mezclas cuyo punto de fusión sea inferior a la temperatura eutéctica ideal, ya que, de lo contrario no cumplirían el concepto “profundo” y no se podrían diferenciar de las demás mezclas.

Por tanto, los DES presentan desviaciones negativas significativas de la idealidad y la justificación de esta disminución del punto de fusión se encuentra en el tipo de interacciones de los componentes de la mezcla. Estas disoluciones tienen la capacidad de donar y aceptar protones y electrones, lo que les confiere la capacidad de formar puentes de hidrógeno, aumentando así su capacidad para disolver. Es

decir, sus principales interacciones son puentes de hidrógeno establecidos entre uno de los compuestos (o varios), que actúa como donar y otro (u otros) que actúa como acceptor, esta interacción provoca una deslocalización de carga que es la responsable de la disminución de la temperatura de fusión de la mezcla y su alta eficacia como agente de extracción.⁵

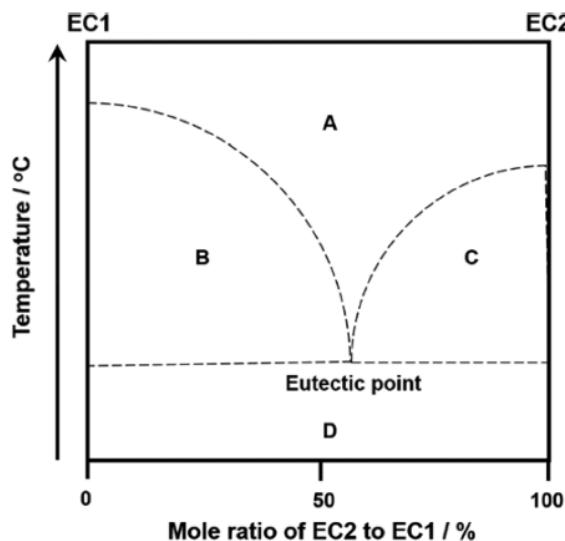


Figura 1. Diagrama de fases sólido – líquido para una mezcla eutéctica⁵

Cuando los compuestos que constituyen los DES son metabolitos primarios, es decir, aminoácidos, ácidos orgánicos, azúcares o derivados de la colina, los DES se denominan disolventes eutécticos profundos naturales (NADESs). Los NADES representan completamente los principios de la química verde, además de que proporcionan extractos con mayores rendimientos en un periodo de tiempo más corto y unas altas capacidades de estabilización y solubilización. Esta es la razón por la cual los NADES actualmente están recibiendo una gran atención y parecen ser los disolventes alternativos más prometedores en comparación con los DES y los IL.⁵

El estudio de las propiedades NADES se encuentra principalmente en los campos de la química física y la termodinámica, donde se estudian (entre muchas otras) la renovabilidad y biocompatibilidad, polaridad, conductividad, densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, viscosidad y tensión superficial, siendo las cinco últimas las estudiadas en este trabajo. Respecto a la renovabilidad y biodegradabilidad cabe destacar que una de las principales propiedades de estos disolventes es que sus componentes son todos productos naturales, por lo tanto, puede ser sintetizado y metabolizado por prácticamente todos los organismos, lo que explica su biocompatibilidad. Su biodegradabilidad, en comparación a disolventes orgánicos y líquidos iónicos, ayuda a evitar posibles peligros ambientales. Es por estas razones que los NADES pueden reciclarse y reutilizarse, y por ello son utilizados en numerosas estrategias de recuperación, retroextracción y cromatografía.⁵

Las principales aplicaciones y más destacables de estos disolventes se diferencian en tres grupos, NADES como medio de extracción, NADES como medio cromatográfico y en aplicaciones biomédicas. Son buenos extractivos debido a su alta solubilidad, se pueden utilizar como medio cromatográfico gracias a que son capaces de extraer selectivamente productos naturales con altos rendimientos y pueden exhibir una selectividad cromatográfica eficiente para la separación de estos productos. Y, por último,

especies de NADES pueden reemplazar los solventes orgánicos como el DMSO como medios de disolución en ensayos biológicos.⁵

Por todas las razones mencionadas se prevé que los NADES sean la próxima generación de disolventes, y aunque todavía queda mucho por investigar, esta nueva clase de disolventes definitivamente hará grandes contribuciones a un desarrollo industrial más sostenible.

Los disolventes eutécticos profundos naturales incluidos en este trabajo son los siguientes; geraniol:ácido oleico (1:1), GAO y cinamilo:ácido oleico (1:1), CAO.

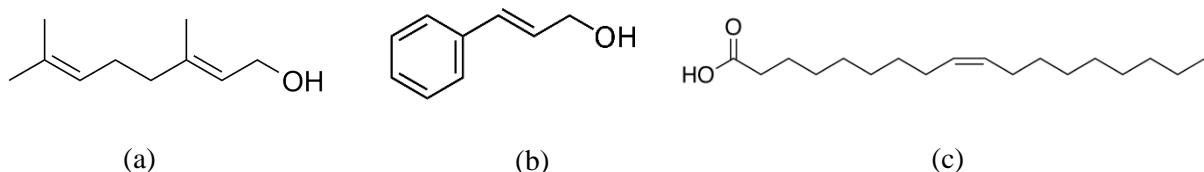


Figura 2. Estructuras de los compuestos utilizados en el trabajo. (a) Geraniol. (b) Cinamilo. (c) Ácido oleico.

El trabajo se centra en el estudio termofísico de las dos mezclas, GAO y CAO, mediante la medida experimental de las siguientes propiedades: densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, viscosidad cinemática y tensión superficial, y el cálculo de sus propiedades derivadas a partir de estos datos. De esta forma se podrá comparar la estructura de ambos NADES y discutir sobre su estabilidad.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

2.1. OBJETIVOS ACADÉMICOS

Los objetivos académicos para este trabajo de fin de grado son:

- Planificar el trabajo en el laboratorio optimizando tanto el tiempo como los recursos.
- Aprender a utilizar diferente equipamiento.
- Adquisición de destrezas para el uso de programas para estudios de correlación (Origin).
- Aplicar conocimientos adquiridos en el grado.
- Aprender a realizar análisis críticos de los resultados obtenidos de forma experimental relacionándolos con la estructura de los disolventes estudiados.
- Buscar y analizar bibliografía para incorporarla tanto al trabajo como a las conclusiones.
- Redacción de un trabajo en base a una normativa establecida.

2.2. OBJETIVOS CIENTÍFICOS

Los objetivos científicos para este trabajo de fin de grado son:

- Preparación de dos disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) atendiendo a sus características y utilidades.
- Caracterización termofísica de ambos NADES mediante la determinación de diferentes propiedades.
- Cálculo de propiedades derivadas a partir de las obtenidas de forma experimental.
- Determinar a partir de las propiedades obtenidas de cada mezcla la relación con su correspondiente estructura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. COMPUESTOS

En este trabajo se estudian dos disoluciones denominadas GAO y CAO. La primera se trata de una mezcla de ácido oleico junto a geraniol en proporción 1:1, mientras que la segunda es una mezcla de ácido oleico con cinamilo en esa misma proporción.

Las características de los compuestos utilizados en la preparación de dichas mezclas se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Productos utilizados en las mezclas

Producto	Casa comercial	Pureza	Masa Molar / g·mol ⁻¹	CAS No
Ácido Oleico	Sigma-Aldrich	>90%	282.46	112-80-1
Geraniol	Sigma-Aldrich	>98.7%	154.25	106-24-1
Cinamilo	Acros-Organics	>98%	134.18	104-54-1

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS GAO Y CAO

La preparación de las dos mezclas eutécticas se lleva a cabo mediante el mismo método de trabajo. Para cada mezcla, una vez se ha calculado la cantidad de cada componente que permita conseguir la proporción de mezcla 1:1 deseada, se pesan los productos utilizando una balanza analítica (*Sartorius BP210S*) cuyo peso máximo de medida es 210 g y cuya incertidumbre es de 0.1 mg. Una vez añadidos los dos componentes de cada mezcla en su respectivo Erlenmeyer, mediante la ayuda de un agitador magnético y una placa de agitación se busca la total homogeneización de la disolución.

Cabe destacar que en el producto GAO, se pudo observar directamente una disolución prácticamente homogénea al realizar la mezcla, que se consiguió completar al aplicarle agitación en un periodo de tiempo muy breve. Mientras que la mezcla CAO necesitó un tiempo superior de agitación, así como el incremento de temperatura en la placa para conseguir su total homogeneización.

Una vez finalizado el proceso de preparación de ambas mezclas, GAO y CAO, se traspasan las disoluciones a sus correspondientes recipientes, que se protegen de la luz y mantienen a una temperatura estable de 25°C con ayuda de una incubadora para evitar su solidificación.

3.3. CARACTERIZACIÓN TERMOFÍSICA

3.3.1. Densidad y velocidad del sonido

La densidad, ρ , y la velocidad del sonido, u , se han obtenido de forma simultánea con un equipo de tubo vibrante *Anton Paar DSA 5000 M* a presión atmosférica. Este aparato (Figura 3) contiene un analizador de sonido que opera a una frecuencia de trabajo de 3 MHz y está termostatizado mediante un dispositivo Peltier, garantizando así una precisión de ± 0.005 K.

El principio de medida del instrumento se basa en un analizador que contiene un tubo de vidrio de borosilicato en forma de U donde se deposita la muestra a analizar, este tubo es excitado para oscilar a una frecuencia que está directamente relacionada con la densidad de la muestra analizada. Cuando se alcanza una oscilación estable, disminuye la excitación provocando que la oscilación se desvanezca,

proceso que se repite de forma continua en todas las medidas. Además, el equipo corrige de forma automática la influencia de la viscosidad de la muestra en el cálculo de la densidad.

De igual forma, mediante la relación del periodo de oscilación de los pulsos ultrasónicos en la cavidad de medida mencionada, se puede determinar la velocidad de propagación del sonido. Un elemento piezoeléctrico se encarga de enviar dichas señales ultrasónicas que viajan a través de la muestra, y como la longitud de la celda es un dato conocido, así como la distancia recorrida, un segundo elemento piezoeléctrico se encarga de detectar el tiempo que se ha empleado, pudiendo determinar mediante esta relación la velocidad del sonido.



Figura 3. Equipo de tubo vibrante Anton Paar DSA 5000

En el proceso experimental, previo a realizar las medidas se ha de comprobar que el equipo está limpio y para ello se verifica que la medida de densidad del aire que ofrece directamente el densímetro se encuentra en torno a 0.0011 g/mL. Tras esto, se inyecta la muestra en uno de los orificios laterales del equipo con la ayuda de una jeringuilla, evitando la formación de burbujas en la celda de trabajo donde se deposita la muestra introducida. Para comenzar las medidas, se selecciona el método de trabajo, que, en este caso, se trata de una rampa de temperatura en el rango de 5°C a 65°C donde se realizan medidas en intervalos de dos grados y medio. Finalmente, el equipo ha de ser limpiado evitando así futuras contaminaciones y esta limpieza implica el eliminar la muestra introducida, esto se lleva a cabo haciendo circular acetona y bombeando aire durante aproximadamente 10 minutos.

Para verificar el funcionamiento del instrumento se llevan a cabo medidas de dos compuestos con referencias conocidas para poder dar los resultados con seguridad. Estos compuestos analizados fueron el etanol y el tolueno, ya que se trata de productos de los que se puede disponer con muy alta pureza y cuya densidad es conocida con gran precisión. Se recogen sus características en la Tabla 2.

Tabla 2. Productos utilizados en la verificación del densímetro

Compuesto	Casa comercial	Pureza	Masa Molar / g·mol ⁻¹	CAS No
Etanol	PanReac	99.5	46.07	64-17-5
Tolueno	Fluka	99.7	92.14	108-88-3

Se llevan a cabo las medidas de igual forma que para las mezclas estudiadas, obteniendo los datos correspondientes de densidad y velocidad del sonido, en el mismo rango de temperatura. Los resultados obtenidos se comparan con los bibliográficos^{6,7} en el Anexo, Tabla A0.

3.3.2. Índice de refracción

El índice de refracción, n_D , se determina mediante el uso de un refractómetro *Dr. Kernchen Abbemat*. Se trata de un instrumento óptico termostatizado mediante un dispositivo Peltier, en este caso garantizando una precisión de ± 0.01 K.

El principio de medida del refractómetro (Figura 4) basa en el cambio en la dirección y velocidad de la luz al pasar de un medio a otro. Está formado por una fuente de luz, un prisma o una superficie refractiva y un detector, el prisma o superficie refractiva está diseñada para desviar la luz en función del índice de refracción del líquido. Cuando incide la luz en la interfaz entre el prisma y la muestra, parte de ella se refracta y parte se refleja; se mide el ángulo con el que la luz refractada ha cambiado de dirección, calculando así el índice de refracción.

Para realizar las medidas, se coloca la muestra con ayuda de un cuentagotas en la superficie sintética de zafiro que forma el instrumento, donde es iluminada por un rayo cónico de luz amarilla cuya longitud de onda corresponde a la línea D del sodio (589.3 nm). En este equipo el método de trabajo empleado ha sido una rampa de temperatura de 10°C a 65°C, tomando medidas en intervalos de cinco grados. Tras la medición, se lleva a cabo la limpieza del equipo con acetona, eliminándola después mediante succión con ayuda de una trompa de vacío.



Figura 4. Refractómetro Dr. Kernchen Abbemat

3.3.3. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática, ν , se ha determinado para cada mezcla utilizando dos viscosímetros capilares *Ubbelohde de Schott Gerate* (Figura 5b). El hecho de elegir un tipo de capilar u otro se debe al tipo de líquido y su viscosidad a las distintas temperaturas. La temperatura se ha controlado mediante

un termostato *Schott-Gerate CT 1150/2* que garantiza una precisión de $\pm 0.01\text{K}$. Además, este equipo se encuentra conectado a una unidad automática *A VS-440 de Schott Gerate*, encargada de tomar las medidas del tiempo de caída de la muestra (Figura 5a). A partir de esta viscosidad cinemática y los datos de densidad obtenidos previamente, se determina la viscosidad dinámica, η .

El principio de medida del viscosímetro parte del uso de un tubo en forma de U formado por tres ramas de diferentes tamaños. Por una de las ramas se introduce la muestra, la cual asciende por la segunda para finalmente descender por gravedad por el capilar, la última rama únicamente es un elemento de seguridad. El viscosímetro se coloca en un soporte metálico, el cual es introducido en un baño termostático, garantizando la estabilidad de la temperatura en cada medida.

Las medidas se han llevado a cabo en un rango de temperatura de 5°C a 65°C , realizando mediciones en intervalos de 2.5 grados.

Para la mezcla GAO, el viscosímetro utilizado en las medidas hasta 22.5°C ha sido un capilar cuya k , constante del viscosímetro, es de $0.1007 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$. Mientras que, a partir de esa temperatura, el capilar con el que se ha trabajado presenta una k de $0.02904 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$. Para la mezcla CAO, el capilar cuya $k = 0.1007 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$ se ha utilizado hasta los 35°C , y por encima de esta temperatura, el capilar con $k = 0.02904 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$. Tras realizar las medidas, se limpia el viscosímetro con acetona.

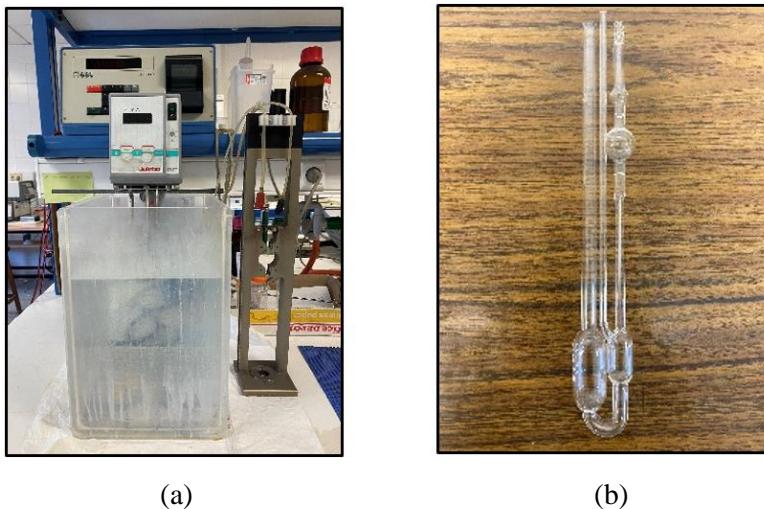


Figura 5. Termostato Schott-Gerate CT 1150/2, (a) unidad automática A VS-440 de Schott Gerate, baño termostático y soporte del capilar y (b) Viscosímetro capilar Ubbelohde de Schott Gerate.

3.3.4. Tensión superficial

La tensión superficial, γ , se ha estudiado mediante un tensímetro *Lauda TTV-2* asociado a un termostato *Lauda E-200* cuya $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$ (Figura 6).

El principio de medida de este tensímetro de gota consiste en que el equipo aprovecha la relación entre el volumen de una gota liberada de muestra de una aguja en el aire y la dependencia con su tensión superficial.

El proceso experimental consiste en inyectar la muestra en una cámara de metacrilato con ayuda de una jeringa, evitando la formación de burbujas. Dicha cámara se encuentra termostatizada por agua que procede de un baño que está a la temperatura necesaria para llevar a cabo cada medida. Las mediciones se llevan a cabo en un rango de temperatura de 5 a 57.5 °C, en intervalos de 2 grados y medio, y se ha de tener en cuenta la densidad que se ha determinado para cada temperatura, ya que está directamente relacionada.

La limpieza de la jeringuilla empleada se realiza mediante la inyección de etanol.



Figura 6. Tensiómetro Lauda TTV-2 junto al termostato Lauda E-200

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la caracterización termofísica de ambas mezclas eutécticas. Dicha caracterización se ha basado en el estudio experimental de distintas propiedades: densidad, ρ , velocidad del sonido, u , índice de refracción, n_D , viscosidad cinemática, ν , y tensión superficial, γ . A partir de estos datos se han calculado diferentes propiedades derivadas.

Las medidas se llevaron a cabo a presión atmosférica, $p = 0.1$ MPa, en un amplio rango de temperaturas partiendo desde 278.15 K, para las medidas de ρ , u y ν , 283.15 K para n_D y 280.15 K para las medidas de γ , hasta una temperatura de 338.15 K (330.15 K para n_D).

Todos los datos experimentales se encuentran adjuntos desde la Tabla A1 hasta la Tabla A8 del Anexo. Con el fin de facilitar el seguimiento del trabajo, en la Tabla 3 se muestran los valores de las propiedades estudiadas a 298.15 K, para ambas mezclas.

Tabla 3. Propiedades termofísicas a 298.15 K y $p = 0.1$ MPa. Densidad, ρ ; coeficiente de expansión isobárico, α_p ; velocidad del sonido, u ; compresibilidad isentrópica, κ_s ; distancia libre intermolecular L_f ; índice de refracción, n_D ; refractividad molar, R_m ; volumen libre, f_m ; viscosidad cinemática, ν ; viscosidad dinámica, η ; energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$; tensión superficial, γ ; entropía de superficie, ΔS_s , y entalpía de superficie, ΔH_s .

Propiedades	GAO	CAO
$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	883.92	933.61
$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$	0.801	0.768
$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1427.62	1463.58
$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	561.97	500.04
$L_f / \text{\AA}$	0.469	0.442
n_D	1.464976	1.494211
$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	68.4002	64.9042
$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	179.0340	157.9606
$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	18.3205	28.6620
$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	16.194	26.759
$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	27.03	33.01
$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	31.46	33.29
$\Delta S_s / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0790	0.0755
$\Delta H_s / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	55.01	55.80

4.1. DENSIDAD

La densidad de un producto es la medida de su masa por unidad de volumen, por lo que puede proporcionar información importante sobre sus propiedades físicas y su calidad, y, además, está directamente relacionado con las interacciones intermoleculares de una disolución, ya que, relaciona el número de moléculas presentes en cierto volumen. A un mayor valor de densidad contribuye, tanto la masa de las moléculas como el número de interacciones atractivas entre ellas.

Los valores de densidad obtenidos para ambas mezclas son similares; en la Tabla 3 aparecen los datos correspondientes a la medida realizada a 298.15 K. El rango de valores de densidad medidos para el GAO se encuentra entre 898.07 – 855.56 y entre 948.03 – 904.96 kg·m⁻³ para la mezcla CAO, están recogidos en la Tabla A1 y A2 del Anexo. Dado que la masa del GAO es incluso algo mayor que la del CAO, su menor valor de densidad indica que existen más interacciones intermoleculares atractivas en la mezcla CAO que en la GAO.

La densidad, igual que el resto de propiedades termodinámicas determinadas, presenta la siguiente relación lineal con la temperatura, T :

$$Y = A_Y + B_Y T + C_Y T^2 \quad (1)$$

En la Tabla 4 se muestran los parámetros de ajuste de dicha ecuación.

Tabla 4. Parámetros de ajuste (A_Y , B_Y y C_Y) y coeficientes de regresión (R^2) para las propiedades químico-físicas de las mezclas eutécticas estudiadas.

Mezcla	Propiedad	A_Y	B_Y	C_Y	R^2
GAO	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1095.00	-0.708	-	1.0000
	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2439.40	-3.4197	-	0.9998
	n_D	1.4749	-0.0004	-	1.0000
	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	0.04045	982.0175	134.2972	0.9997
	$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	33.4830	-0.0797	-	0.9968
CAO	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1147.45	-0.7173	-	1.0000
	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2465.00	-3.3556	-	0.9997
	n_D	1.5044	-0.0004	-	1.0000
	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	0.07298	779.7158	166.0157	0.9998
	$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	35.1640	-0.0755	-	0.9974

Se puede observar en la Figura 7 que la densidad disminuye al aumentar la temperatura, esto se debe a que la agitación térmica aumenta la movilidad de las moléculas y por tanto dificulta las interacciones entre ellas. En consecuencia, el espacio entre las moléculas es mayor y las interacciones más débiles. Esta variación se cuantifica mediante el coeficiente de expansión isobárico, α_P , que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta \rho}{\delta T} \right) \quad (2)$$

Para el caso del GAO los valores del coeficiente de expansión isobárico están entre 0.788 y 0.828 kK⁻¹, mientras que para la mezcla CAO, α_P va desde 0.757 hasta 0.793 kK⁻¹. El mayor valor de α_P para

la mezcla GAO indica una capacidad de expansión superior, es decir, en esta mezcla las fuerzas intermoleculares son más débiles, como se había deducido a partir de los datos de densidad obtenidos.

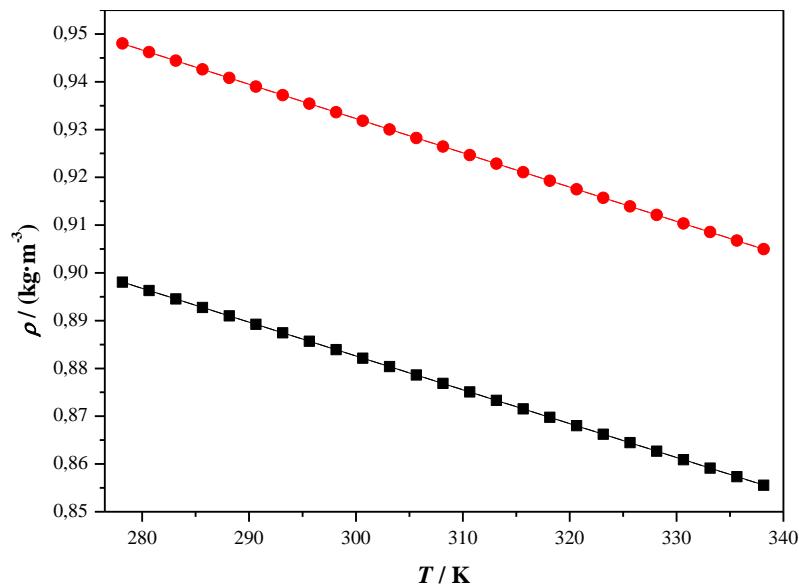


Figura 7. Densidad, ρ , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (■ y ●) datos experimentales; (—) ecuación de correlación. Siendo ■ la mezcla GAO y ● la mezcla CAO.

4.2. VELOCIDAD DEL SONIDO

La velocidad del sonido, u , es la velocidad a la que se propaga una onda sonora a través de un medio material, en este caso, de las mezclas estudiadas GAO y CAO. Es un indicador del estado y estructura molecular del compuesto. Valores elevados de u indican que las ondas sonoras viajan más rápido a través del material y esto implica que el material es más compacto.

Los valores experimentales obtenidos de velocidad del sonido están entre $1490.32 - 1284.65$ y $1533.97 - 1332.32$ m·s⁻¹ para la mezcla GAO y CAO, respectivamente (Tabla A1 y A2 del Anexo). Por lo que, se puede deducir que la mezcla CAO presenta una estructura más compacta que la mezcla GAO, podría deberse a la existencia de más interacciones intermoleculares como se ha deducido en el apartado anterior.

Al hacerse un estudio de la velocidad del sonido en función de la temperatura se obtiene de nuevo una relación inversa entre ellas, al aumentar la temperatura disminuye la velocidad del sonido. Este descenso se debe a que, al aumentar el espacio intermolecular como consecuencia de la agitación térmica, la transmisión del sonido a través de la muestra se dificulta. Podemos ver dicha relación en la Figura 8.

La compresibilidad isentrópica, κ_s , y la distancia libre intermolecular de la relación de Jacobson, L_f , son propiedades que se obtienen a partir de los datos de densidad y velocidad del sonido mediante las siguientes ecuaciones:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (3)$$

$$L_f = K\sqrt{\kappa_s} \quad (4)$$

Donde K es la constante de Jacobson; $K = (91.368 + 0.3565T) \cdot 10^{-8}$.

Los valores calculados de κ_s para la mezcla GAO van desde 501.34 hasta 708.24 TPa^{-1} , mientras que los valores de la mezcla CAO se encuentran entre 448.27 y 622.52 TPa^{-1} . Esta propiedad indica la capacidad de compresión que tiene el fluido, por lo que permite evaluar la fortaleza de las interacciones intermoleculares, siendo el fluido poco compresible cuando los valores son pequeños y presentando una alta capacidad de compresión cuando los valores son altos. Los datos obtenidos indican que la mezcla GAO, que tiene valores algo superiores frente a la CAO, tiene una red de interacciones menos estructurada. Esta propiedad aumenta con la temperatura al debilitarse las interacciones intermoleculares.

Los valores de L_f indican la distancia libre entre moléculas, para las mezclas GAO y CAO los datos calculados son 0.427 – 0.564 y 0.403 – 0.529 \AA , respectivamente. Se observa que el rango de valores de la distancia libre entre moléculas es similar para ambos casos, pero para el GAO son algo superiores, lo que indica de nuevo que, al tener mayor distancia libre entre moléculas, su red de interacciones y su estructura es menos compacta en comparación a la mezcla CAO.

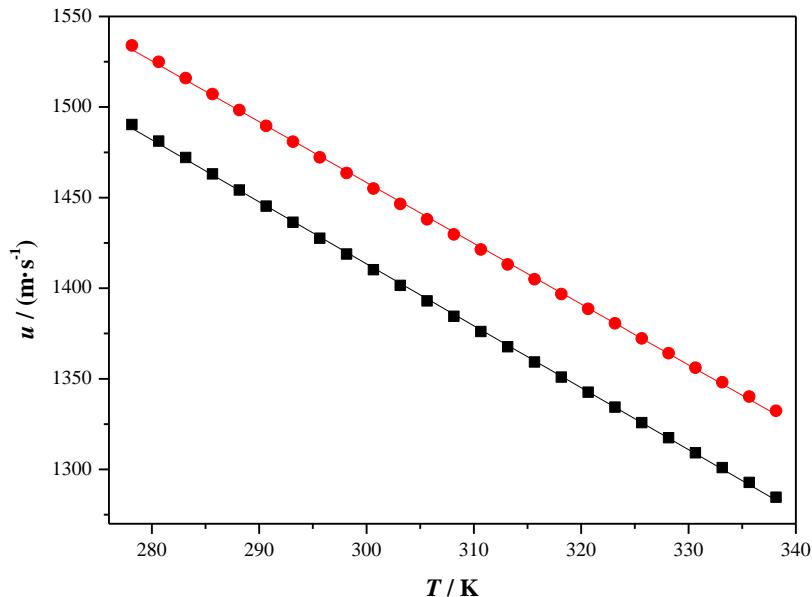


Figura 8. Velocidad del sonido, u , a $p = 0.1 \text{ mPa}$, en función de la temperatura, (■ y ●) datos experimentales; (—) ecuación de correlación. Siendo ■ la mezcla GAO y ● la mezcla CAO.

4.3. ÍNDICE DE REFRACCIÓN

El índice de refracción, n_D , es una propiedad relacionada con la velocidad de transmisión de la luz en un medio, la cual ofrece información sobre la estructura de las moléculas y sobre las fuerzas existentes en ellas. El valor de esta propiedad está relacionado con el empaquetamiento de la estructura de un material, cuanto mayor es éste, mayor es el índice de refracción, ya que la transmisión de la luz se ve dificultada.

Los valores de n_D obtenidos de forma experimental se encuentran entre 1.470897 y 1.449088 para la mezcla GAO, y entre 1.500243 y 1.477916 para la mezcla CAO; datos experimentales en todo el rango de temperatura adjuntos en la Tabla A3 y A4 del Anexo. Por lo que, de acuerdo con los resultados anteriores, se obtienen valores superiores para el CAO, observando a su vez, que, los valores de índice de refracción disminuyen al aumentar la temperatura, como se puede observar en la Figura 9.

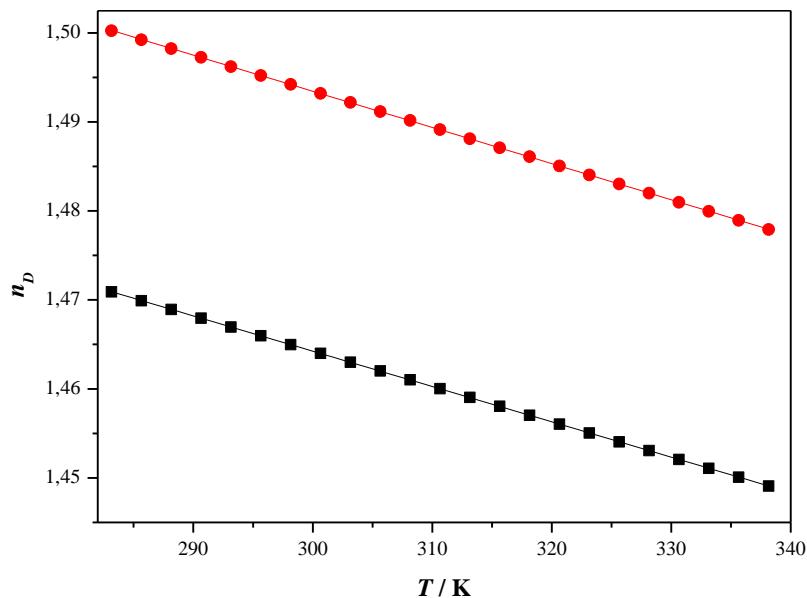


Figura 9. Índice de refracción, n_D , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (■ y ●) datos experimentales; (—) ecuación de correlación. Siendo ■ la mezcla GAO y ● la mezcla CAO.

A partir de estos valores, se pueden obtener propiedades derivadas, como la refracción molar, R_m . Se trata de una propiedad relacionada con el volumen ocupado por un mol de moléculas y se puede calcular a partir del índice de refracción y la densidad mediante la relación de Lorentz-Lorenz.

$$R_m = \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \cdot \frac{M}{\rho} \quad (5)$$

Donde M es la masa molar que es calculada a partir de la relación molar de cada componente.

$$M = \sum_i M_i x_i \quad (6)$$

Los datos obtenidos de R_m para ambas mezclas son similares (mostrados en la Tabla A3 y A4 del Anexo), van desde 68.3278 hasta 68.5785 para el GAO, y desde 64.8256 hasta 65.0732 para el CAO. A partir de estos valores se puede determinar una nueva propiedad, el volumen libre, f_m .

$$f_m = V_m - R_m \quad (7)$$

Donde V_m es el volumen molar, que se obtiene a partir de: $V_m = \frac{M}{\rho}$

Los valores calculados de volumen libre para el GAO y el CAO se encuentran entre 176.17 y 187.06 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y entre 155.49 y 164.85 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Los valores obtenidos para la primera mezcla son mayores, es decir, presenta un mayor volumen libre, indicando que tiene una estructura menos compacta como ya se ha deducido anteriormente.

4.4. VISCOSIDAD

La viscosidad cinemática, ν , es una propiedad medible experimentalmente que indica el comportamiento de un líquido en distintas situaciones, se debe a que su valor depende de la densidad de dicho líquido. A partir de esta relación de viscosidad cinemática y densidad de un líquido, surge la viscosidad cinemática, η , que se define como la resistencia interna de un líquido al fluir.

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (8)$$

El tamaño de las moléculas que componen el disolvente y la red de interacciones intermoleculares que se establecen entre ellas será lo que determine la viscosidad cinemática. El rango de valores obtenidos para la viscosidad dinámica de las mezclas GAO y CAO fueron 37.271 – 5.0373 y 76.413 – 6.7237 mPa·s, respectivamente.

Un aumento de la temperatura favorece la fluididad de las moléculas, es decir, la viscosidad de una mezcla decrece exponencialmente con la temperatura, dicha relación puede observarse en la Figura 10. Además, esta relación de la temperatura y la viscosidad dinámica se estudia a partir de la siguiente ecuación (9), ya que este fenómeno está relacionado con las interacciones entre las moléculas ya que a mayor temperatura las interacciones intermoleculares son menores, facilitando así el movimiento de las moléculas.

$$\eta = A_\eta \cdot \exp\left(\frac{B_\eta}{T - C_\eta}\right) \quad (9)$$

El parámetro A_η representa la viscosidad a temperatura infinita, es decir, la contribución a la viscosidad debida sólo a la forma y tamaño de las moléculas. Los parámetros B_η y C_η aportan información sobre las interacciones intermoleculares que ocurren en el seno del fluido, ya que también tienen un papel importante en el comportamiento de la viscosidad.

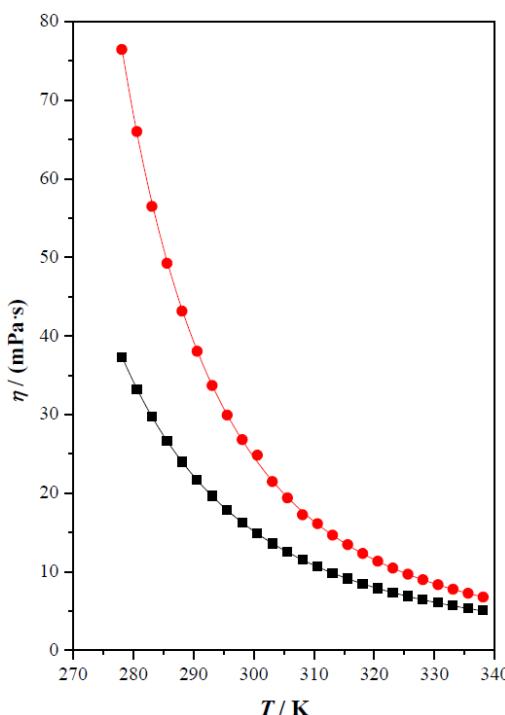


Figura 10. Viscosidad dinámica, η , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (■ y ●) datos experimentales; (—) ecuación de correlación. Siendo ■ la mezcla GAO y ● la mezcla CAO.

A su vez, la energía de activación para la viscosidad se refiere a la cantidad mínima de energía que se requiere para que las moléculas de un líquido se muevan lo suficientemente rápido como para fluir de forma libre, es decir, para romper las fuerzas intermoleculares. Una vez superado este valor “umbral” de energía, la viscosidad del líquido disminuye y comienza a fluir con más facilidad. Este fenómeno se estudia a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{a,\eta} = R \cdot \frac{\delta(\ln Y)}{\delta(\frac{1}{T})} = R \cdot \left(\frac{B_\eta}{\left(\frac{C_\eta^2}{T^2} - \frac{2C_\eta}{T} + 1 \right)} \right) \quad (10)$$

Los valores calculados a 298.15 K para ambas mezclas son los siguientes; para el GAO de 30.52 – 22.57 y para el CAO de 39.89 – 25.02 kJ·mol⁻¹. Cuanto mayor es el valor de la energía de activación para la viscosidad del líquido, mayor va a ser la barrera energética mencionada anteriormente, a superar, indicando así la presencia de un mayor número de interacciones en el líquido.

A su vez, en un líquido, la viscosidad puede relacionarse con la tensión superficial (comentada en el siguiente apartado), a través de las siguientes ecuaciones, basadas en la ley de Ostwald.

$$\gamma = A_1 \cdot \exp\left(\frac{B_1}{\eta}\right) \quad (11)$$

$$\gamma = A_2 \cdot \eta^{\frac{B_2}{3}} \quad (12)$$

Dichas ecuaciones son una alternativa de la ecuación de Arrhenius, y se utilizan para modelar la relación entre la tensión y la viscosidad de un líquido. A y B son constantes empíricas que dependen de la sustancia líquida en cuestión.

Para las mezclas GAO y CAO, la relación entre su viscosidad dinámica y su tensión superficial permite el cálculo de las constantes A₁, B₁, A₂ y B₂.

GAO	
A₁	33.5119
B₁	-0.9427
A₂	25.4853
B₂	0.2235

CAO	
A₁	34.7716
B₁	-1.0727
A₂	27.5913
B₂	0.1677

4.5. TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial, γ , se refiere a la fuerza generada en la superficie de un líquido debido a la atracción entre sus moléculas. Se ha de tener en cuenta al estudiar esta propiedad que el ambiente químico de una molécula dentro del líquido es diferente del que tiene cuando está en la superficie de una interfase. En el seno del líquido, la molécula se somete a las fuerzas de cohesión, mientras que en la superficie se encuentra bajo la influencia de las fuerzas de adhesión, la diferencia entre ambas fuerzas es lo que genera la tensión superficial.

Para la mezcla GAO los valores de γ obtenidos de forma experimental (adjuntos en las Tablas A7 y A8 del Anexo) van desde 33.33 hasta 28.87 mN·m⁻¹, mientras que para el CAO los datos se encuentran

entre 34.65 y 30.78 mN·m⁻¹. Se puede observar que la mezcla CAO presenta valores mayores de tensión superficial en comparación al GAO, esto se debe a que, al existir más interacción entre las moléculas, el paso de la molécula del seno del líquido a la interfase supone un mayor gasto de energía. Esta propiedad disminuye también de forma lineal al aumentar la temperatura, como se puede apreciar en la Figura 11, ya que las fuerzas de cohesión van disminuyendo con la agitación térmica.

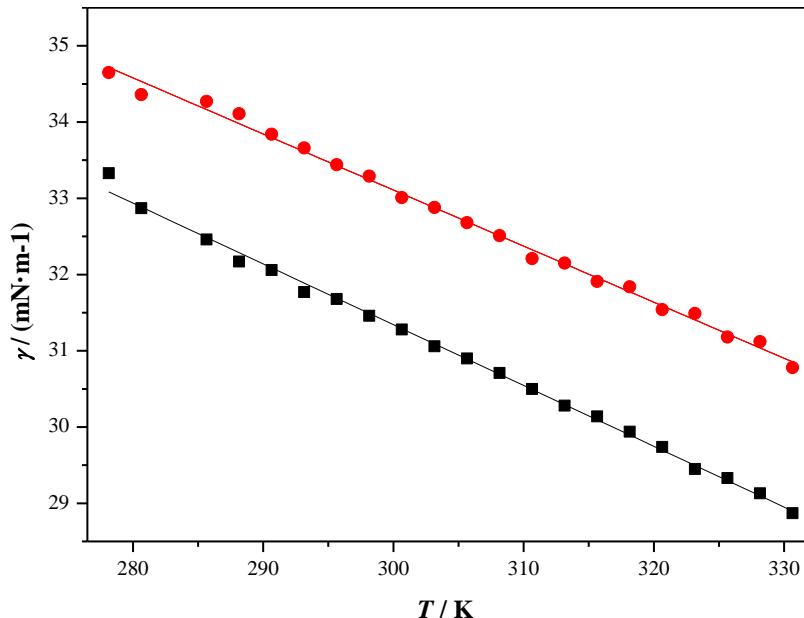


Figura 11. Tensión superficial, γ a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (■ y ●) datos experimentales; (—) ecuación de correlación. Siendo ■ la mezcla GAO y ● la mezcla CAO.

A partir de la tensión superficial y su relación con la temperatura pueden calcularse dos nuevas propiedades, entropía de superficie, ΔS_s , y entalpía de superficie, ΔH_s .

$$\Delta S_s = -(\delta \gamma / \delta T)_p \quad (13)$$

$$\Delta H_s = \gamma - T(\delta \gamma / \delta T)_p \quad (14)$$

La entropía y la entalpía de superficie son dos propiedades que permiten describir el comportamiento de la mezcla. ΔS_s nos indica el cambio de orden que sufren las moléculas al formarse la interfase, y al tratarse de una propiedad extensiva, su valor depende de la cantidad de sustancia presente en el sistema. Como se observa en la Figura 11 la relación de la tensión superficial con la temperatura es lineal, por lo que la entropía del sistema es constante para cada mezcla; ΔS_s para la mezcla GAO es de 0.0790 mN·m⁻¹·K⁻¹, mientras que para la mezcla CAO, 0.0755 mN·m⁻¹·K⁻¹. La entalpía de superficie se refiere a la cantidad total de energía que está presente en un sistema. Los valores de ΔH_s calculados a 298.15 K para ambas mezclas GAO y CAO, son 55.0139 y 55.8003 mN·m⁻¹, respectivamente (los valores calculados para todo el rango de temperatura medido se encuentran en las Tablas A7 y A8 del Anexo).

A partir de los datos calculados de entalpía de superficie, se observa que esta propiedad es prácticamente igual para ambas mezclas, siendo un poco superior el valor de la mezcla CAO, corroborando los datos obtenidos en las propiedades anteriores e indicando en ambos casos que las fuerzas de cohesión no son extremadamente fuertes en dichas mezclas.

5. CONCLUSIONES

- Se ha llevado a cabo la preparación de dos mezclas eutécticas (NADES) mediante el proceso de agitación. Las mezclas obtenidas son geraniol:ácido oleico (1:1), GAO y cinamilo:ácido oleico (1:1), CAO.
- Se han medido diferentes propiedades termofísicas en ambos NADES (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, viscosidad y tensión superficial) en rangos de temperatura de 278.15 K, para las medidas de ρ , u y ν , 283.15 K para n_D y 280.15 K para las medidas de γ , hasta una temperatura de 338.15 K (330.15 K para n_D).
- Se han calculado las correspondientes propiedades derivadas a partir de los anteriores datos.
- Se han realizado medidas de densidad y velocidad del sonido a compuestos de referencia (etanol y tolueno) para verificar el funcionamiento del instrumento al comparar los valores con datos bibliográficos.
- Se ha realizado el análisis de los resultados obtenidos, tanto los experimentales como los derivados, llegando a la conclusión de que la mezcla CAO presenta una estructura más compacta.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**
- [2] Anastas, Paul; Eghbali, Nicolas. *Green Chemistry: Principles and Practice*. *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39(1) , 301-312.
- [3] Paiva A, Craveiro R, Aroso I, Martins M, Reis RL, Duarte ARC. *Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century*. *ACS Sustainable Chem Eng*. **2014**;2(5):1063-71.
- [4] Chemat, Abert Vian, Ravi, Khadhraoui, Hilali, Perino, et al. *Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects*. *Molecules*. **2019**;24(16):3007.
- [5] Liu Y, Friesen JB, McAlpine JB, Lankin DC, Chen SN, Pauli GF. *Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives*. *J Nat Prod*. **2018**;81(3):679-90.
- [6] Dillon, H.E. and Penoncello, S.G., "A Fundamental Equation for Calculation of the Thermodynamic Properties of Ethanol," *Int. J. Thermophys.*, 25(2):321-335, **2004**.
- [7] Lemmon, E.W. and Span, R., *Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids*, *J. Chem. Eng. Data*, 51:785-850, **2006**.
- [8] P.J. Dunn. *The importance of Green Chemistry in Process Research and Development*. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 1452-14624.
- [9] Lemmon, E.W. and Span, R., *Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids*, *J. Chem. Eng. Data*, **2006**, 51:785-850.
- [10] M.A.R. Martins, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho. *Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures*. *J. Solution Chem*, **2018**.

ANEXOS

7. ANEXOS

7.1. TABLAS CON LOS DATOS MEDIDOS DE CADA PROPIEDAD TERMOFÍSICA

Tabla A0. Propiedades químico-físicas de los productos de referencia, etanol y tolueno, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el equipo de densidad y velocidad del sonido.

Densidad, ρ , y velocidad del sonido, u . Comparando con sus datos de referencia ^{6,7}.

ETANOL				
T / K	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
	Exp.	Ref. ⁶	Exp.	Ref. ⁶
278.148	802.45	802.07	1217.52	1191.81
283.151	798.20	797.97	1207.61	1173.83
288.149	793.94	793.83	1192.48	1156.21
293.149	789.67	789.67	1176.18	1138.87
298.149	785.39	785.47	1161.12	1121.76
303.150	781.10	781.22	1144.77	1104.83
308.149	776.80	776.92	1127.72	1088.02
313.151	772.65	772.55	1110.78	1071.29
318.151	768.68	768.12	1093.70	1054.59
323.151	764.49	763.61	1076.90	1037.91
328.150	760.28	759.02	1060.10	1021.19
333.150	755.98	754.35	1043.39	1004.43
338.151	751.61	749.58	1026.25	1191.81

TOLUENO				
T / K	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
	Exp.	Ref. ⁷	Exp.	Ref. ⁷
278.149	881.13	880.80	1395.60	1389.85
283.150	876.49	876.17	1373.22	1367.78
288.150	871.84	871.53	1350.96	1345.93
293.149	867.18	866.89	1328.90	1324.29
298.150	862.52	862.24	1307.00	1302.87
303.149	857.85	857.57	1285.49	1281.64
308.149	853.16	852.89	1264.03	1260.60
313.151	848.45	848.20	1242.53	1239.75
318.151	843.74	843.49	1221.42	1219.06
323.151	839.00	838.75	1200.52	1198.55
328.151	834.25	834.00	1179.74	1178.19
333.150	829.47	829.23	1159.20	1157.98
338.152	824.67	824.43	1138.73	1137.91

Tabla A1. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica GAO en función de la temperatura y a presión constante medidas con el equipo de densidad y velocidad del sonido. Densidad, ρ ; velocidad del sonido, u ; compresibilidad isentrópica, κ_s ; distancia libre intermolecular de la relación de Jacobson, L_f , y coeficiente de expansión isobárico, α_p .

T / K	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	$L_f / \text{\AA}$	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$
278.149	898.07	1490.32	501.34	0.427	0.788
280.649	896.30	1481.22	508.52	0.432	0.790
283.150	894.53	1472.13	515.84	0.437	0.791
285.649	892.76	1463.12	523.25	0.442	0.793
288.149	890.99	1454.16	530.77	0.447	0.795
290.649	889.22	1445.26	538.39	0.452	0.796
293.149	887.45	1436.42	546.13	0.458	0.798
295.649	885.69	1427.62	553.98	0.463	0.799
298.149	883.92	1418.85	561.97	0.469	0.801
300.649	882.15	1410.17	570.05	0.474	0.803
303.150	880.38	1401.54	578.25	0.480	0.804
305.649	878.62	1392.95	586.58	0.485	0.806
308.149	876.85	1384.49	594.97	0.491	0.807
310.650	875.08	1376.06	603.50	0.497	0.809
313.150	873.31	1367.64	612.19	0.502	0.811
315.650	871.54	1359.26	621.02	0.508	0.812
318.150	869.77	1350.95	629.97	0.514	0.814
320.651	868.00	1342.63	639.10	0.520	0.816
323.151	866.23	1334.36	648.37	0.526	0.817
325.652	864.45	1325.78	658.14	0.532	0.819
328.150	862.67	1317.44	667.87	0.538	0.821
330.651	860.90	1309.16	677.74	0.545	0.822
333.151	859.12	1300.96	687.73	0.551	0.824
335.651	857.34	1292.78	697.91	0.557	0.826
338.152	855.56	1284.65	708.24	0.564	0.828

Tabla A2. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica CAO en función de la temperatura y a presión constante medidas con el equipo de densidad y velocidad del sonido. Densidad, ρ ; velocidad del sonido, u ; compresibilidad isentrópica, κ_s ; distancia libre intermolecular de la relación de Jacobson, L_f , y coeficiente de expansión isobárico, α_p .

T / K	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	$L_f / \text{\AA}$	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$
278.149	948.03	1533.97	448.27	0.403	0.757
280.649	946.22	1524.95	454.46	0.408	0.758
283.150	944.41	1515.97	460.74	0.413	0.760
285.650	942.60	1507.11	467.07	0.418	0.761
288.149	940.80	1498.34	473.46	0.422	0.762
290.650	939.00	1489.62	479.94	0.427	0.764
293.149	937.20	1480.90	486.54	0.432	0.765
295.649	935.41	1472.20	493.25	0.437	0.767
298.149	933.61	1463.58	500.04	0.442	0.768
300.650	931.82	1455.03	506.90	0.447	0.770
303.150	930.02	1446.48	513.90	0.452	0.771
305.649	928.23	1438.03	520.96	0.457	0.773
308.149	926.44	1429.69	528.08	0.462	0.774
310.650	924.65	1421.38	535.31	0.468	0.776
313.150	922.86	1413.13	542.62	0.473	0.777
315.651	921.07	1404.93	550.04	0.478	0.779
318.150	919.28	1396.77	557.57	0.484	0.780
320.651	917.50	1388.64	565.22	0.489	0.782
323.151	915.71	1380.57	572.96	0.494	0.783
325.652	913.91	1372.25	581.07	0.500	0.785
328.151	912.12	1364.14	589.15	0.506	0.786
330.650	910.33	1356.09	597.34	0.511	0.788
333.152	908.54	1348.08	605.65	0.517	0.790
335.651	906.75	1340.18	614.03	0.523	0.791
338.151	904.96	1332.32	622.52	0.529	0.793

Tabla A3. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica GAO, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el refractómetro. Índice de refracción, n_D ; refracción molar, R_m y volumen libre, f_m .

T / K	n_D	$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1.470897	68.3278	176.1724
285.65	1.469906	68.3397	176.6456
288.15	1.468933	68.3536	177.1178
290.65	1.467945	68.3655	177.5939
293.15	1.466946	68.3760	178.0732
295.65	1.465970	68.3891	178.5511
298.15	1.464976	68.4002	179.0340
300.65	1.463993	68.4126	179.5173
303.15	1.463002	68.4239	180.0038
305.65	1.462013	68.4354	180.4917
308.15	1.461028	68.4474	180.9816
310.65	1.460027	68.4574	181.4756
313.15	1.459041	68.4693	181.9701
315.65	1.458052	68.4809	182.4672
318.15	1.457042	68.4898	182.9693
320.65	1.456049	68.5008	183.4713
323.15	1.455053	68.5115	183.9763
325.65	1.454051	68.5218	184.4854
328.15	1.453063	68.5337	184.9943
330.65	1.452067	68.5447	185.5069
333.15	1.451073	68.5558	186.0211
335.65	1.450075	68.5665	186.5386
338.15	1.449088	68.5785	187.0567

Tabla A4. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica CAO, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el refractómetro. Índice de refracción, n_D ; refracción molar, R_m ; volumen molar, V_m , y volumen libre, f_m .

T / K	n_D	$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1.500243	64.8256	155.4908
285.65	1.499227	64.8381	155.9007
288.15	1.498237	64.8532	156.3087
290.65	1.497249	64.8682	156.7176
293.15	1.496215	64.8781	157.1331
295.65	1.495214	64.8913	157.5459
298.15	1.494211	64.9042	157.9606
300.65	1.493195	64.9156	158.3783
303.15	1.492185	64.9277	158.7970
305.65	1.491161	64.9378	159.2185
308.15	1.490160	64.9506	159.6391
310.65	1.489138	64.9609	160.0638
313.15	1.488111	64.9705	160.4904
315.65	1.487092	64.9811	160.9182
318.15	1.486087	64.9929	161.3455
320.65	1.485053	65.0015	161.7782
323.15	1.484036	65.0120	162.2106
325.65	1.483023	65.0233	162.6453
328.15	1.481996	65.0326	163.0828
330.65	1.480963	65.0413	163.5229
333.15	1.479951	65.0523	163.9622
335.65	1.478933	65.0628	164.4048
338.15	1.477916	65.0732	164.8486

Tabla A5. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica GAO, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el viscosímetro. Viscosidad cinemática, ν ; viscosidad dinámica, η , y energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$.

T / K	<i>Tiempo / s</i>	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
278.15	412.13	41.5009	37.271	30.52
280.65	367.79	37.0357	33.195	30.02
283.15	329.40	33.1697	29.671	29.54
285.65	295.90	29.7960	26.601	29.08
288.15	266.76	26.8613	23.933	28.64
290.65	241.75	24.3425	21.646	28.21
293.15	219.30	22.0814	19.596	27.80
295.65	199.61	20.0982	17.801	27.41
298.15	630.88	18.3205	16.194	27.03
300.65	577.89	16.7816	14.804	26.67
303.15	529.79	15.3847	13.544	26.32
305.65	487.89	14.1679	12.448	25.98
308.15	450.54	13.0832	11.472	25.65
310.65	417.05	12.1106	10.598	25.33
313.15	386.33	11.2184	9.7971	25.03
315.65	358.70	10.4159	9.0779	24.73
318.15	334.28	9.7066	8.4425	24.45
320.65	311.58	9.0473	7.8530	24.17
323.15	291.10	8.4524	7.3217	23.91
325.65	272.89	7.9234	6.8494	23.65
328.15	255.87	7.4289	6.4087	23.40
330.65	240.53	6.9833	6.0119	23.15
333.15	226.71	6.5817	5.6545	22.92
335.65	214.76	6.2345	5.3451	22.69
338.15	202.83	5.8878	5.0373	22.47

Tabla A6. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica CAO, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el viscosímetro. Viscosidad cinemática, ν ; viscosidad dinámica, η , y energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$.

T / K	$Tiempo / \text{s}$	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
278.15	800.42	80.6021	76.413	39.89
280.65	692.31	69.7154	65.966	38.86
283.15	593.38	59.7531	56.431	37.88
285.65	518.29	52.1914	49.196	36.96
288.15	455.10	45.8281	43.115	36.08
290.65	401.88	40.4687	38.000	35.25
293.15	356.50	35.8988	33.644	34.47
295.65	317.22	31.9431	29.880	33.72
298.15	284.64	28.6620	26.759	33.01
300.65	264.10	26.5934	24.780	32.33
303.15	228.74	23.0322	21.421	31.68
305.65	206.96	20.8385	19.343	31.06
308.15	184.36	18.5621	17.197	30.47
310.65	597.90	17.3627	16.054	29.91
313.15	545.03	15.8273	14.606	29.36
315.65	500.81	14.5431	13.395	28.85
318.15	459.78	13.3515	12.274	28.35
320.65	423.76	12.3054	11.290	27.87
323.15	391.77	11.3763	10.417	27.42
325.65	363.13	10.5445	9.6368	26.98
328.15	337.33	9.7952	8.9344	26.55
330.65	314.12	9.1210	8.3032	26.15
333.15	292.67	8.4980	7.7208	25.76
335.65	273.30	7.9353	7.1953	25.38
338.15	255.90	7.4298	6.7237	25.02

Tabla A7. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica GAO, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el tensiómetro. Tensión superficial, γ ; entalpía de superficie, ΔH_s , y entropía de superficie, ΔS_s .

T / K	$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta H_s / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta S_s / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
278.15	33.33	55.3039	0.0790
280.65	32.87	55.0414	0.0790
285.65	32.46	55.0264	0.0790
288.15	32.17	54.9339	0.0790
290.65	32.06	55.0214	0.0790
293.15	31.77	54.9289	0.0790
295.65	31.68	55.0364	0.0790
298.15	31.46	55.0139	0.0790
300.65	31.28	55.0314	0.0790
303.15	31.06	55.0089	0.0790
305.65	30.90	55.0464	0.0790
308.15	30.71	55.0539	0.0790
310.65	30.50	55.0414	0.0790
313.15	30.28	55.0189	0.0790
315.65	30.14	55.0764	0.0790
318.15	29.94	55.0739	0.0790
320.65	29.74	55.0714	0.0790
323.15	29.45	54.9789	0.0790
325.65	29.33	55.0564	0.0790
328.15	29.13	55.0539	0.0790
330.65	28.87	54.9914	0.0790

Tabla A8. Propiedades químico-físicas de la mezcla eutéctica CAO, en función de la temperatura y a presión constante medidas con el tensiómetro. Tensión superficial, γ ; entalpía de superficie, ΔH_s , y entropía de superficie, ΔS_s .

T / K	$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta H_s / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta S_s / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
280.65	34.65	55.8391	0.0755
283.15	34.36	55.7378	0.0755
285.65	34.27	55.8366	0.0755
288.15	34.11	55.8653	0.0755
290.65	33.84	55.7841	0.0755
293.15	33.66	55.7928	0.0755
295.65	33.44	55.7616	0.0755
298.15	33.29	55.8003	0.0755
300.65	33.01	55.7091	0.0755
303.15	32.88	55.7678	0.0755
305.65	32.68	55.7566	0.0755
308.15	32.51	55.7753	0.0755
310.65	32.21	55.6641	0.0755
313.15	32.15	55.7928	0.0755
315.65	31.91	55.7416	0.0755
318.15	31.84	55.8603	0.0755
320.65	31.54	55.7491	0.0755
323.15	31.49	55.8878	0.0755
325.65	31.18	55.7666	0.0755
328.15	31.12	55.8953	0.0755
330.65	30.78	55.7441	0.0755