



Universidad
Zaragoza



Trabajo Fin de Grado

ESTUDIO FÍSICO-QUÍMICO DE MEZCLAS DE ACEITES ESENCIALES

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF ESSENTIAL OIL MIXTURES

AUTOR

Samuel Marco Caverio

DIRECTOR

Dr. José Muñoz Embid

Grado en Química

Departamento de Química Física

Zaragoza, Junio 2024

RESUMEN

La química verde está en constante búsqueda de nuevos disolventes que sean capaces de sustituir a los disolventes orgánicos convencionales, los cuales no son recomendables desde el punto de vista de los objetivos de desarrollo sostenible ya que, son tóxicos y altamente contaminantes debido a su elevada volatilidad además de que proceden de fuentes no renovables. En la actualidad, los disolventes eutécticos profundos (DES) se están estudiando como posibles disolventes alternativos, ya que siguen los principios de la química sostenible, como la biodegradabilidad, la biocompatibilidad y la sostenibilidad. Estos disolventes no solo son menos tóxicos y más seguros para el medio ambiente, sino que también pueden derivarse de fuentes renovables. Los DES son mezclas de compuestos que no son puros, también llamados pseudo-compuestos, y se preparan sin necesidad de una reacción química, lo que hace que su proceso de producción sea un proceso eficiente y sin generación de residuos. Estos disolventes 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 fenómeno permite utilizar estas mezclas en diversas aplicaciones dentro de la industria química. Desde un punto de vista ambiental, los componentes más atractivos de los DES son los metabolitos. Cuando estas mezclas incluyen componentes naturales, se denominan disolventes eutécticos profundos naturales (NADES). En este trabajo se estudió el eucaliptol puro y dos NADES que se prepararon con las siguientes composiciones: anisol:eucaliptol (1:1, fracción molar) y anisol:geraniol (1:1, fracción molar). Estos NADES fueron caracterizados midiendo diversas propiedades termofísicas (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción y viscosidad cinemática) y, a partir de ellas, se calcularon las propiedades derivadas. Esta caracterización permitirá un mejor entendimiento del comportamiento y de la estabilidad de los NADES, lo que facilitará su implementación en la industria.

ABSTRACT

Green chemistry is constantly seeking new solvents capable of replacing conventional organic solvents, which are not recommended from the standpoint of sustainable development goals since they are toxic and highly polluting due to their high volatility and the fact that they come from non-renewable sources. Currently, deep eutectic solvents (DES) are being studied as potential alternative solvents, as they adhere to the principles of sustainable chemistry, such as biodegradability, biocompatibility, and sustainability. These solvents are not only less toxic and safer for the environment but can also be derived from renewable sources. DES are mixtures of compounds that are not pure, also called pseudo-compounds, and are prepared without the need for a chemical reaction, making their production process efficient and waste-free. These solvents are a combination of two or more components (liquids or solids at room temperature) that become liquid during the mixing process with a melting temperature lower than that of the supposed ideal mixture. This phenomenon allows these mixtures to be used in various applications within the chemical industry. From an environmental standpoint, the most attractive components of DES are metabolites. When these mixtures include natural components, they are called natural deep eutectic solvents (NADES). In this study, pure eucalyptol and two NADES were prepared with the following compositions: anisol (1:1, molar fraction) and anisol (1:1, molar fraction). These NADES were characterized by measuring various thermophysical properties (density, speed of sound, refractive index, and kinematic viscosity) and, from these, the derived properties were calculated. This characterization will allow a better understanding of the behavior and stability of NADES, facilitating their implementation in industry.

ABREVIATURAS

- IL: Líquido iónico.
- DES: Disolventes eutécticos profundos.
- COV: Compuesto orgánico volátil.
- NADES: Disolventes eutécticos profundos naturales.
- GAA: Geraniol:Alcohol anisílico (1:1)
- EAA: Eucaliptol:Alcohol anisílico (1:1)
- EU: Eucaliptol

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.....	5
2.1.	OBJETIVOS ACADÉMICOS	5
2.2.	OBJETIVOS CIENTÍFICOS	5
3.	PARTE EXPERIMENTAL	6
3.1.	COMPUESTOS.....	6
3.2.	PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS EAA Y GAA.....	6
3.3.	CARACTERIZACIÓN TERMOFÍSICA	6
3.3.1.	Densidad y velocidad del sonido	6
3.3.2.	Índice de refracción.....	8
3.3.3.	Viscosidad cinemática.....	8
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	10
4.1.	DENSIDAD	11
4.2.	VELOCIDAD DEL SONIDO.....	12
4.3.	ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....	14
4.4.	VISCOSIDAD.....	16
5.	CONCLUSIONES	18
6.	BIBLIOGRAFÍA	19

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, se han utilizado grandes cantidades de disolventes orgánicos para llevar a cabo diferentes procesos en la industria química, tales como separaciones o purificaciones; su uso en exceso se debe a la obtención de un producto de adecuada pureza.¹

La química verde se esfuerza por encontrar nuevos solventes que reemplacen a los solventes orgánicos comunes, conocidos por su toxicidad inherente y alta volatilidad, por lo que su consumo excesivo supone un gran riesgo para el ser humano y para el medio ambiente siendo un claro ejemplo de práctica no sostenible. El concepto de química verde se fundamenta en los 12 principios que fueron desarrollados por Paul T. Anastas y John Warner y los cuales se encuentran enumerados en la Tabla 1.²

Tabla 1. Principios de la química verde.

Número	Principio
1	Prevención
2	Economía atómica
3	Productos químicos intermedios menos peligrosos
4	Diseño de productos químicos menos peligrosos
5	Reducción del uso de sustancias auxiliares
6	Diseño enfocado a la eficiencia energética
7	Uso de materias primas renovables
8	Reducción de la derivatización innecesaria
9	Utilización de catalizadores
10	Diseño para la degradación
11	Análisis en tiempo real para prevenir la contaminación
12	Minimización del riesgo de accidentes químicos

El principio número 5, *Reducción del uso de sustancias auxiliares*, es el que incumbe 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 tanto; y de acuerdo con este principio, los disolventes pertenecientes a la química verde serán aquellos que presenten una elevada biocompatibilidad, biodegradabilidad y sostenibilidad.³

Este reto ha llevado a la comunidad científica a estudiar e investigar las propiedades y el comportamiento de nuevos disolventes, entre los que destacan los líquidos iónicos (ILs) y los solventes eutécticos profundos (DES).³

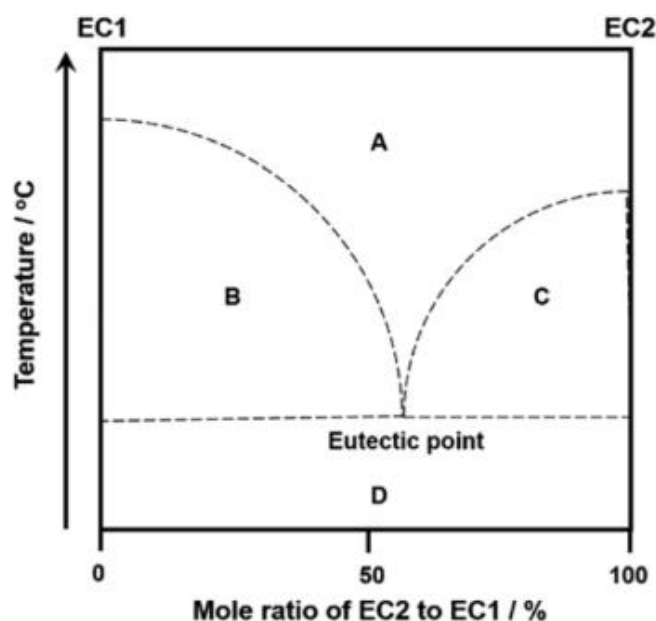
En las últimas dos décadas, se ha llevado a cabo una gran cantidad de estudios sobre los ILs, estos son un grupo de disolventes no moleculares formados cationes y aniones que se unen mediante enlaces iónicos y cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C. Estos disolventes presentan un elevado potencial debido a sus interesantes propiedades como su baja presión de vapor; es decir, baja volatilidad, además de una alta estabilidad térmica y química.⁴ En consecuencia, sus aplicaciones en procesos de biocatálisis, electroquímica y extracción de

compuestos son de gran importancia para la industria química. Sin embargo, a pesar de ser considerados durante años como la alternativa ecológica a los compuestos orgánicos volátiles tradicionales (COVs), las propiedades de sostenibilidad de varios ILs como su baja biodegradabilidad y biocompatibilidad o su origen a partir de fuentes no renovables, los han convertido en una opción inadecuada desde el punto de vista de la Química Verde.³

En 2004, un grupo de científicos demostró que: "el principio de crear un fluido iónico acomplejando una sal de haluro puede aplicarse a mezclas de sales de amonio cuaternario con una variedad de amidas" (y otros donantes de enlaces de hidrógeno). Como consecuencia del proceso de formación del complejo, se establece una red de enlaces de hidrógeno y el punto de fusión disminuye drásticamente. Se encontraron diferencias relevantes entre ambos tipos de fluidos, como el método de síntesis, y se introdujo un nuevo término, Solvente Eutéctico Profundo (DES, por sus siglas en inglés).⁵ La preparación de estos disolventes no implica una reacción química, por lo que se trata de un proceso eficiente y sin generación de residuos.

Los DES no son compuestos puros, ya que están formados por la mezcla de dos o más compuestos, los cuales pueden ser sólidos o líquidos, y cuyo punto de fusión es inferior al de los compuestos puros que la forman. Este característico comportamiento se explica mediante el concepto de punto eutéctico de la disolución. Este término proviene del griego y significa fácil fusión, es decir, se aplica a aleaciones o medios líquidos los cuales presentan un bajo punto de fusión. En la Figura 1 se representa un sistema binario en el que se representa la temperatura de fusión frente a la composición de la mezcla, por lo tanto, considerando la mezcla binaria de los compuestos llamados B y C, el punto eutéctico es la representación de la composición y temperatura de fusión a la que las curvas de fusión de los dos compuestos se encontrarían. Por lo tanto, lo que diferencia a los DES de las demás mezclas es que el punto de fusión es inferior a la temperatura eutéctica ideal de la mezcla.⁶

Figura 1. Diagrama esquemático del punto eutéctico en una fase de dos componentes (1 y 2).



La diferencia entre el punto de fusión de una mezcla binaria y el de la mezcla teórica ideal se debe a la interacción entre los compuestos de la mezcla, generalmente estas interacciones son de tipo Van der Waals o enlaces de hidrógeno, a mayor número de interacciones la diferencia será mayor. Estos disolventes tienen la capacidad de donar y aceptar tanto electrones como protones, esto les aporta la capacidad de formar puentes de hidrógeno y como consecuencia, su poder disolvente se ve aumentado considerablemente. Dicha interacción provoca una deslocalización de la carga disminuyendo así la temperatura de fusión de la mezcla.

Si las materias primas de los DES provienen de fuentes naturales como azúcares, ácidos orgánicos o aminoácidos, el compuesto se llama Solvente Eutéctico Profundo Natural (NADES) y se considera que son renovables.⁷ Debido a la similitud en propiedades y aplicaciones, algunos autores han descrito a los NADES como una subclase (o análogos) de los líquidos iónicos.⁸ Sin embargo, se anticipa un futuro más prometedor en el ámbito de la "Química Verde" para los NADES debido a su naturaleza química ya que estos destacan por su baja toxicidad y su origen renovable, esto los sitúa como la principal alternativa a los disolventes orgánicos tradicionales y toman ventaja sobre los DES y los IL.⁶

Los NADES han sido exhaustivamente estudiados en los últimos años, sobre todo en los campos de la química física y la termodinámica, las propiedades de mayor interés son la biocompatibilidad y biodegradabilidad además de la polaridad, conductividad, densidad, velocidad del sonido y viscosidad entre muchas otras. Al estar formados por productos naturales, estos disolventes pueden ser sintetizados y metabolizados por cualquier tipo de organismo, explicando así su biocompatibilidad. Respecto a su biodegradabilidad, si los comparamos con los DES y los ILs citados anteriormente los cuales presentan una menor biodegradabilidad y por lo tanto se puede concluir que los NADES pueden ser útiles a la hora de prevenir riesgos medio ambientales. Debido a estas propiedades, estos disolventes son utilizados en numerosos procesos de recuperación, extracción y cromatografía.⁶

Dentro de su gran variedad de aplicaciones se encuentran tres grandes grupos, NADES como medio de extracción, NADES como medio cromatográfico y NADES en aplicaciones biomédicas. Estos disolventes son utilizados en extracción ya que muestran una alta solubilidad y una baja volatilidad, por lo que no pueden ser evaporados; su uso como medio cromatográfico se debe a los elevados rendimientos al extraer selectivamente productos naturales, ya que los NADES ofrecen una selectividad cromatográfica para la separación de estos productos muy eficiente; por último, diversos estudios afirman que los NADES pueden sustituir disolventes orgánicos como el DMSO en ensayos biológicos.⁶

En resumen, los NADES representan una prometedora alternativa a los solventes tradicionales, alineándose con los principios de la química verde y ofreciendo una solución sostenible para la extracción de productos naturales. Aunque queda mucho por descubrir a cerca de estos disolventes, están destinados a contribuir enormemente al desarrollo sostenible de la industria química.

En este trabajo se realiza el estudio termofísico del compuesto eucaliptol, EU y de las dos mezclas eutécticas, geraniol:alcohol anisílico (1:1, en fracción molar), GAA y eucaliptol:alcohol anisílico (1:1, en fracción molar), EAA, mediante la medida experimental de diversas propiedades entre las que se incluyen densidad, velocidad del sonido, índice de refracción y viscosidad cinemática; además se procederá a calcular, a partir de las propiedades mencionadas

anteriormente, sus propiedades derivadas entre las que se encuentran comprensibilidad isentrópica, distancia libre intermolecular, coeficiente de expansión isobárico, refractividad molar, volumen libre, viscosidad dinámica y energía de activación de flujo viscoso. De esta forma se quiere obtener una comparación entre las estructuras de los distintos NADES y relacionarlo con su estabilidad.

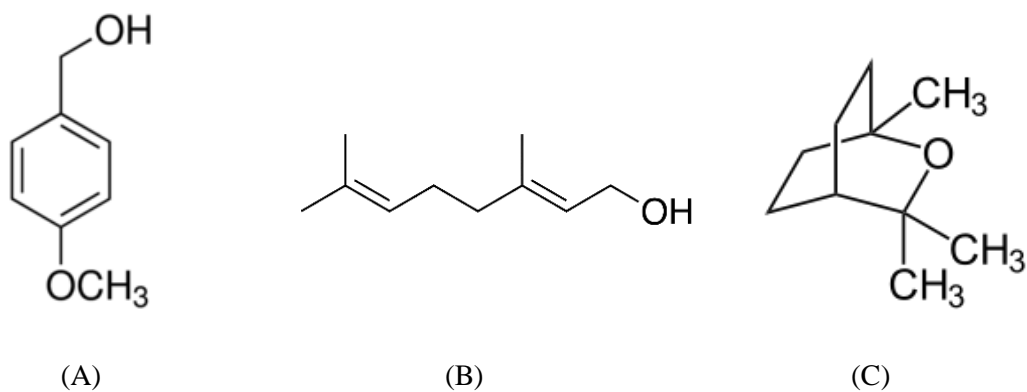


Figura 2. Estructuras de los distintos compuestos empleados en la realización de este trabajo. (A) Alcohol anisílico. (B) Geraniol. (C) Eucaliptol.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

2.1. OBJETIVOS ACADÉMICOS

Los objetivos académicos para este trabajo fin de grado son:

- Optimizar el tiempo y los recursos durante el trabajo en el laboratorio.
- Aplicar diversos conocimientos adquiridos durante el grado.
- Aprender a utilizar los diferentes equipos.
- Adquirir destrezas necesarias para el uso de programas para estudios de correlación.
- Analizar de manera crítica los resultados obtenidos experimentalmente y relacionarlos con la estructura de los disolventes estudiados.
- Realizar una búsqueda bibliográfica para incorporar al trabajo.
- Redacción de un trabajo en base a una normativa establecida.

2.2. OBJETIVOS CIENTÍFICOS

Los objetivos científicos para este trabajo fin de grado son:

- Preparación de tres disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) para su posterior estudio.
- Caracterización termofísica de los distintos NADES mediante la determinación de diferentes propiedades.
- Cálculo de propiedades derivadas a partir de las propiedades obtenidas experimentalmente.
- Determinar a partir de las propiedades calculadas de cada mezcla su relación con la correspondiente estructura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. COMPUESTOS

En este trabajo se realiza el estudio de EU, un compuesto llamado eucaliptol; y dos disoluciones diferentes: EAA y GAA. La primera es una mezcla de eucaliptol y anisol en proporción 1:1, mientras que la segunda es una mezcla de geraniol y anisol en la misma proporción que la primera.

Las características de los compuestos empleados en la preparación de dichas mezclas se detallan en la tabla 2.

Tabla 2. Características de los compuestos.

Producto	Casa Comercial	Pureza	Masa Molar / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	CAS No
Eucaliptol	Sigma-Aldrich	$\geq 97\%$	154.25	470-82-6
Anisol	Sigma-Aldrich	98%	138.63	105-13-5
Geraniol	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$	154.25	106-24-1

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS EAA Y GAA

La preparación de las dos mezclas eutécticas se realiza siguiendo el mismo procedimiento de trabajo. Para cada mezcla, se calcula la cantidad necesaria de cada componente para lograr la proporción de mezcla en fracción molar 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 0.1 mg. Posteriormente, ambos componentes de cada mezcla se añaden a sus respectivos matraces Erlenmeyer, y con la ayuda de un agitador magnético y una placa de agitación se asegura una disolución completa de la mezcla.

Es importante resaltar que en ambos casos fue necesario elevar ligeramente la temperatura en la placa para lograr una homogeneización total, ya que, sin este aumento de temperatura, se requeriría un periodo de agitación prolongado.

Finalmente, cuando se hayan preparado ambas mezclas de EAA y GAA, se traspasan las disoluciones junto al EU a sus recipientes correspondientes, los cuales se protegen de la luz y se mantienen a una temperatura estable a 298.15 K aproximadamente.

3.3. CARACTERIZACIÓN TERMOFÍSICA

3.3.1. Densidad y velocidad del sonido

La densidad, ρ , y la velocidad del sonido, u , se han obtenido simultáneamente utilizando un equipo *Anton Paar DSA 5000 M* (Figura 3) a presión atmosférica. Este equipo se encuentra termostatzado mediante un dispositivo Peltier, asegurando una precisión en la temperatura de ± 0.005 K.

El equipo incluye un densímetro de tubo vibrante y un analizador de velocidad del sonido cuya frecuencia de trabajo es de 3 MHz. El analizador contiene un tubo de vidrio de borosilicato en forma de U donde se inyecta la muestra que se quiere analizar, este tubo se excita para lograr que oscile a una determinada frecuencia la cual está directamente relacionada con la densidad de la muestra analizada. Cuando se logra una oscilación estable, la excitación disminuye, provocando que la oscilación se desvanezca, este proceso se repite de forma continua en todas las medidas.

La obtención de la velocidad de propagación del sonido se fundamenta en la determinación del periodo de oscilación de los pulsos ultrasónicos que llegan al receptor ultrasónico localizado en la cavidad de medida. Este equipo contiene un elemento que es el encargado de enviar dichas señales ultrasónicas las cuales viajan a través de la muestra, mientras que un segundo elemento se encarga de detectar el tiempo que se ha empleado en atravesar la muestra; conociendo la longitud de la celda y la distancia que recorren las señales se puede determinar la velocidad de propagación del sonido mediante esta relación.



Figura 3. Equipo Anton Paar DSA 5000 M

En el proceso experimental, antes de efectuar las distintas mediciones, es crucial asegurarse de que el equipo está limpio. Para ello, se comprueba que la medida de la densidad del aire que es proporcionada directamente por el densímetro se encuentra en torno a 0.0011 g/mL. Una vez comprobado esto, se introduce la muestra por uno de los orificios laterales del equipo con la ayuda de una jeringuilla de plástico, evitando la formación de burbujas en la celda de trabajo que entorpezcan la medición. Para comenzar las medidas, se selecciona el método de trabajo, que, en este caso, consiste en una rampa de temperatura en el rango de 278.15 K a 338.15 K donde se realizan medidas en intervalos de 2.5 grados Kelvin. Al finalizar, es necesario llevar a cabo una limpieza del equipo para evitar así futuras contaminaciones. Esta limpieza se realiza con acetona, la cual se elimina posteriormente mediante el bombeo aire durante aproximadamente 10 minutos.

Para verificar el correcto funcionamiento del instrumento se llevan a cabo medidas de compuestos con referencias conocidas para poder dar los resultados con seguridad. Estas comprobaciones fueron realizadas previamente al desarrollo de este trabajo.

3.3.2. Índice de refracción

El índice de refracción, n_D , se ha obtenido utilizando un refractómetro *Dr. Kernchen Abbemat* (Figura 4). Se trata de un instrumento óptico termostatzado mediante un dispositivo Peltier, en este caso garantizando una precisión en la temperatura de ± 0.01 K.

El principio de medida de este instrumento se basa en el cambio en la dirección y velocidad de la luz al pasar de un medio a otro. El equipo está formado por una fuente de luz, un prisma o una superficie refractiva y un detector, el prisma o fuente refractiva está diseñado para desviar la luz en función del índice de refracción del líquido. Cuando la luz refractada incide en la interfase entre el prisma y la muestra, una parte de la luz se refracta y la otra parte se refleja; el refractómetro mide el ángulo con el que la luz refractada ha cambiado de dirección, esto permite calcular el índice de refracción.

Para realizar las medidas se introduce la muestra con ayuda de una pipeta Pasteur en la superficie sintética de zafiro que presenta el refractómetro, la muestra es iluminada por un haz de luz amarilla cuya longitud de onda corresponde a la línea D del sodio (589.3 ± 0.1 nm). En este equipo el método de trabajo empleado ha sido una rampa de temperatura de 283.15 K a 338.15 K, tomando medidas en intervalos de 2.5 grados Kelvin. Una vez terminada la medición, se lleva a cabo el proceso de limpieza del equipo con acetona, la cual es eliminada con ayuda de una trompa de vacío para evitar el uso de papel que podría rayar la superficie del prisma.



Figura 4. Refractómetro Dr. Kernchen Abbemat

3.3.3. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática, ν , se ha determinado para cada disolución utilizando dos viscosímetros capilares *Ubbelohde de Schott Geräte* (Figura 5b). La elección de 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 el uso de un termostato *Schott-Gerate CT 1150/2* (Figura 5a) que garantiza una precisión de ± 0.01 K. Además, este equipo se encuentra conectado a una unidad automática *A VS-440 de Schott Geräte*, encargada de registrar las correspondientes medidas del tiempo de caída de la muestra. Con los datos obtenidos experimentalmente de la viscosidad cinemática y los datos de densidad obtenidos previamente, se determina la viscosidad dinámica, η .

El principio de funcionamiento del viscosímetro parte del uso de un tubo en forma de U con tres ramas, cada una de las cuales con un tamaño diferente ya que cada una cumple una función distinta. La muestra se introduce por una de las ramas, esta asciende por la segunda mediante aspiración de forma que, cuando una lente superior detecta el líquido, la bomba de aspiración se detiene provocando que la muestra descienda por gravedad a través del capilar el cual posee dos marcas definidas. Cuando la bomba se detiene, comienza a contar el cronómetro hasta que el líquido deja de ser detectado por la lente. La última rama únicamente es un elemento de seguridad. El viscosímetro se coloca en un soporte metálico, el cual se sumerge en un baño termostático, garantizando la estabilidad de la temperatura en cada medida. Al terminar las medidas, se realiza la limpieza del viscosímetro con acetona.

Las medidas se han llevado a cabo en un rango de temperatura de 278.15 K a 338.15 K, realizando mediciones en intervalos de 2.5 grados Kelvin.

Para las mezclas EAA y GAA, el viscosímetro utilizado durante todo el intervalo de temperaturas ha sido un capilar cuya k , constante del viscosímetro, es de $0.02904 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$. Para la disolución de EU, el capilar cuya $k = 0.02904 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$ se ha utilizado hasta una temperatura de 298.15 K, y por encima de esta temperatura, el capilar con $k = 0.009483 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$.



(A)



(B)

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

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos experimentalmente en la caracterización termofísica de las mezclas eutécticas EAA Y GAA, y de la disolución de EU. Esta caracterización se ha basado en el estudio experimental de distintas propiedades como la densidad, ρ , velocidad del sonido, u , índice de refracción, n_D , y viscosidad cinemática, ν . A partir de estos datos se han calculado diferentes propiedades derivadas: coeficiente de expansión isobárico, α_p ; compresibilidad isentrópica, κ_s ; distancia libre intermolecular, L_f ; refractividad molar, R_m ; volumen libre, f_m ; viscosidad dinámica, η y energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$.

Las medidas se llevan a cabo a presión atmosférica, $p = 0.1$ MPa, en el rango de temperaturas de 278.15 K, para las medidas de ρ , u y ν ; y por imposibilidad operativa, 283.15 K para n_D ; hasta una temperatura de 338.15 K y 330.15 K para n_D .

Todos los valores obtenidos experimentalmente se encuentran adjuntos desde la Tabla A1 hasta la Tabla A9 del Anexo. Con el fin de facilitar el seguimiento del trabajo, en la Tabla 3 se muestran los valores de las propiedades a 298.15 K, para las tres disoluciones estudiadas.

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

Propiedades	EAA	GAA	EU
$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1009.40	977.78	920.37
$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	1437.34	1489.48	1281.48
$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	479.58	460.99	661.63
$L_f / \text{\AA}$	0.433	0.424	0.508
α_p / K^{-1}	0.811	0.780	0.939
n_D	1.496938	1.504410	1.455425
$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	42.3843	44.3073	45.5082
$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	102.4747	105.2224	122.0865
$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6.6151	9.1068	2.7928
$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	6.677	8.904	2.570
$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	25.20	28.38	16.61

Todas las propiedades termodinámicas determinadas en este trabajo, presentan la siguiente relación con la temperatura, T :

$$Y = A_Y + B_Y \cdot T \quad (1)$$

Salvo η que se ajusta según la ecuación (9).

En la Tabla 4 se muestran los parámetros de ajuste de dichas ecuaciones.

Tabla 4. Parámetros de ajuste (A_Y , B_Y y C_Y) y coeficientes de regresión (R^2) para las propiedades termofísicas de las diferentes disoluciones estudiadas.

Disolución	Propiedad	A_Y	B_Y	C_Y	R^2
EAA	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1253.5	-0.8189	-	1.0000
	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2560.30	-3.7679	-	0.9999
	n_D	1.6189	-0.0004	-	0.9986
	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	0.04340	743.9953	150.4386	0.9908
GAA	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1205.2	-0.7630	-	0.9999
	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2489.40	-3.3512	-	0.9999
	n_D	1.6303	-0.0004	-	0.9999
	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	0.02873	857.1651	148.7476	0.9882
EU	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1177.9	-0.8638	-	1.0000
	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	2438.00	-3.8747	-	0.9995
	n_D	1.5928	-0.0005	-	1.0000
	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	0.03724	797.1383	109.8030	0.9977

4.1. DENSIDAD

La densidad de un producto es la magnitud que expresa la relación entre la masa y el volumen de dicho producto, por lo que puede proporcionar información importante sobre sus propiedades físicas y su calidad para determinados usos. Además, está directamente relacionada con las interacciones intermoleculares de una disolución, ya que relaciona el número de moléculas presentes en un cierto volumen. Un mayor valor de densidad significa que, tanto la masa de las moléculas como el número de interacciones intermoleculares atractivas son mayores.

Los valores de densidad obtenidos para el EU y las dos disoluciones de EAA y GAA son similares; en la Tabla 3 se recogen los datos correspondientes a la medida realizada a 298.15 K. El rango de valores de densidad medidos para el EAA se encuentra entre 1025.58 – 976.40 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, entre 992.78 – 946.71 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para el GAA, y entre 937.65 – 885.80 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para el EU. Estos valores se encuentran recogidos en la Tabla A1, A2 y A3 del Anexo. Como se puede observar, los valores de densidades son bastante similares entre el EAA y GAA, por tanto, al tener la misma masa se puede determinar que las interacciones intermoleculares son similares. Sin embargo, estos valores son inferiores para el EU, el cual tiene una masa mayor que la de las mezclas de EAA y GAA. Su menor valor de densidad indica que existen más interacciones intermoleculares atractivas en las disoluciones de EAA y GAA que en el EU.

Se puede observar en la Figura 6 que un aumento de la temperatura provoca una disminución de la densidad, esto es debido a que la agitación térmica aumenta la movilidad de las moléculas y por lo tanto dificulta las interacciones entre ellas. Como consecuencia, las interacciones intermoleculares se debilitan ya que hay más espacio entre cada molécula. Este efecto se cuantifica mediante el coeficiente de expansión isobárico, α_p , que se calcula mediante la siguiente ecuación:

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

Para el caso del EU los valores del coeficiente de expansión isobárico están entre 0.921 y 0.975 K^{-1} , para la mezcla de EAA α_p va desde 0.799 hasta 0.839 K^{-1} , mientras que para la mezcla de GAA el coeficiente de expansión isobárico van desde 0.769 hasta 0.806 K^{-1} . Estos valores se encuentran recogidos en la Tabla A1, A2 y A3 del Anexo. El mayor valor de α_p para el EU indica una capacidad de expansión superior, es decir, en este compuesto las fuerzas intermoleculares son más débiles, este resultado es coherente con los datos de densidades obtenidos anteriormente.

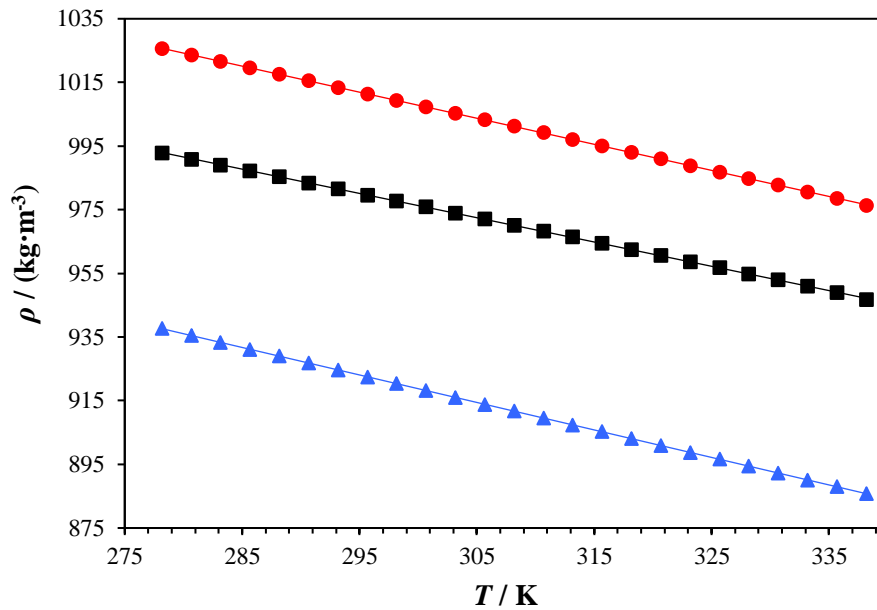


Figura 6. Densidad ρ , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (●, ■ y ▲) datos experimentales, (—) ecuación de correlación. Siendo ● la mezcla EAA, ■ la mezcla GAA y ▲ la disolución de EU.

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 disoluciones estudiadas de EU, EAA y GAA. Es una medida que está relacionada con el estado y estructura molecular del compuesto o mezcla. Valores elevados de u indican que las ondas sonoras viajan más rápido a través del material, esto significa que el material es más compacto.

Los valores experimentales obtenidos de velocidad del sonido están entre 1363.30 - 1130.87 m·s⁻¹ para el EU, entre 1512.45 – 1287.44 m·s⁻¹ y 1558.94 – 1357.27 m·s⁻¹ para las mezclas de EAA y GAA respectivamente (Tabla A1, A2 y A3 del Anexo). Por lo tanto, se puede deducir que las mezclas eutécticas EAA y GAA tienen una estructura más compacta que el EU, esto se podría deber a la existencia de más interacciones intermoleculares como se ha deducido anteriormente.

Al realizar un estudio de la velocidad del sonido en función de la temperatura se obtiene una relación inversa entre ellas, es decir, al aumentar la temperatura disminuye la velocidad de sonido como se puede observar en la Figura 7. Este descenso se debe a que, la agitación térmica provoca un aumento del espacio intermolecular y como consecuencia, la transmisión del sonido a través de la muestra se ve dificultada.

A partir de los datos de densidad y velocidad del sonido se pueden obtener la compresibilidad isentrópica, κ_S , y la distancia libre intermolecular de la relación de Jacobson, L_f mediante el uso de 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 obtenidos de κ_S para la disolución de EU van desde 573.82 hasta 882.75 TPa⁻¹, para la mezcla de EAA se encuentran entre 426.30 y 617.95 TPa⁻¹, mientras que para la mezcla de GAA se encuentran entre 414.46 y 573.39 TPa⁻¹. Estos valores se encuentran adjuntos en la Tabla A1, A2 y A3 del Anexo. 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 resultados obtenidos indican que el EU tiene valores superiores frente a las mezclas EAA y GAA, esto indica que el EU tiene una red de interacciones menos estructurada. Es importante destacar que la compresibilidad isentrópica aumenta con la temperatura al debilitarse las interacciones intermoleculares.

Los valores de L_f indican la distancia libre entre moléculas, para la disolución de EU los valores calculados son 0.456 – 0.630 Å, mientras que para las mezclas eutécticas de EAA y GAA los valores son 0.393 – 0.527 Å y 0.388 – 0.507 Å, respectivamente. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla A1, A2 y A3 del Anexo. Se observa que el rango de valores de la distancia libre es mayor para el EU, este se debe a que, al tener una mayor distancia libre entre moléculas, su red de interacciones intermoleculares y su estructura resulta ser menos compacta en comparación a las mezclas eutécticas de EAA y GAA.

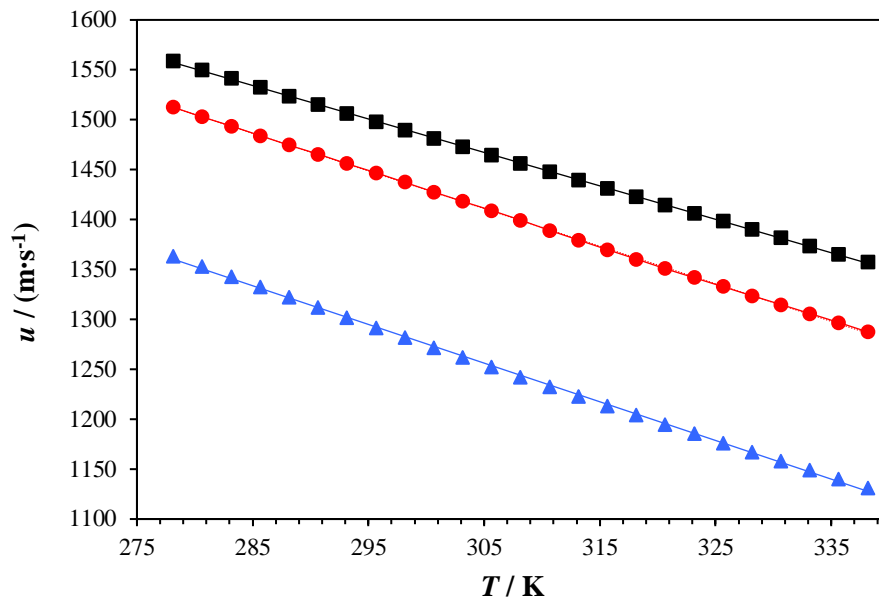


Figura 7. Velocidad del sonido u , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (●, ■ y ▲) datos experimentales, (—) ecuación de correlación. Siendo ● la mezcla EAA, ■ la mezcla GAA y ▲ la disolución de EU.

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, esto proporciona información sobre la estructura de las moléculas y sobre las fuerzas existentes en ellas. A partir de esta propiedad se puede evaluar el empaquetamiento de la estructura de un material; ya que, cuanto más compacta sea la estructura de un compuesto, la velocidad de propagación de la luz estará más dificultada y, por lo tanto, el compuesto presentará un índice de refracción mayor.

Los valores de n_D obtenidos de forma experimental se encuentran entre 1.462315 y 1.437004 para el EU, entre 1.5033355 y 1.4813250 para la mezcla de EAA, mientras que para la mezcla de GAA se encuentran entre 1.5105835 y 1.4873190; los datos experimentales en todo el rango de temperatura se encuentran adjuntos en la Tabla A4, A5 y A6 del Anexo. Se obtienen valores superiores para la mezcla GAA, lo que resulta coherente si se compara con los resultados obtenidos anteriormente, además, se puede observar que, los valores de índice de refracción disminuyen al aumentar la temperatura, como se refleja en la Figura 8.

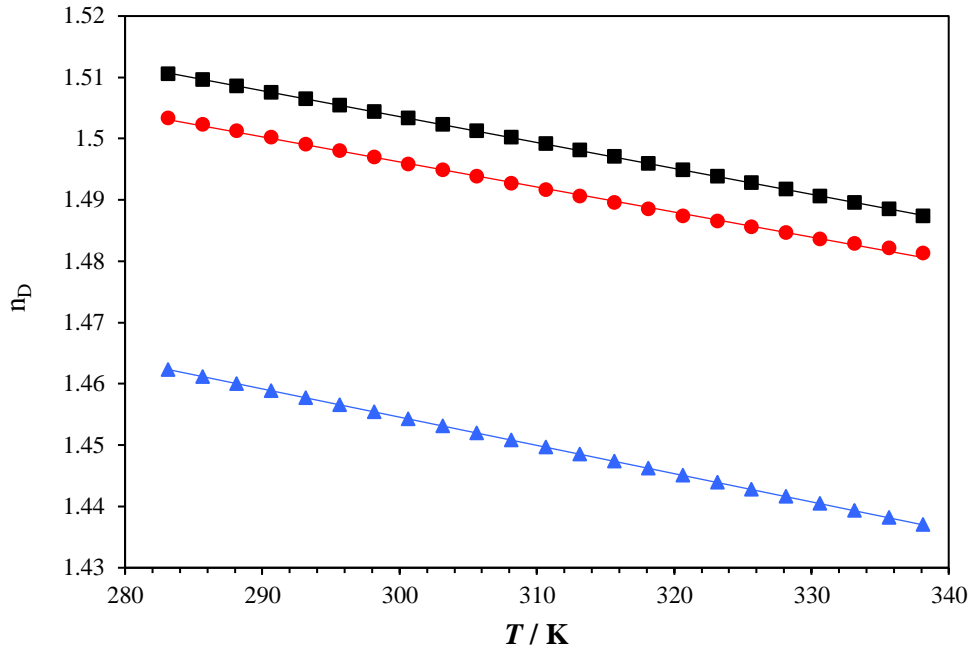


Figura 8. Índice de refracción n_D , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (●, ■ y ▲) datos experimentales, (—) ecuación de correlación. Siendo ● la mezcla EAA, ■ la mezcla GAA y ▲ la disolución de EU.

A partir de estos valores del índice de refracción, se pueden obtener propiedades derivadas, como la refracción molar, R_m . Esta propiedad es considerada una medida de la polarizabilidad, la cual consiste en la tendencia relativa que tiene una distribución de carga a ser distorsionada por un campo eléctrico y puede ser calculada a partir del índice de refracción y la densidad mediante la siguiente ecuación:

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

Donde M es la masa molar de la mezcla 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 el EU van desde 45.4609 hasta 45.6217 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, y para las mezclas se obtuvieron unos valores que van desde 42.3369 hasta 42.6415 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para EAA y desde 44.2544 hasta 44.4422 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para GAA (Tablas A4, A5 y A6 del Anexo). A partir de estos valores se puede determinar 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 EU se encuentran entre 165.27 y 174.14 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y para las mezclas de EAA y GAA entre 143.14 y 149.75 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y entre 147.82 y 154.44 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Estos valores se encuentran recogidos en la Tabla A4, A5 y A6 del Anexo. Los valores obtenidos para el EU son mayores, es decir, presenta un mayor volumen libre y, como ya se había deducido anteriormente, este compuesto tiene una estructura menos compacta en comparación con las dos mezclas.

4.4. VISCOSIDAD

La viscosidad cinemática, ν , es una propiedad experimentalmente medible que indica el comportamiento de un líquido en diferentes situaciones, esto se debe a que depende de la densidad del líquido. A partir de esta relación de viscosidad cinemática y densidad, aparece la viscosidad dinámica, η , la cual se define como la resistencia interna de un líquido al fluir.

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

El valor de la viscosidad cinemática depende del tamaño de las moléculas que componen el disolvente y de la red de interacciones intermoleculares que se establecen entre dichas moléculas. El rango de valores obtenido para la viscosidad dinámica del EU fue 4.234 – 1.226 mPa·s, mientras que para las mezclas eutécticas de EAA y GAA los rangos de valores fueron 14.701 – 2.286 mPa·s y 21.607 – 2.674 mPa·s, respectivamente. Estos valores se encuentran adjuntos en la Tabla A7, A8 y A9 del Anexo.

Al aumentar la temperatura se favorece la fluidez de las moléculas, y por lo tanto, se observa que la viscosidad de una mezcla decrece de manera exponencial con la temperatura, dicha relación se refleja claramente en la Figura 9. Además, esta relación de la temperatura y la viscosidad dinámica sigue un comportamiento de tipo Arrhenius como se observa en la ecuación (9), esto se debe a que a mayores temperaturas las interacciones intermoleculares son menores, y como consecuencia se facilita 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} proporcionan información acerca de las interacciones intermoleculares que ocurren en el seno del fluido, ya que también tienen un papel fundamental en el comportamiento de la viscosidad.

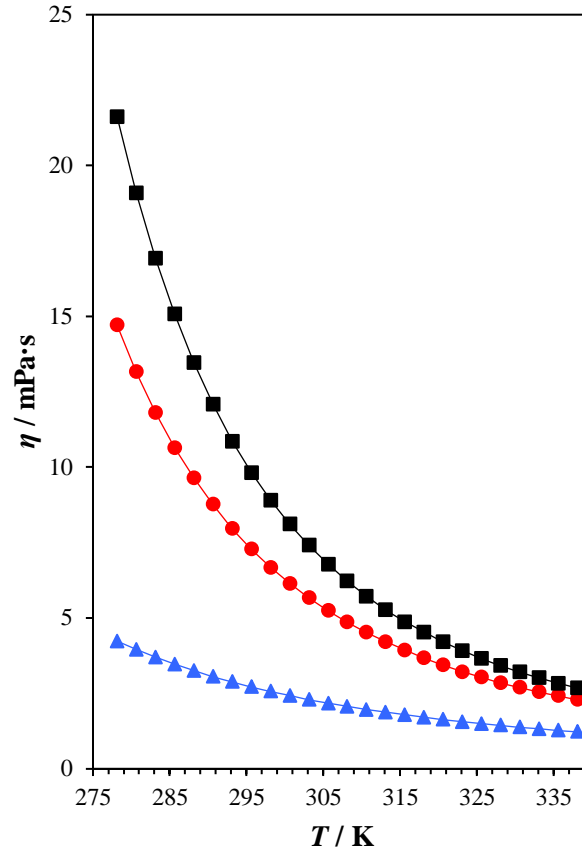


Figura 9. Viscosidad dinámica η , a $p = 0.1$ mPa, en función de la temperatura, (●, ■ y ▲) datos experimentales, (—) ecuación de correlación. Siendo ● la mezcla EAA, ■ la mezcla GAA y ▲ la disolución de EU.

Por otro lado, la energía de activación de flujo viscoso se refiere a la cantidad mínima de energía que se requiere para romper las fuerzas intermoleculares, esto implica, que las moléculas de un líquido se deben mover lo suficientemente rápido como para fluir de forma libre. Una vez que el valor umbral de energía es superado, la viscosidad del líquido disminuye y comienza a fluir con más facilidad. Este fenómeno se estudia a partir de la siguiente ecuación:

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

Los valores calculados para el EU van desde 18.09 hasta 14.53 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, y para las mezclas de EAA y GAA van desde 29.34 hasta 20.07 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y desde 32.93 hasta 22.72 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente (Tabla A7, A8 y A9 del Anexo). Cuanto mayor es el valor de la energía de activación de flujo viscoso, mayor va a ser la barrera energética a superar, esto indica la presencia de un mayor número de interacciones intermoleculares en el líquido.

5. CONCLUSIONES

- Se ha realizado la preparación de dos mezclas eutécticas mediante el procedimiento de agitación. Los NADES obtenidos son anisol:eucaliptol (1:1, fracción molar), EAA; y anisol:geraniol (1:1, fracción molar), GAA.
- Se han determinado experimentalmente distintas propiedades termofísicas del eucaliptol y de los dos NADES preparados (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción y viscosidad cinemática) en rangos de temperatura de 278.15 K, para las medidas de ρ , u y v ; y 283.15 K para n_D , hasta una temperatura de 338.15 K y 330.15 K para n_D .
- A partir de los resultados obtenidos se han calculado distintas propiedades derivadas.
- Se ha realizado el análisis de los resultados obtenidos llegando a la conclusión de que la mezcla GAA presenta una estructura más compacta en comparación con los otros disolventes estudiados.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Clarke, C. J.; Tu, W. C.; Levers, O.; Bröhl, A.; Hallett, J. P. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes, *Chemical Society Reviews*, **2018**, 118(2), 747–800.
- [2] Anastas, P. T., Egbhali, N. Green Chemistry: Principles and practice. *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39(1), 301-312.
- [3] Paiva, A.; Craveiro, R.; Aroso, I.; Martins, M.; Reis, R. L.; Rita Duarte, A. Natural Deep Eutectic Solvents-Solvents for the 21st Century, *ACS Sustainable Chem Eng*, **2014**; 2(5), 1063-71.
- [4] Chemat, F.; Abert Vian, M.; Karthikeyan Ravi, H.; Khadhraoui, B.; Hilali, S.; Perino, S.; Fabiano Tixier, A.S. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. *Molecules*. **2019**; 24(16), 3007
- [5] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9142-9147.
- [6] Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C Lankin, S. N. Chen, G. F Pauli. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. *J Nat Prod.* **2018**, 81(3), 679-90
- [7] P. Dominguez de María, Z. Maugeri. Ionic liquids in biotransformations: from proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. *Curr. Op. Chem. Biol.* **2011**, 15, 220-225.
- [8] A. Shishov, A. Bulatov, M. Locatelli, S. Carradori, V. Andrich. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchem. J.* **2017**, 135, 33-38.

ANEXOS

7. ANEXOS

7.1. TABLAS CON LOS DATOS MEDIDOS DE CADA PROPIEDAD TERMOFÍSICA.

Tabla A1. 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 ; de la mezcla eutéctica EAA a presión constante.

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	$L_f / \text{\AA}$	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$
278.15	1025.58	1512.45	426.30	0.393	0.799
280.65	1023.57	1502.96	432.55	0.398	0.800
283.15	1021.55	1493.45	438.94	0.403	0.802
285.65	1019.53	1484.00	445.43	0.408	0.803
288.15	1017.51	1474.60	452.02	0.413	0.805
290.65	1015.49	1465.25	458.72	0.418	0.806
293.15	1013.46	1455.96	465.52	0.423	0.808
295.65	1011.43	1446.67	472.46	0.428	0.810
298.15	1009.40	1437.34	479.58	0.433	0.811
300.65	1007.37	1427.64	487.10	0.438	0.813
303.15	1005.33	1418.17	494.62	0.444	0.815
305.65	1003.29	1408.79	502.25	0.449	0.816
308.15	1001.25	1399.47	510.00	0.454	0.818
310.65	999.20	1389.11	518.70	0.460	0.820
313.15	997.15	1379.44	527.08	0.466	0.821
315.65	995.10	1369.89	535.55	0.472	0.823
318.15	993.04	1360.35	544.22	0.478	0.825
320.65	990.98	1351.00	552.92	0.484	0.826
323.15	988.92	1341.85	561.66	0.490	0.828
325.65	986.85	1332.80	570.50	0.496	0.830
328.15	984.77	1323.74	579.56	0.502	0.832
330.65	982.70	1314.71	588.79	0.508	0.833
333.15	980.61	1305.72	598.19	0.514	0.835
335.65	978.50	1296.65	607.89	0.520	0.837
338.15	976.40	1287.44	617.95	0.527	0.839

Tabla A2. 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 ; de la mezcla eutéctica GAA a presión constante.

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	$L_f / \text{\AA}$	α_p / K^{-1}
278.15	992.78	1558.94	414.46	0.388	0.769
280.65	990.92	1550.10	419.99	0.392	0.770
283.15	989.05	1541.26	425.63	0.397	0.771
285.65	987.18	1532.50	431.32	0.401	0.773
288.15	985.31	1523.78	437.10	0.406	0.774
290.65	983.43	1515.14	442.95	0.410	0.776
293.15	981.55	1506.56	448.87	0.415	0.777
295.65	979.66	1498.01	454.88	0.420	0.779
298.15	977.78	1489.48	460.99	0.424	0.780
300.65	975.89	1481.05	467.16	0.429	0.782
303.15	974.00	1472.68	473.40	0.434	0.783
305.65	972.10	1464.32	479.75	0.439	0.785
308.15	970.21	1456.02	486.19	0.444	0.786
310.65	968.30	1447.73	492.74	0.449	0.788
313.15	966.40	1439.26	499.54	0.454	0.790
315.65	964.49	1431.00	506.32	0.459	0.791
318.15	962.57	1422.79	513.20	0.464	0.793
320.65	960.65	1414.59	520.20	0.469	0.794
323.15	958.73	1406.40	527.33	0.474	0.796
325.65	956.80	1398.20	534.61	0.480	0.797
328.15	954.87	1390.02	542.02	0.485	0.799
330.65	952.93	1381.79	549.61	0.491	0.801
333.15	950.99	1373.60	557.32	0.496	0.802
335.65	948.90	1365.43	565.25	0.502	0.804
338.15	946.71	1357.27	573.39	0.507	0.806

Tabla A3. 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 ; del EU a presión constante.

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	$L_f / \text{\AA}$	α_p / K^{-1}
278.15	937.65	1363.30	573.82	0.456	0.921
280.65	935.50	1352.98	583.95	0.463	0.923
283.15	933.34	1342.59	594.40	0.469	0.925
285.65	931.18	1332.23	605.08	0.475	0.928
288.15	929.02	1321.93	615.97	0.482	0.930
290.65	926.86	1311.71	627.06	0.488	0.932
293.15	924.70	1301.59	638.34	0.495	0.934
295.65	922.54	1291.51	649.86	0.502	0.936
298.15	920.37	1281.48	661.63	0.508	0.939
300.65	918.19	1271.60	673.55	0.515	0.941
303.15	915.99	1261.76	685.73	0.522	0.943
305.65	913.83	1251.98	698.14	0.529	0.945
308.15	911.69	1242.26	710.77	0.536	0.947
310.65	909.57	1232.60	723.64	0.544	0.950
313.15	907.42	1222.77	737.06	0.551	0.952
315.65	905.27	1213.33	750.35	0.559	0.954
318.15	903.12	1203.93	763.93	0.566	0.956
320.65	900.96	1194.57	777.81	0.574	0.959
323.15	898.80	1185.34	791.87	0.581	0.961
325.65	896.63	1176.19	806.18	0.589	0.963
328.15	894.47	1167.14	820.71	0.597	0.966
330.65	892.30	1157.91	835.87	0.605	0.968
333.15	890.14	1148.80	851.24	0.613	0.970
335.65	887.97	1139.78	866.88	0.621	0.973
338.15	885.80	1130.87	882.75	0.630	0.975

Tabla A4. Índice de refracción, n_D ; refractividad molar, R_m ; y volumen libre, f_m ; de la mezcla eutéctica EAA a presión constante.

T / K	n_D	$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1.503336	42.3369	100.8007
285.65	1.502298	42.3467	101.0742
288.15	1.501251	42.3559	101.3498
290.65	1.500185	42.3638	101.6282
293.15	1.499104	42.3707	101.9088
295.65	1.498020	42.3774	102.1911
298.15	1.496938	42.3843	102.4747
300.65	1.495832	42.3896	102.7616
303.15	1.494890	42.4070	103.0382
305.65	1.493850	42.4173	103.3234
308.15	1.492701	42.4197	103.6180
310.65	1.491616	42.4271	103.9100
313.15	1.490562	42.4367	104.2009
315.65	1.489518	42.4472	104.4929
318.15	1.488497	42.4596	104.7849
320.65	1.487405	42.4669	105.0837
323.15	1.486495	42.4879	105.3708
325.65	1.485531	42.5050	105.6635
328.15	1.484617	42.5261	105.9545
330.65	1.483640	42.5428	106.2519
333.15	1.482826	42.5720	106.5390
335.65	1.482098	42.6084	106.8223
338.15	1.481325	42.6415	107.1103

Tabla A5. Índice de refracción, n_D ; refractividad molar, R_m ; y volumen libre, f_m ; de la mezcla eutéctica GAA a presión constante.

T / K	n_D	$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1.510584	44.2544	103.5705
285.65	1.509571	44.2641	103.8412
288.15	1.508541	44.2727	104.1144
290.65	1.507506	44.2811	104.3895
293.15	1.506482	44.2904	104.6652
295.65	1.505447	44.2988	104.9429
298.15	1.504410	44.3073	105.2224
300.65	1.503379	44.3164	105.5028
303.15	1.502328	44.3239	105.7860
305.65	1.501277	44.3317	106.0709
308.15	1.500219	44.3389	106.3577
310.65	1.499154	44.3459	106.6468
313.15	1.498086	44.3528	106.9377
315.65	1.497046	44.3620	107.2282
318.15	1.495960	44.3678	107.5239
320.65	1.494908	44.3764	107.8188
323.15	1.493836	44.3835	108.1168
325.65	1.492766	44.3910	108.4162
328.15	1.491701	44.3992	108.7176
330.65	1.490624	44.4066	109.0215
333.15	1.489563	44.4156	109.3265
335.65	1.488481	44.4294	109.6502
338.15	1.487319	44.4422	109.9947

Tabla A6. Índice de refracción, n_D ; refractividad molar, R_m ; y volumen libre, f_m ; del EU a presión constante.

T / K	n_D	$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$f_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	1.462315	45.4609	119.8059
285.65	1.461181	45.4701	120.1801
288.15	1.460022	45.4771	120.5582
290.65	1.458888	45.4862	120.9359
293.15	1.457727	45.4928	121.3176
295.65	1.456571	45.4998	121.7007
298.15	1.455425	45.5082	122.0865
300.65	1.454276	45.5170	122.4765
303.15	1.453126	45.5262	122.8697
305.65	1.451967	45.5332	123.2617
308.15	1.450818	45.5393	123.6506
310.65	1.449666	45.5449	124.0409
313.15	1.448513	45.5511	124.4350
315.65	1.447349	45.5567	124.8335
318.15	1.446197	45.5634	125.2334
320.65	1.445036	45.5695	125.6365
323.15	1.443897	45.5776	126.0401
325.65	1.442732	45.5835	126.4484
328.15	1.441590	45.5913	126.8562
330.65	1.440439	45.5985	127.2678
333.15	1.439294	45.6062	127.6809
335.65	1.438148	45.6138	128.0964
338.15	1.437004	45.6217	128.5143

Tabla A7. Viscosidad cinemática, ν ; viscosidad dinámica, η ; y energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$; de la mezcla eutéctica EAA a presión constante.

T / K	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
278.15	14.3361	14.701	29.34
280.65	12.8575	13.159	28.74
283.15	11.5638	11.812	28.16
285.65	10.4438	10.647	27.61
288.15	9.4815	9.646	27.08
290.65	8.6294	8.762	26.58
293.15	7.8490	7.954	26.10
295.65	7.1952	7.277	25.64
298.15	6.6151	6.677	25.20
300.65	6.0976	6.142	24.78
303.15	5.6346	5.664	24.38
305.65	5.2230	5.240	23.99
308.15	4.8522	4.858	23.61
310.65	4.5206	4.517	23.26
313.15	4.2257	4.213	22.91
315.65	3.9523	3.933	22.58
318.15	3.6994	3.673	22.26
320.65	3.4709	3.439	21.95
323.15	3.2525	3.216	21.65
325.65	3.0689	3.028	21.37
328.15	2.8883	2.844	21.09
330.65	2.7363	2.689	20.82
333.15	2.5957	2.545	20.56
335.65	2.4681	2.415	20.32
338.15	2.3411	2.286	20.07

Tabla A8. Viscosidad cinemática, ν ; viscosidad dinámica, η ; y energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$; de la mezcla eutéctica GAA a presión constante.

T / K	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
278.15	21.7640	21.607	32.93
280.65	19.2661	19.091	32.26
283.15	17.1118	16.924	31.63
285.65	15.2692	15.073	31.03
288.15	13.6617	13.461	30.45
290.65	12.2860	12.082	29.90
293.15	11.0531	10.849	29.37
295.65	10.0185	9.815	28.87
298.15	9.1068	8.904	28.38
300.65	8.3058	8.106	27.92
303.15	7.6070	7.409	27.47
305.65	6.9782	6.784	27.04
308.15	6.4030	6.212	26.63
310.65	5.9039	5.717	26.24
313.15	5.4423	5.259	25.86
315.65	5.0475	4.868	25.49
318.15	4.7008	4.525	25.14
320.65	4.3776	4.205	24.80
323.15	4.0832	3.915	24.47
325.65	3.8153	3.651	24.15
328.15	3.5755	3.414	23.84
330.65	3.3643	3.206	23.55
333.15	3.1692	3.014	23.26
335.65	2.9810	2.829	22.98
338.15	2.8245	2.674	22.72

Tabla A9. Viscosidad cinemática, ν ; viscosidad dinámica, η ; y energía de activación de flujo viscoso, $E_{a,\eta}$; del EU a presión constante.

T / K	$\nu / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	$E_{a,\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
278.15	4.5157	4.234	18.09
280.65	4.2296	3.957	17.88
283.15	3.9660	3.702	17.68
285.65	3.7250	3.469	17.49
288.15	3.5054	3.257	17.30
290.65	3.2989	3.058	17.12
293.15	3.1181	2.883	16.94
295.65	2.9485	2.720	16.77
298.15	2.7928	2.570	16.61
300.65	2.6413	2.425	16.45
303.15	2.5035	2.293	16.29
305.65	2.3795	2.174	16.14
308.15	2.2667	2.067	16.00
310.65	2.1619	1.966	15.85
313.15	2.0649	1.874	15.72
315.65	1.9750	1.788	15.58
318.15	1.8908	1.708	15.45
320.65	1.8124	1.633	15.33
323.15	1.7388	1.563	15.20
325.65	1.6699	1.497	15.09
328.15	1.6060	1.437	14.97
330.65	1.5451	1.379	14.86
333.15	1.4873	1.324	14.75
335.65	1.4340	1.273	14.64
338.15	1.3843	1.226	14.53