



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMAOFÍSICAS EN SISTEMAS RELINA+AGUA+D-GLUCOSA

Trabajo fin de grado (TFG)
GRADO EN QUÍMICA

Depto. Química Física
Universidad de Zaragoza
Curso 2015/2016

Raquel Díaz Ruiz

Director: Dr. Héctor Artigas Lafaja

ABSTRACT

The thermophysical study carried out has been based on D-glucose as a solute and reline+ milliQ water as a co-solvent. Reline is a NADES solvent formed by choline chloride and urea. The thermophysical properties of density (ρ) and speed of sound, u , were measured with Anton Paar DSA-5000. Additionally, flow times were measured in order to calculate cinematic viscosity using the Ubbelohde Schott Geräte, capilar viscometer. Measurements were taken at 6 different temperatures (293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 K) at atmospheric pressure with different concentrations solvent/reline and D-glucose. From the obtained results further calculations were made in order to determine: apparent molar volume $V_{2,\phi}$, isentropic apparent molar compressibility, K_2 and reduced dynamic viscosity. This non-ionic system is not capable of dissolving at all concentrations, so the study of its behavior can be approximate a IL and allows to evaluate the interactions between solvent, co-solvent and D-glucose. $V_{2,\phi}$ and $K_{2,\phi}$ indicate the existing interactions between solute and solvent or solute and solute and their reactions to different conditions. η_r provides the order in the disorder created by the solute in the solvent structure. Both the experimental parameters and those calculated are shown to demonstrate the patterns of behavior. Results are compared with Hepler's constant to evaluate the nature of the solute. Lastly, the way by which a system of taste can be changed and the impact of this in the food industry is discussed.

RESUMEN

El estudio termofísico llevado a cabo, ha sido realizado sobre un sistema formado por D-glucosa como soluto y un codisolvente de relina más agua milli-Q. La relina es un disolvente NADES formado por cloruro de colina y urea. Se han medido las propiedades termofísicas de densidad (ρ) y velocidad de propagación del sonido (u) con un Anton Paar DSA-5000 y además se han medido tiempos de flujo con los que se determinarán las viscosidades cinemáticas (ν) usando un viscosímetro capilar Ubbelohde Schott Geräte. Las medidas se realizan a 6 temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 K) y a presión atmosférica con concentraciones diferentes de codisolvente/relina y D-glucosa. A partir de los datos obtenidos experimentalmente se calculan otras propiedades como son: volumen molar aparente, $V_{2,\phi}$; compresión isoentrópica molar parcial aparente, $K_{2,\phi}$ y viscosidad dinámica reducida, η_r . El sistema estudiado, no electrolítico; no es soluble a todas las proporciones, por lo que explorando su comportamiento a dilución infinita se puede estimar como interaccionan el disolvente, el codisolvente y la D-glucosa. $V_{2,\phi}$ y $K_{2,\phi}$ indican las interacciones existentes entre soluto-disolvente o soluto-soluto y la tendencia que siguen a distintas condiciones de medida. η_r da idea del orden y desorden introducido por el soluto en la estructura del disolvente. Tanto los parámetros experimentales como los calculados se representan para mostrar la tendencia seguida. Se comparan los resultados con la constante de Hepler para ver la naturaleza del soluto si es rompedor o hacedor de estructura. Por último, a la vista de los resultados se comenta cómo puede verse modificado el sabor de un sistema, cuestión de interés para la industria alimentaria.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	3
◆ Dispositivos experimentales.....	3
→ Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido	
→ Viscosímetro capilar	
→ Balanza analítica	
◆ Productos utilizados.....	6
◆ Tratamiento de las muestras.....	7
3. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES.....	8
◆ Volumen molar aparente.....	8
◆ Compresión isoentrópica molar aparente.....	9
◆ Viscosidades dinámicas reducidas.....	9
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	9
◆ Interpretación de los resultados.....	19
5. CONCLUSIONES.....	22
6. BIBLIOGRAFÍA.....	22

ANEXOS

1. INTRODUCCIÓN

Muchos de los procesos relacionados con los sistemas biológicos incluyen disoluciones, generalmente poco concentradas, donde el agua actúa como disolvente. Investigar el comportamiento de estas mezclas permitirá comprender mejor dichos procesos. Para poder tener una idea más o menos clara de cómo se llevan a cabo estos procesos y por qué se comportan de cierta manera, necesitaremos conocer las características del soluto que determinarán el tipo de interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto que serán, a su vez, las responsables de los cambios producidos sobre la estructura del disolvente.

Principalmente en sistemas acuosos, lo primero que debemos conocer es el proceso de “hidratación”. Este proceso comienza con la creación de una cavidad cuyo tamaño permita la colocación de la molécula de soluto, lo que conlleva el debilitamiento de las fuerzas intermoleculares en el disolvente. En este caso, se romperán los puentes de hidrógeno existentes entre las moléculas de agua. La magnitud de las interacciones que se establecen posteriormente en la mezcla dependerá, básicamente, del carácter hidrofóbico o hidrofílico del soluto¹.

Así, si el soluto es apolar, tendrá lugar un proceso de hidratación hidrofóbica acompañado, generalmente, por un aumento de organización estructural del disolvente. Cuando el soluto es polar, se produce su hidratación hidrofílica con la formación de puentes de hidrógeno con el agua. Sin embargo, si presenta también parte apolar, el comportamiento de la disolución responderá al balance neto entre las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas.

Todo este conocimiento sobre el fenómeno de la “hidratación” y cómo se comportan ciertos componentes con el agua como disolvente, nos puede dar una idea, si lo mezclamos con el tema de la alimentación, de cómo será el sabor. El primer paso en el mecanismo del sabor es el transporte del compuesto a los sitios receptores², lo cual es más o menos efectivo en función de si su hidratación es más o menos fuerte. Por eso, si el soluto es una sustancia saporífera, la información sobre el proceso de hidratación nos permitirá establecer la calidad e intensidad de su aroma³. Además, el agua en el entorno del soluto se ve afectada por la presencia de otros compuestos⁴ que, dependiendo de su naturaleza pueden aumentar la organización estructural del medio (*structure-making*) o disminuirla (*structure-breaking*)⁵.

Para poder desarrollar un estudio sobre los sistemas acuosos indispensables en procesos biológicos, qué mejor que estudiar los azúcares; esos glúcidos con sabor dulce; que constituyen la fuente de energía más importante del organismo y resultan imprescindibles para una alimentación variada y equilibrada. La D-glucosa (azúcar simple); que interviene en una multitud de procesos vitales, es el monosacárido más abundante en la naturaleza. Se trata de un producto de la fotosíntesis, constituyente

de polímeros estructurales (almidón, glucógeno, celulosa, ...) y fuente de energía en las células. Además, es muy usado en la industria: por ej., el ácido D-glucónico utilizado en biotecnología y varios disolventes ecológicos (lactatos y furanos) se obtienen a partir de reacciones de oxidación o isomerización de la glucosa. Sin embargo, la aplicación más extendida se localiza en la industria alimentaria donde se usa como edulcorante⁶. La calidad de su sabor es estable a lo largo del tiempo (no sufre hidrólisis), aunque su intensidad depende del medio en el que se encuentre: la presencia de otros compuestos puede causar efectos sinérgicos al modificar el proceso de hidratación⁷.

Como se ha mencionado antes, el agua nunca va sola, normalmente se encuentra en presencia de otros compuestos. En este estudio el agua formará un codisolvente con la relina, un “Disolvente Eutéctico Profundo” o DES (*Deep Eutectic Solvent*). El DES es una mezcla de composición fija de dos o más sustancias sólidas a temperatura ambiente; normalmente ácidos de Lewis y Brønsted además de bases que contienen variedad de especies catiónicas y aniónicas, y que suelen ser iones no simétricos con bajos valores de energías de red y bajos puntos de fusión¹⁶. Los DES se clasifican en diferentes tipos dependiendo del agente acomplejante al que se hayan unido. Cuando las sustancias que lo forman son metabolitos, se habla de “Disolvente Eutéctico Profundo Natural” o NADES. Las propiedades fisicoquímicas del compuesto final son diferentes a las de las sustancias que lo forman. Durante el proceso de mezcla se produce un descenso pronunciado de la temperatura de transición sólido-líquido debido a la asociación de los componentes (generalmente mediante puentes de hidrógeno) donde se provoca la deslocalización de la carga¹¹. En los NADES, el aceptor de enlaces de hidrógeno más común es un compuesto presente en muchos procesos metabólicos perteneciente a la familia de la Vitamina B: el cloruro de (2-hidroxietil)trimetilamonio o cloruro de colina, ChCl. Diferentes NADES se forman al combinarse ChCl con distintos donores de enlaces de hidrógeno tales como la urea, azúcares, aminoácidos, ... El estudio de estos compuestos es muy reciente y su composición los hace especialmente interesantes porque consiguen disolver gran cantidad de metales de transición incluso cloruros y óxidos y también porque son disolventes ecológicos, ya que poseen poco impacto ambiental; en diferentes aplicaciones: biocatálisis, vehículo de transmisión de fármacos, purificación molecular, producción de nuevos materiales, electroquímica, etc^{8,9}

Aunque en este estudio se usa como disolvente una mezcla de disolventes (agua + codisolvente), el NADES se encuentra muy diluido, dado que la proporción relina /agua es muy pequeña. En el límite de las concentraciones bajas resulta necesario considerar las disoluciones infinitamente diluidas, IDS, donde las interacciones soluto-soluto son despreciables. De esta forma se pueden caracterizar las interacciones presentes en la mezcla a nivel molecular. Para ello, se ha venido utilizando tradicionalmente la determinación experimental de la densidad y el posterior cálculo del volumen molar parcial a dilución infinita, V_2^∞ ¹⁵. Sin embargo, en los estudios de este tipo es conveniente incluir el análisis simultáneo de varias propiedades relacionadas con la estructura de la disolución tales como:

índices de refracción, coeficientes de difusión, compresibilidades isoentrópicas, viscosidades, ...¹⁶ Hay que tener en cuenta que cada una de estas propiedades presenta una sensibilidad diferente a las distintas condiciones de medida.

En el Trabajo Fin de Grado que se presenta, se han estudiado disoluciones acuosas diluidas de D-glucosa en presencia de un codisolvente, un NADES formado a partir de cloruro de colina y urea en proporción molar 1:2 y cuyo nombre comercial es “Reline” o relina; que junto con agua milli-Q forma nuestro disolvente. Con este tipo de sistema se pueden observar distintos tipos de interacciones, que como se ha introducido previamente, actuarán de manera diferente en el proceso de hidratación y afectarán al comportamiento de las propiedades que se determinan experimentalmente. Las interacciones que se van a poder observar son:

1. Hidrofílicas (OH de la glucosa) – iónicas (iones provenientes de la relina)
2. Hidrofílicas (OH de la glucosa) – Hidrofílicas (OH de la relina)
3. Hidrofílicas (OH de la glucosa) – Hidrofóbicas (parte no polar de la relina)
4. Hidrofóbicas (parte no polar de la glucosa) – Hidrofóbicas (parte no polar de la relina)

En este estudio se han determinado experimentalmente densidades, velocidades de propagación del sonido y viscosidades a presión atmosférica y en un rango de temperaturas desde 293.15 a 318.15 K. A partir de estos valores, se han calculado diferentes propiedades que han permitido evaluar las interacciones que presenta el soluto con el disolvente y cómo afecta el codisolvente a la capacidad edulcorante de la glucosa.

2.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Dispositivos experimentales

En este capítulo se van a describir brevemente los dispositivos experimentales empleados.

2.1.1. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido.

El equipo utilizado para la medición de la densidad a presión atmosférica y la velocidad de propagación del sonido de forma simultánea fue un Anton Paar DSA-5000. Las medidas de densidad se basan en la determinación electrónica del periodo de oscilación de un tubo en forma de U, al introducir en él la muestra.

Este equipo corrige de forma automática la influencia de la viscosidad de la muestra en la determinación de la densidad.



Figura 1: Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido Anton Paar DSA-5000.

Por otro lado, la obtención de la velocidad de propagación del sonido también se basa en la determinación del periodo de oscilación de los pulsos ultrasónicos en la cavidad de medida.

La termostatación de las celdas de medida se lleva a cabo mediante dispositivos Peltier, con una imprecisión de $\pm 0,001$ K.

Las incertidumbres de las medidas son:

- Densidad: $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ g·cm⁻³.
- Velocidad de propagación del sonido: $\pm 0,1$ m·s⁻¹.

El calibrado del equipo se realiza a la temperatura de 293,15 K y utilizando agua milli-Q.

El líquido del que se quieren medir las propiedades antes citadas se introduce en el equipo mediante una jeringuilla, vigilando que no haya burbujas presentes dentro de esta ya que su presencia podría inducir errores en la medida. La medida se realiza en equilibrio térmico a cada temperatura seleccionada.

La limpieza del equipo se realiza con acetona. Esta se elimina posteriormente haciendo bombear aire con una bomba que posee el propio equipo durante unos 10 minutos.

2.1.2. Viscosímetro capilar.

La viscosidad cinemática (ν) de la muestra se determina con un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde conectado a una unidad automática AVS-440 de Schott Geräte.

La viscosidad cinemática se obtiene a partir de las medidas de tiempo haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\nu = k \cdot (t - \Delta_{HC}) = k \cdot \left(t - \frac{E}{k \cdot t^2} \right) \quad (1)$$

donde k es la constante del viscosímetro, la cual nos la proporciona el propio fabricante o puede ser determinada por calibración, E es otra constante que depende del tipo de viscosímetro. En este estudio se utilizó un viscosímetro con $k = 0,009483$ mm²·s⁻².

Δ_{HC} es la denominada corrección de Hagenbach cuyo significado físico está relacionado con las pérdidas de energía cinética en el proceso de flujo.



Figura 2: Viscosímetro capilar
Ubbelohde Schott Geräte.

La incertidumbre en la determinación de los tiempos de flujo es $\pm 0,01$ s.

El viscosímetro consiste en un tubo en forma de U con tres ramas de diferentes tamaños. Por una de ellas se introduce la muestra, la cual asciende por la segunda rama para posteriormente descender por gravedad por un capilar que posee dos marcas definidas. La tercera rama sirve como elemento de seguridad.

El viscosímetro se encaja en un soporte metálico, el cual se introduce el baño termostático Haake D8, que mantiene la temperatura de la muestra constante en $\pm 0,01$ K.

La limpieza del viscosímetro se realiza con acetona de alta pureza después de cada uso. Periódicamente también se realizan limpiezas con mezcla crómica para eliminar cualquier tipo de residuo que pueda quedarse en él.

Por último, señalar que a partir de la viscosidad cinemática y de la densidad se calcula la viscosidad absoluta, $\eta = \nu \rho$.

2.1.3. Balanza analítica.

Una balanza analítica es una clase de balanza diseñada para medir cantidades pequeñas de masa en el rango del sub-miligramo. En una balanza analítica hay que tener cuidado con ciertos factores que pueden estropear la medida, ya que esta debe ser lo más precisa posible para la buena reproducibilidad de los datos.

La muestra o lo pesado se debe encontrar encerrado por puertas de cristal que protegen de las posibles corrientes de aire que podrían contaminar y además hacer que el valor fluctúe por tanto no se conseguirían resultados representativos¹³.

Su funcionamiento es el siguiente:

1. El objeto a ser pesado se coloca en el platillo de pesaje y este ejerce una presión que está distribuida de forma aleatoria sobre la superficie del platillo. De allí mediante un mecanismo de transferencia (palancas, apoyos, guías) se concentra la carga del peso en una fuerza simple que puede ser medida. la integral de la presión sobre el área permite calcular la fuerza.

$$\int P \delta a \quad (2)$$

2. Un transductor de medida, celda de carga, produce una señal de salida proporcional a la fuerza de la carga, en forma de cambios en el voltaje o frecuencia.
3. Por último, un circuito digital presenta el resultado del pesaje.¹⁴

Las balanzas usadas fueron de dos tipos *Kern PLS-360-3* que se usó para preparar las diferentes concentraciones de relina, se trata de una balanza de precisión de 0.001 g y *Sartorius CP-225-D* que se utilizó para preparar a partir de las disoluciones del codisolvente de relina, las diferentes muestras con distinta cantidad de soluto; se trata de una balanza más precisa del nivel de 0.00001 g.

2.2. Productos utilizados.

Se ha realizado la caracterización termofísica de un sistema compuesto por un codisolvente (mezcla de relina y agua milli-Q) al que se añade D-glucosa, que es el soluto de esta mezcla. Como ya se ha dicho, la relina es, en sí mismo un codisolvente (NADES) formado por urea y cloruro de colina en un porcentaje en masa de 46,627% y 53,373% respectivamente; y ha sido proporcionado por la casa comercial SCIONIX, con una pureza del 99%.

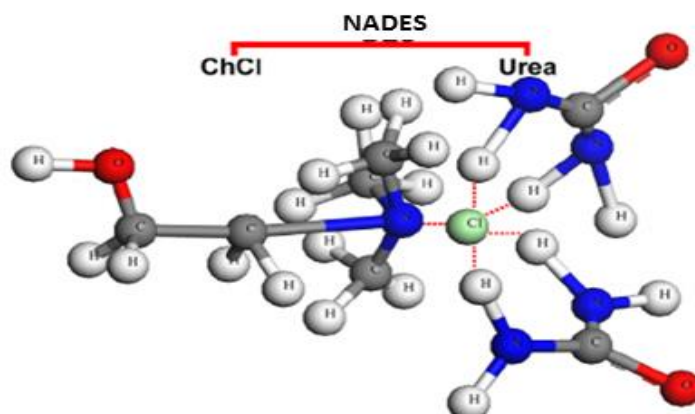


Figura 3: Molécula de relina

El otro componente del codisolvente es el agua milli-Q, se trata de una marca creada por “Millipore Corporation” para describir agua ultrapura de Tipo 1, que ha sido definido por diferentes autores por la normativa de calidad ISO 3696. El proceso de purificación conlleva varias etapas de filtración y de desionización para conseguir una pureza en términos de resistividad de 18.2 MΩ·cm a 25 °C.¹² EL agua utilizada para la preparación de las diferentes muestras, era suministrada diariamente para mantener así sus propiedades de pureza.



Figura 4: Sistema de filtros de agua milli-Q.

D-glucosa el soluto, es un monosacárido con una fórmula molecular de $C_6H_{12}O_6$. Se trata de un azúcar muy abundante en la naturaleza, es la principal fuente de energía del organismo y sin ella las funciones biológicas no podrían llevarse a cabo. Ha sido suministrada por la casa comercial SIGMA, con una pureza del 99,5% (verificada con cromatografía gas “G.C.”).

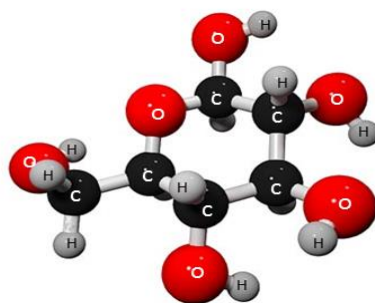


Figura 5: Molécula D-glucosa

2.3. Tratamiento de las muestras

Para las medidas termofísicas y de transporte planteadas, se han preparado diversos sistemas que consisten en diferentes concentraciones tanto de codisolvente como de soluto. Sobre cada sistema independiente se modificaban las condiciones de temperatura; el rango va de 293,15-318,15 kelvin (K) con intervalos de 5 K; por tanto, un total de seis temperaturas diferentes, con las que se realizan las medidas de este estudio, siempre a presión atmosférica.

Ahora se va a profundizar en cómo se realiza la preparación de las muestras.

Primero se tiene que preparar el codisolvente de relina con agua milli-Q; para prepararlo se comienza pesando la relina necesaria (cuya cantidad hay que calcular previamente) y después se añaden 200 mL de agua milli-Q. Estas masas se miden con la balanza *Kern PLS-360-3*. De esta forma se

preparan los 5 codisolventes diferentes que nos han dado unas concentraciones experimentales de: 0,09389; 0,19314; 0,30126; 0,40072; 0,50736 molal (mol soluto (relina)/kg disolvente(agua)).

Por cada molalidad de codisolvente se preparan 7 muestras con diferente concentración de soluto. Para preparar las muestras se usa otra balanza más precisa que la anterior que usábamos, **Sartorius CP 225 D**. Primero se pesa el soluto (D-glucosa) y después le añadimos 20 mL de codisolvente ya preparado. Las concentraciones definitivas están en el rango de 0-0,15 molal con intervalo de 0,025 molal.

Finalmente, para cada muestra preparada se realiza la medida de velocidad de propagación del sonido, densidad y viscosidad en las diferentes condiciones de temperatura.

3. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Experimentalmente se han obtenido los datos de densidad, viscosidad y velocidad de propagación del sonido que se encuentran expuestos en los anexos (Tabla 1A). A partir de estos se calculan los diferentes parámetros.

3.1. Volumen molar aparente $V_{2,\phi}$

Este se calcula a partir de los datos de densidades que se han obtenido experimentalmente con la siguiente ecuación:

$$V_{2,\phi} = \frac{\rho_0 - \rho}{m\rho_0} + \frac{M_{\text{solute}}}{\rho} \quad (3)$$

donde ρ_0 es la densidad del codisolvente (relina + agua milli-Q) en las diferentes concentraciones en las que ha sido preparado; ρ es la densidad correspondiente a la disolución, es decir, una vez añadido el soluto (D-glucosa). Por último m corresponde a la molalidad del soluto y M_{solute} a su masa molar.

3.2. Compresión isoentrópica molar aparente, $\kappa_{S,2,\phi}$

Este parámetro se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\kappa_{S,2,\Phi} = \frac{\rho_0 \kappa_S - \rho \kappa_{S,0}}{m \rho_0 \rho} + \frac{M_{\text{solute}} \kappa_S}{\rho} \quad (4)$$

Los símbolos tienen el significado anteriormente mencionad. Los factores de la ecuación $\kappa_{s,0}$ y κ_s son los coeficientes de compresibilidad isoentrópica del codisolvente y de la disolución respectivamente. Para estos parámetros se han utilizado los valores de la velocidad de propagación del sonido, u , y los de densidad (Tabla 1A, Anexos); mediante la siguiente fórmula:

$$\kappa_S = \frac{1}{u^2 \cdot \rho} \quad (5)$$

3.3. Viscosidades dinámicas reducidas, η_r

Se calculan a partir de la viscosidad cinemática, ν , (obtenida experimentalmente a partir de los tiempos de flujo) cuyos valores se encuentran en los anexos (Tabla 1A) junto con los valores de densidad que también son necesarios para calcular la viscosidad dinámica, η . Se calcula con la siguiente ecuación:

$$\eta = \nu \rho \quad (6)$$

Realmente lo que se determina es la viscosidad dinámica reducida, que se calcula a partir del parámetro anterior de la siguiente forma:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (7)$$

donde η es la viscosidad de la disolución y η_0 se trata de la viscosidad de la relina.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las Figuras 6, 8 y 10 se presentan gráficamente y sin ningún tipo de ajuste las siguientes propiedades experimentales: densidades (ρ), velocidades de propagación del sonido (u) y viscosidades cinemáticas (ν).

A partir de estas propiedades se han calculado el volumen molar aparente de la glucosa ($V_{2,\Phi}$) y la compresión isoentrópica molar aparente ($\kappa_{s,2,\Phi}$). Se han representado ajustándolos de manera lineal, tal y como se explica a continuación:

Para disoluciones diluidas conteniendo solutos no electrolíticos, tanto el volumen molar aparente como la compresión isoentrópica molar aparente se pueden escribir como funciones lineales de la molalidad, m_B :

$$V_{2,\phi} = V_{2,\phi}^{\infty} + S_V \cdot m_B \quad (8)$$

$$K_{2,\phi} = K_{2,\phi}^{\infty} + S_K \cdot m_B \quad (9)$$

donde $V_{2,\phi}^{\infty}$ es el volumen molar parcial a dilución infinita y $K_{2,\phi}^{\infty}$ es la compresión molar parcial a dilución infinita, de la D-glucosa en el disolvente formado por la mezcla relina + agua. $V_{2,\phi}^{\infty}$ y $K_{2,\phi}^{\infty}$ están relacionados con las interacciones soluto-disolvente mientras que los valores de las pendientes de la recta, S_V y S_K , lo están con las interacciones soluto-soluto. La Tabla 1 recoge los parámetros del ajuste de los volúmenes molares y compresiones molares aparentes junto con las correspondientes desviaciones estándar σ , que se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (Y_i^{cal} - Y_i^{exp})^2}{n-p}} \quad (10)$$

donde Y_i^{exp} es la magnitud experimental, Y_i^{cal} la magnitud calculada con la expresión polinómica de ajuste, n es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros experimentales.

Para el caso de la viscosidad dinámica reducida (η_r), en disoluciones diluidas no electrolíticas, puede expresarse como función de la concentración molar de la siguiente manera:

$$\eta_r = 1 + BC \quad (11)$$

donde el coeficiente B , recogido en la Tabla 2, también está relacionado con las interacciones soluto-disolvente siendo una medida del orden o desorden introducido por el soluto en la estructura del disolvente. Además, en la Tabla 2 también aparecen las desviaciones estándares correspondientes que se calculan con la ecuación (10).

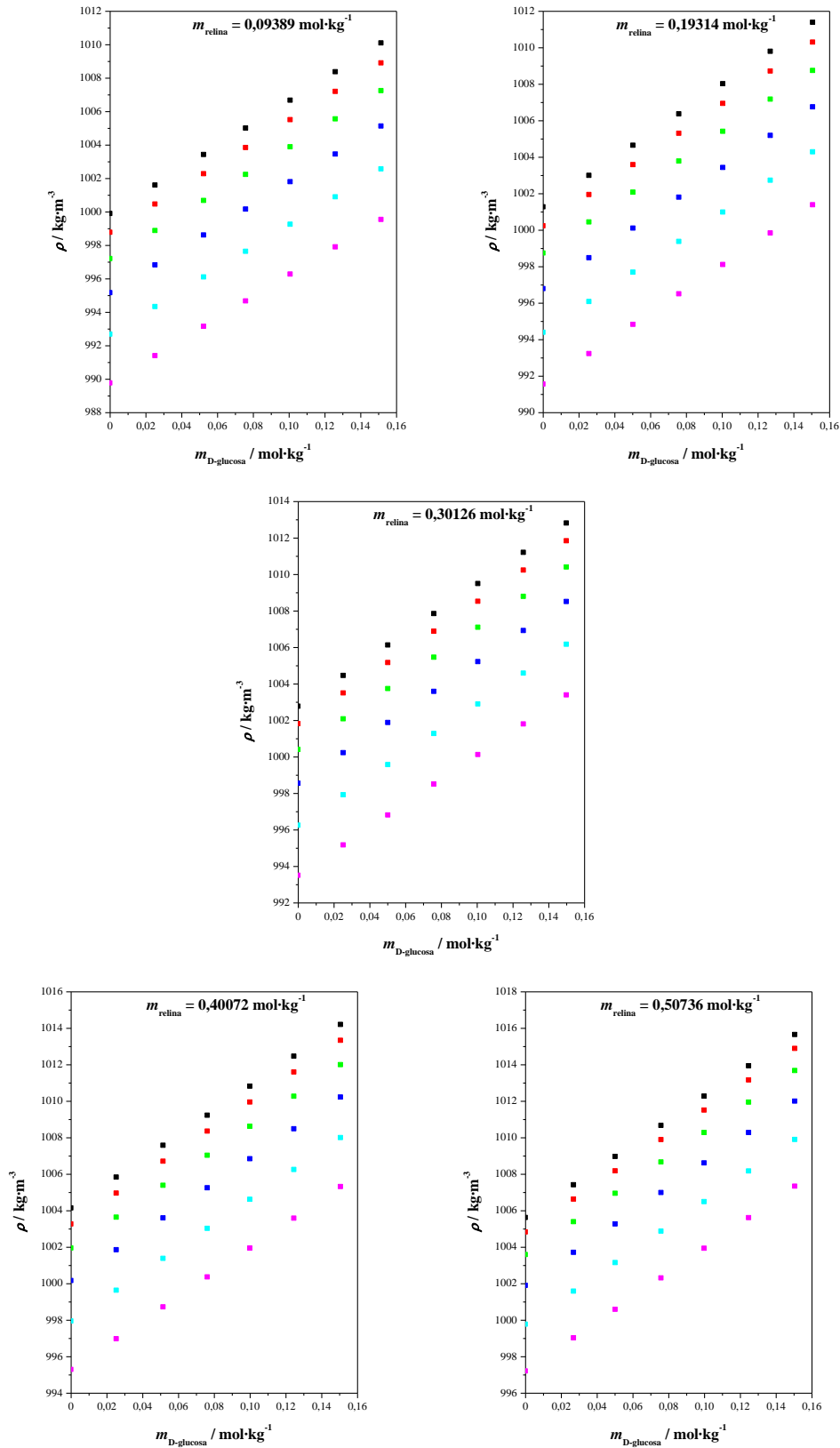


Figura 6: Densidades, ρ , de disoluciones agua-relina-D-glucosa en función de la molalidad de D-glucosa a presión atmosférica y a distintas temperaturas: $T = 293,15 \text{ K}$ (■); $T = 298,15 \text{ K}$ (■); $T = 303,15 \text{ K}$ (■); $T = 308,15 \text{ K}$ (■); $T = 313,15 \text{ K}$ (■); $T = 318,15 \text{ K}$ (■).

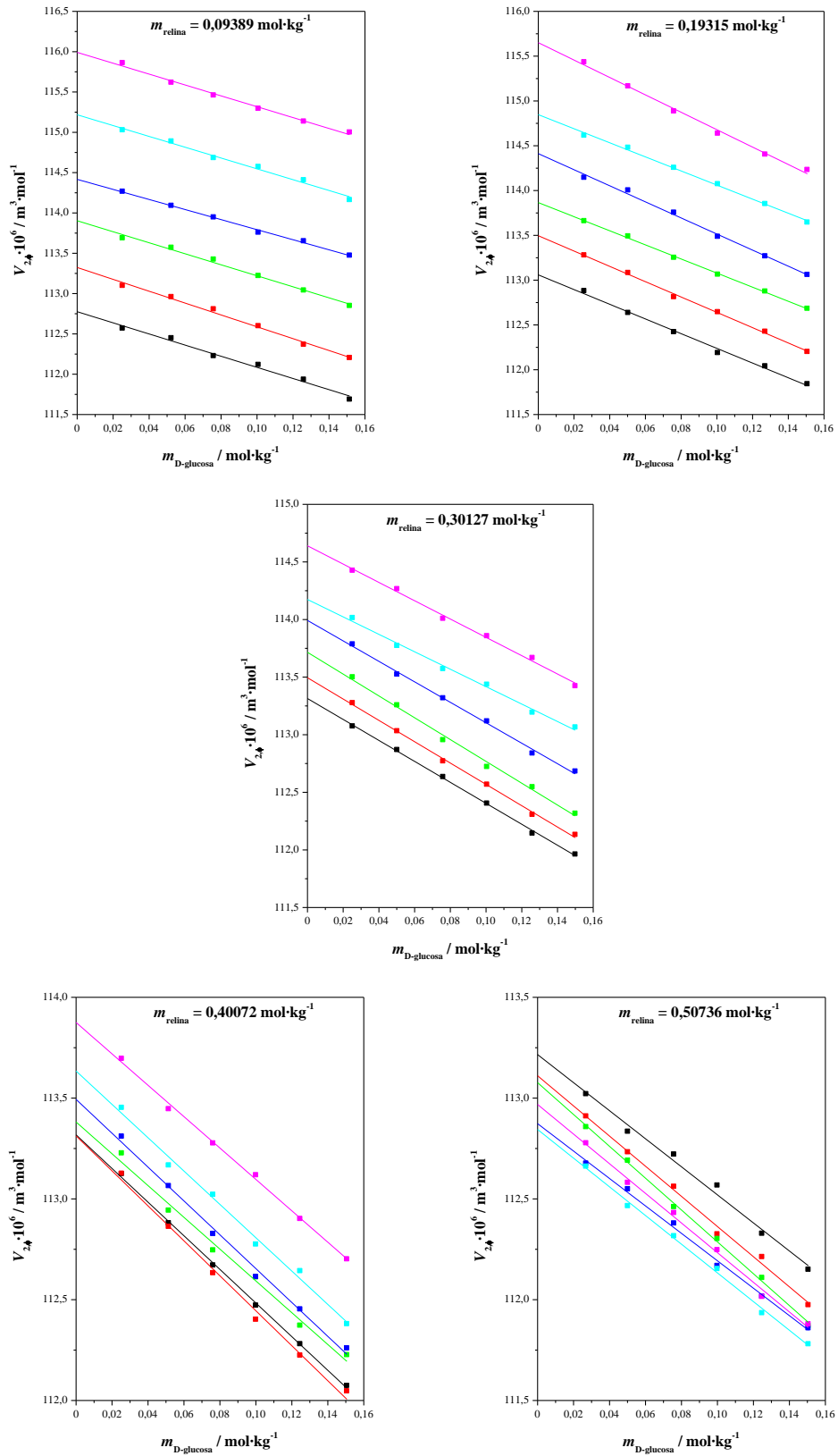


Figura 7: Volúmenes molares aparentes de D-glucosa, $V_{2,\phi}$, en disoluciones acuosas de resina en función de la molalidad de D-glucosa a presión atmosférica y a distintas temperaturas: $T = 293,15 \text{ K}$ (■); $T = 298,15 \text{ K}$ (■); $T = 303,15 \text{ K}$ (■); $T = 308,15 \text{ K}$ (■); $T = 313,15 \text{ K}$ (■); $T = 318,15 \text{ K}$ (■).

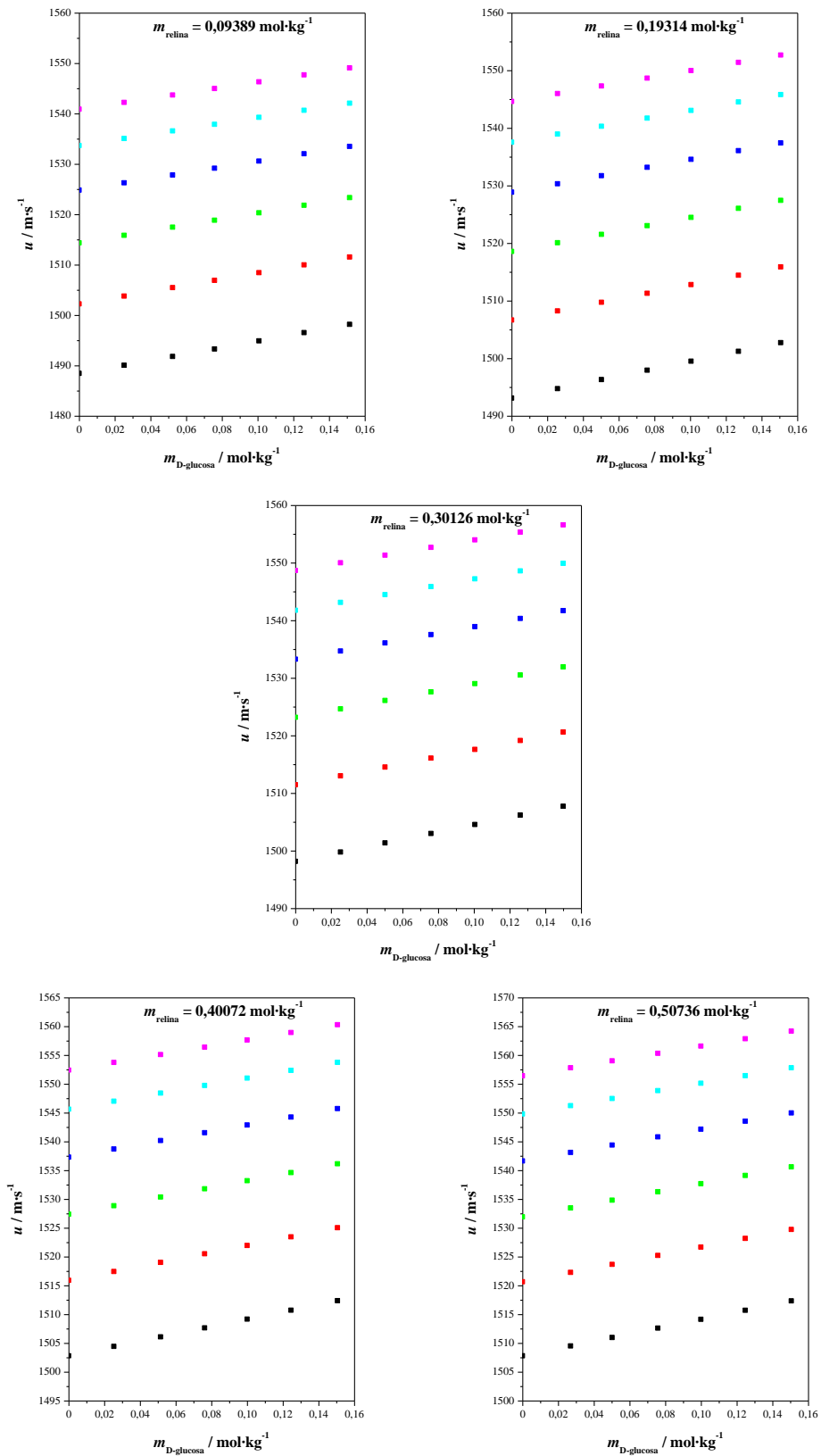


Figura 8: Velocidades del sonido, u , de disoluciones agua-relina-D-glucosa en función de la molalidad de D-glucosa a presión atmosférica y a distintas temperaturas: $T = 293,15 \text{ K}$ (■); $T = 298,15 \text{ K}$ (■); $T = 303,15 \text{ K}$ (■); $T = 308,15 \text{ K}$ (■); $T = 313,15 \text{ K}$ (■); $T = 318,15 \text{ K}$ (■).

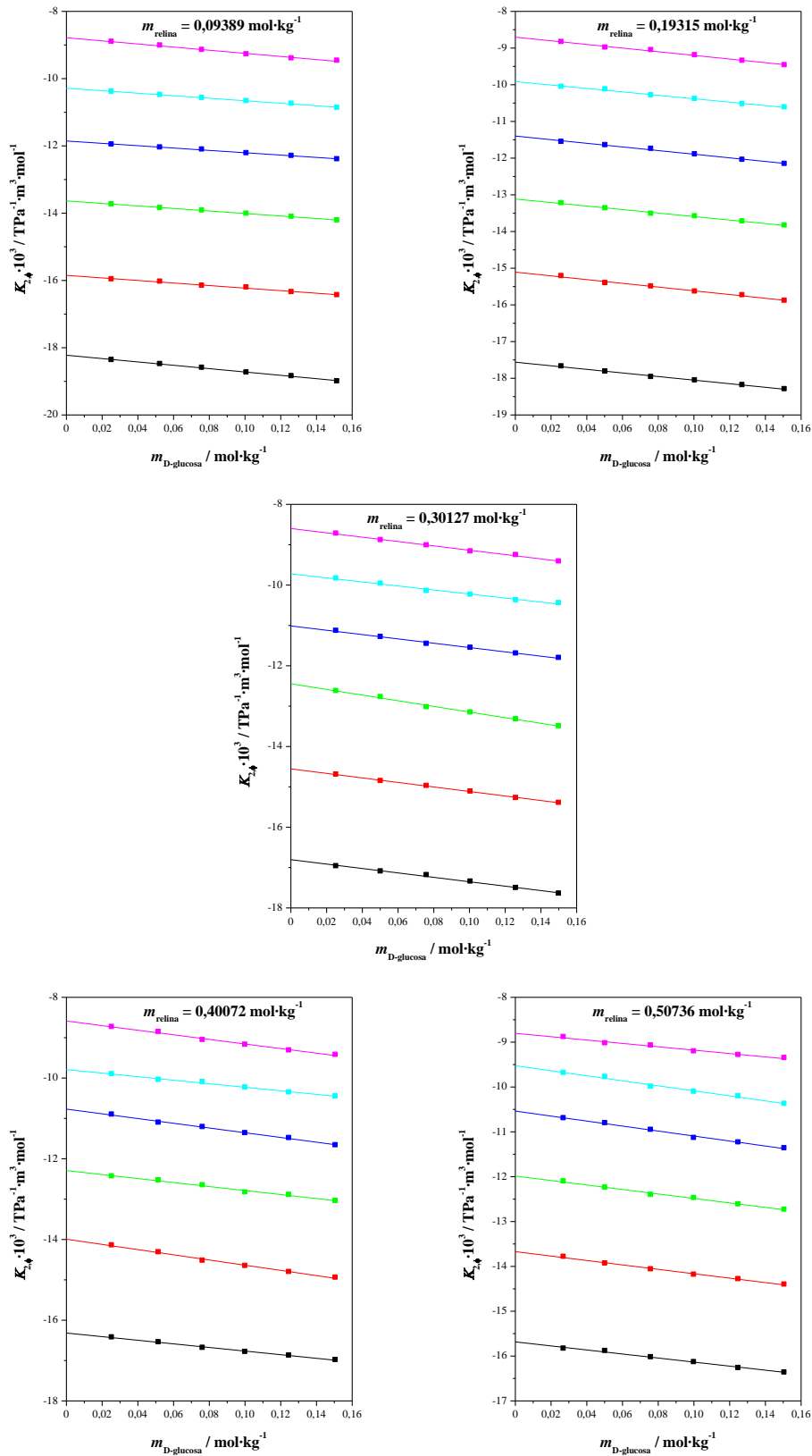


Figura 9: Compresiones isoentrópicas molares aparentes de D-glucosa, $K_{2,\phi}$, en disoluciones acuosas de relina en función de la molalidad de D-glucosa a presión atmosférica y a distintas temperaturas: $T = 293,15$ K (■); $T = 298,15$ K (■); $T = 303,15$ K (■); $T = 308,15$ K (■); $T = 313,15$ K (■); $T = 318,15$ K (■).

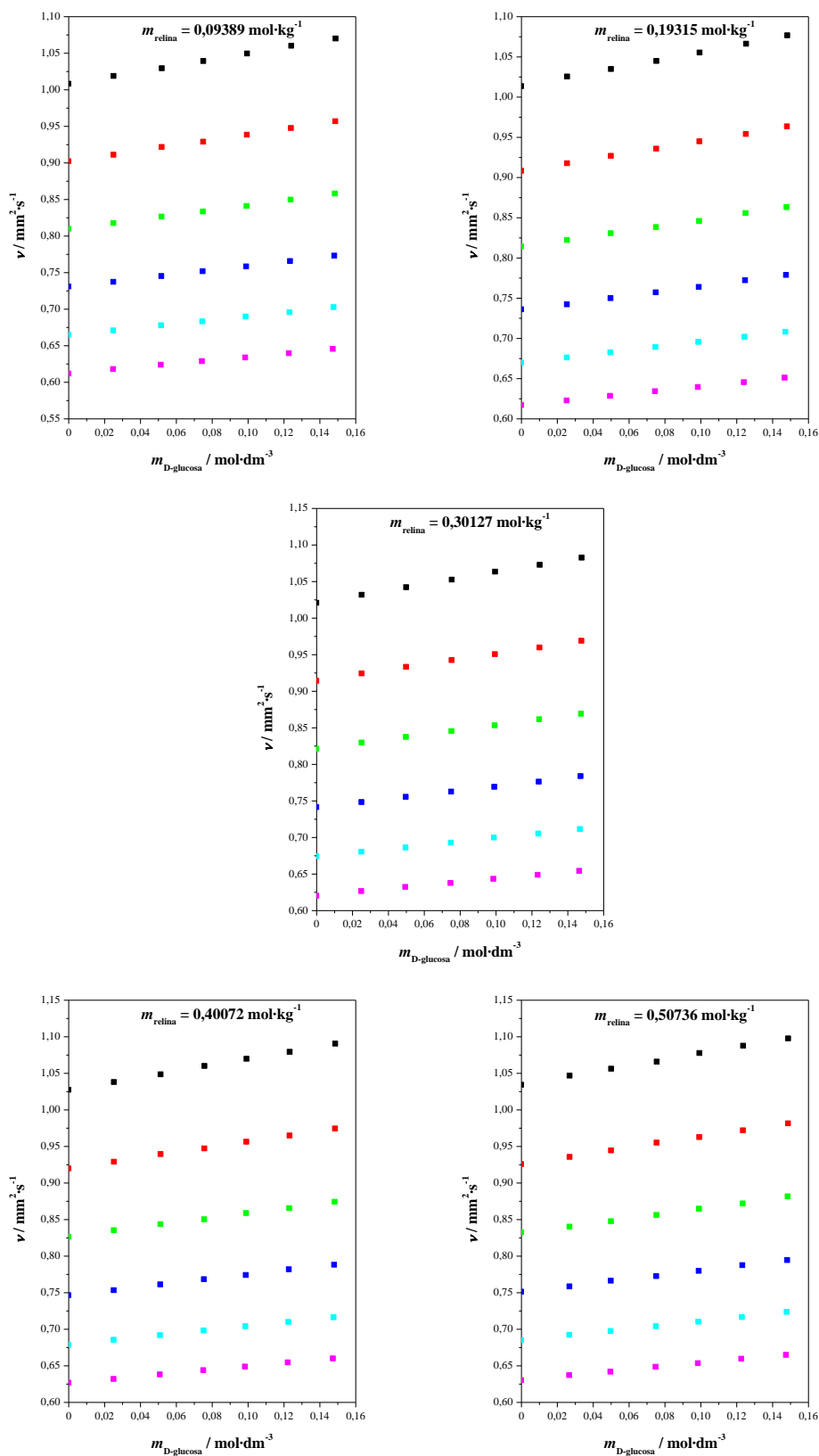


Figura 10: Viscosidades cinemáticas, ν , de disoluciones agua-relina-D-glucosa en función de la concentración molar de D-glucosa a presión atmosférica y a distintas temperaturas: $T = 293,15$ K (■); $T = 298,15$ K (■); $T = 303,15$ K (■); $T = 308,15$ K (■); $T = 313,15$ K (■); $T = 318,15$ K (■).

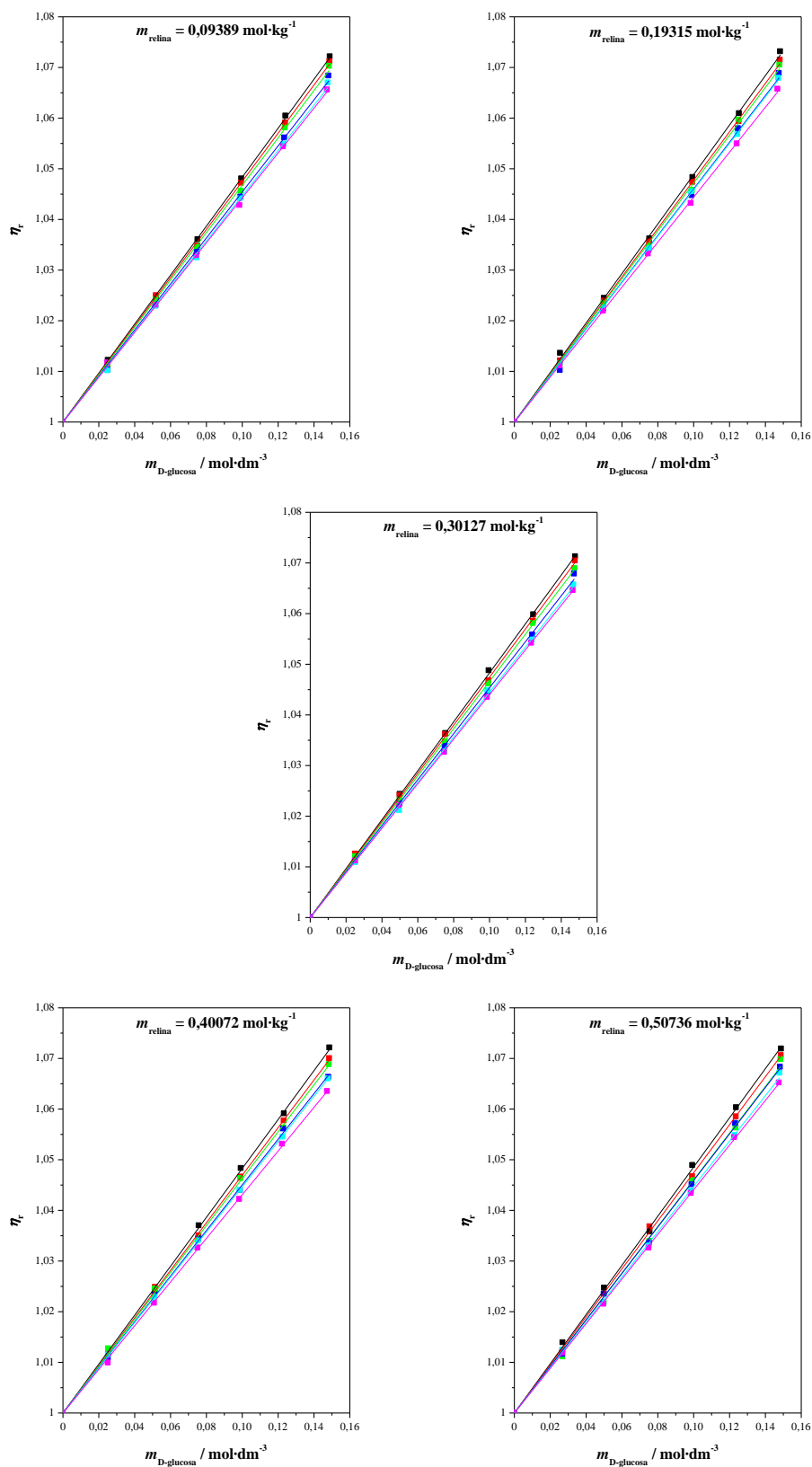


Figura 11: Viscosidades dinámicas reducidas, η_r , de disoluciones agua-relina-D-glucosa en función de la concentración molar de D-glucosa a presión atmosférica y a distintas temperaturas: $T = 293,15$ K (■); $T = 298,15$ K (■); $T = 303,15$ K (■); $T = 308,15$ K (■); $T = 313,15$ K (■); $T = 318,15$ K (■).

Tabla 1. Parámetros del ajuste de los volúmenes molares y compresiones molares aparentes de la D-glucosa junto con las correspondientes desviaciones estándar.

T / K	$m_A /$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$V_{2,\phi}^\infty \cdot 10^6 /$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_V \cdot 10^6 /$ $\text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$	$\sigma(V_{2,\phi}) \cdot 10^6 /$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{2,\phi}^\infty \cdot 10^3 /$ $\text{TPa}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_K \cdot 10^3 /$ $\text{TPa}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$	$\sigma(K_{S,2,\phi}) \cdot 10^3 /$ $\text{TPa}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
293,15	0,09389	112,771	-6,8742	0,042	-18,22	-5,029	0,01
298,15		113,319	-7,3243	0,035	-15,85	-3,793	0,02
303,15		113,899	-6,7950	0,034	-13,64	-3,772	0,01
308,15		114,412	-6,2096	0,020	-11,85	-3,490	0,01
313,15		115,214	-6,6823	0,039	-10,29	-3,730	0,01
318,15		115,987	-6,7127	0,031	-8,78	-4,638	0,02
293,15	0,19314	113,065	-8,2596	0,032	-17,56	-4,888	0,02
298,15		113,502	-8,6084	0,023	-15,11	-5,088	0,03
303,15		113,871	-7,9221	0,015	-13,12	-4,775	0,02
308,15		114,418	-9,0272	0,032	-11,40	-4,946	0,02
313,15		114,853	-7,9153	0,024	-9,92	-4,664	0,02
318,15		115,651	-9,7145	0,036	-8,70	-4,967	0,02
293,15	0,30126	113,320	-9,1396	0,016	-16,80	-5,470	0,03
298,15		113,500	-9,2970	0,023	-14,55	-5,599	0,01
303,15		113,720	-9,5089	0,040	-12,45	-7,006	0,03
308,15		113,997	-8,9178	0,027	-11,01	-5,350	0,02
313,15		114,179	-7,6029	0,034	-9,72	-4,997	0,03
318,15		114,645	-7,9846	0,030	-8,60	-5,380	0,02
293,15	0,40072	113,315	-8,3244	0,016	-16,32	-4,474	0,02
298,15		113,310	-8,6602	0,032	-13,99	-6,441	0,03
303,15		113,379	-7,8708	0,040	-12,29	-4,954	0,03
308,15		113,492	-8,3830	0,031	-10,77	-5,858	0,02
313,15		113,632	-8,2568	0,042	-9,79	-4,392	0,02
318,15		113,873	-7,7671	0,025	-8,59	-5,690	0,03
293,15	0,50736	113,219	-6,9963	0,035	-15,68	-4,507	0,02
298,15		113,114	-7,5197	0,028	-13,67	-4,927	0,02
303,15		113,080	-7,9349	0,017	-11,99	-5,000	0,02
308,15		112,877	-6,8503	0,020	-10,54	-5,565	0,02
313,15		112,848	-7,1585	0,021	-9,53	-5,604	0,03
318,15		112,972	-7,3998	0,026	-8,80	-3,758	0,03

Tabla 2. Parámetros del ajuste de las viscosidades reducidas junto con las correspondientes desviaciones estándar.

T / K	$m_A / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$B / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma(\eta_r)$
293,15	0,09389	0,4834	0,0004
298,15		0,4753	0,0006
303,15		0,4675	0,0006
308,15		0,4543	0,0007
313,15		0,4468	0,0007
318,15		0,4426	0,0006
293,15	0,19314	0,4886	0,0001
298,15		0,4776	0,0003
303,15		0,4718	0,0008
308,15		0,4602	0,0011
313,15		0,4586	0,0004
318,15		0,4439	0,0004
293,15	0,30126	0,4830	0,0004
298,15		0,4746	0,0006
303,15		0,4661	0,0003
308,15		0,4537	0,0007
313,15		0,4448	0,0008
318,15		0,4403	0,0003
293,15	0,40072	0,4828	0,0006
298,15		0,4695	0,0005
303,15		0,4627	0,0008
308,15		0,4504	0,0006
313,15		0,4465	0,0002
318,15		0,4310	0,0005
293,15	0,50736	0,4857	0,0007
298,15		0,4743	0,0006
303,15		0,4604	0,0012
308,15		0,4592	0,0008
313,15		0,4474	0,0007
318,15		0,4408	0,0003

4.1. Interpretación de los resultados.

Comenzaré explicando los valores del volumen molar parcial aparente de la glucosa, $V_{2,\phi}$, que se encuentran en los anexos en la Tabla 1^a. Para observar mejor la tendencia que muestran y así poder extraer conclusiones, se representan en la Figura 7. Como se había mencionado previamente, este parámetro $V_{2,\phi}^{\infty}$ (volumen molar aparente a dilución infinita de la glucosa) nos da idea de las interacciones soluto-disolvente. Se puede apreciar que todos los valores son positivos; lo que indica fuertes interacciones entre soluto y disolvente. Las interacciones parecen aumentar al crecer la temperatura. Esto ocurre a todas las concentraciones de glucosa y relina a las que se ha estudiado. Una posible explicación es que, en disoluciones diluidas, al crecer la temperatura aumentará el movimiento molecular, por tanto, habrá mayor formación de enlaces de hidrógeno entre la glucosa y relina. Esta tendencia va perdiendo importancia conforme aumenta la concentración de relina. Este fenómeno es claramente apreciable en la última gráfica de la Figura 7, a la concentración 0,50736 mol kg⁻¹ de relina, donde se observa que hay menos espacio entre las rectas de la gráfica, lo que indica que hay menos diferencia a la hora del establecimiento de las interacciones con el cambio de temperatura.

Además de tener en cuenta lo anterior para el volumen molar parcial de la glucosa, es importante fijarnos en las pendientes de las representaciones, esto es S_V ; cuyos valores aparecen en la Tabla 1. Como se puede apreciar, son negativas, indicativo de que las interacciones soluto-soluto son débiles¹⁰. Estos valores negativos los podemos interpretar como la consecuencia de un cambio de volumen negativo (contracción), debido al solapamiento de las esferas de hidratación de la D-glucosa y la relina. En este caso no llegan a apreciarse tendencias claras con la temperatura o con la concentración; lo cual indica que estas interacciones están guiadas por factores distintos a los anteriores. Este comportamiento es similar al observado en disoluciones diluidas de D-glucosa con líquidos iónicos¹⁷ y es opuesto al encontrado cuando el codisolvente es urea¹⁸.

La siguiente gráfica a destacar es la Figura 9, donde aparecen representados los valores de las compresiones isoentrópicas molares aparentes de la glucosa a dilución infinita, $K_{2,\phi}^{\infty}$, cuyos valores numéricos se encuentran en el anexo (Tabla 1A). Se trata de valores negativos cuyo valor absoluto va aumentando cuando se incrementa la concentración de glucosa y, por el contrario, disminuye al aumentar tanto la temperatura como la concentración de relina. De aquí se puede deducir, que las moléculas de agua alrededor de la glucosa son menos compresibles que las moléculas de agua en el seno de la disolución. El valor más negativo de la compresión isoentrópica molar aparente a dilución infinita se encuentra para la mezcla más diluida (para la concentración aproximadamente 0,025 m de D-glucosa) y a menor temperatura. Estas condiciones se pueden identificar como aquellas cuyas interacciones soluto-disolvente serán más fuertes, por ello la compresión isoentrópica aparente tendrá el valor más negativo. La reducción de los valores de $K_{2,\phi}^{\infty}$ que se observa cuando se aumenta m_{relina} o la

temperatura; indica que estos incrementos inducen la deshidratación de la D-glucosa. En otras palabras, se liberan moléculas de agua del entorno de la D-glucosa haciendo más compresibles las moléculas de agua que quedan alrededor de ella.

En 1969, Hepler¹⁹ estableció una relación entre el comportamiento del volumen molar parcial a dilución infinita de un soluto en una disolución con la temperatura y la capacidad del soluto para facilitar la estructura del disolvente o romperla. Así,

$$\text{Si } \left(\frac{\partial c_p^\infty}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_{2,\phi}^\infty}{\partial T^2}\right)_p > 0 \Rightarrow \text{El soluto es un "hacedor de estructura"}$$

$$\left(\frac{\partial c_p^\infty}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_{2,\phi}^\infty}{\partial T^2}\right)_p < 0 \Rightarrow \text{El soluto es un "rompedor de estructura"}$$

En nuestro caso, el coeficiente de Hepler, $\left(\frac{\partial^2 V_{2,\phi}^\infty}{\partial T^2}\right)_p$, es positivo; lo que indica que se trata de un hacedor de estructura.

Por último, vamos a fijar la atención en la Figura 11, donde se han representado las viscosidades dinámicas reducidas (η_r). Los valores son positivos, similares a los obtenidos por Banipal²⁰ para otras sales de amonio cuaternarias. La disminución observada del coeficiente B al aumentar la temperatura, que se puede observar en la Tabla 2; corrobora el carácter hacedor de estructura ya apuntado a partir de las propiedades volumétricas.

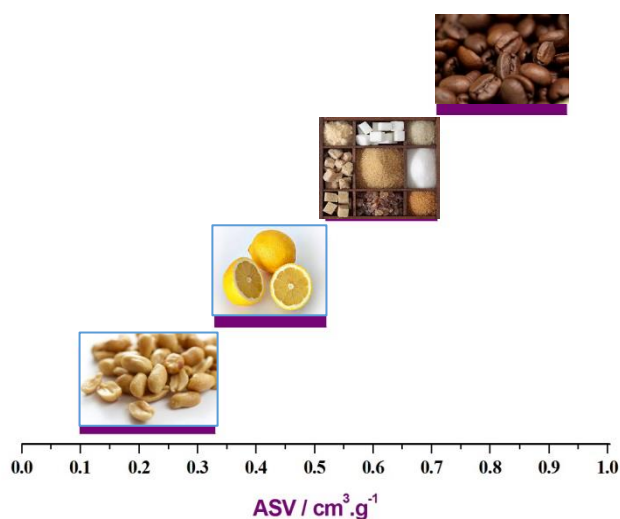
Un resumen de la tendencia que siguen las diferentes propiedades termofísicas al aumentar las concentraciones de los componentes y de la temperatura es el siguiente:

Propiedades	$\uparrow m_{glucosa}$	$\uparrow m_{relina}$	$\uparrow T$
ρ	\uparrow	\uparrow	\downarrow
u	\uparrow	\uparrow	\uparrow
v	\uparrow	\uparrow	\downarrow
$V_{2,\phi}$	\downarrow	\downarrow	\downarrow
$ K_{S,2,\phi} $	\uparrow	\downarrow	\uparrow
η_r	\uparrow	\uparrow	\downarrow

Con esta tabla resumen y lo explicado anteriormente, se puede concluir que la D-glucosa en las disoluciones acuosas diluidas de relina estudiadas, actúa como un favorecedor de la estructura del disolvente, si bien se observa una ligera disminución de este comportamiento al aumentar m_{relina} . Hay

que resaltar que tanto la glucosa como la urea y el cloruro de colina, por separado, presentan un comportamiento totalmente opuesto; es decir, son “rompedores de estructura” (coeficientes de Hepler negativos)¹⁷. Otros autores han observado comportamientos opuestos entre las disoluciones de relina y aquellas formadas por sus componentes por separado¹⁹. Por ejemplo, la urea es un conocido desestabilizador de proteínas mientras que la relina se comporta como un potente estabilizador. Al parecer, la fuerte interacción entre los componentes que la forman hace que su comportamiento sea completamente opuesto, aunque se encuentre en pequeñas proporciones²¹.

Estos parámetros termofísicos que hemos podido calcular basándonos en la experimentación pueden relacionarse con una propiedad tan alejada de las habituales en estudios termofísicos como lo es el sabor. Una de las etapas en el mecanismo del sabor incluye la correcta orientación de la sustancia saporífera, trasladada por la saliva, en el sitio receptor. Deberá poseer entonces, un tamaño molecular óptimo que permita su correcto empaquetamiento dentro de la estructura del agua. A partir del trabajo de Parker y col en 1999, se ha extendido la idea de que el volumen molar específico, ASV ($ASV = V_{2,\phi}/M$; siendo M es la masa molar del soluto) es un parámetro determinante de la calidad del sabor³. Así, se han establecido unos intervalos donde incluir los diferentes aromas:



El valor del volumen molar aparente de las sustancias con sabor dulce está incluido en el intervalo (0.52-0.71) g.cm⁻³, correspondiendo el valor de “dulzor ideal” al centro de dicho rango ($ASV = 0.618 \text{ g.cm}^{-3}$, coincidente con el valor para la glucosa a 293 K).

Debido a que la presencia de sustancias modifica la esfera de hidratación del soluto, estas sustancias pueden ser utilizadas como moduladoras de sabor de éste. En este estudio, la relina tiene efecto sobre la calidad del sabor de la glucosa: mediante la simple división de los $V_{2,\phi}$ calculados a partir de nuestras medidas experimentales entre la masa molar de la glucosa. Para todas las concentraciones de relina estudiadas, los ASV obtenidos son mayores que el que presenta la glucosa en disolución

acuosa. Además, los valores de ASV son mayores a mayor temperatura y menor concentración de relina, siendo el valor máximo de 0.643 g.cm^{-3} . Podemos concluir, que la adición de pequeñas cantidades de relina disminuye el dulzor de la disolución proporcionando un ligero toque amargo.

5. CONCLUSIONES

Se ha realizado el estudio termofísico de un sistema acuoso, siendo el soluto D-glucosa y codisolvente relina + agua milli Q. Este estudio se ha efectuado a seis temperaturas diferentes (293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 K) y a presión atmosférica. Experimentalmente se han medido las propiedades densidad, velocidad de propagación del sonido y tiempos de flujo (para calcular la viscosidad cinemática).

A partir de los datos experimentales se han determinado la compresión isoentrópica molar aparente, la viscosidad dinámica reducida y el volumen molar aparente, y se han representado los valores experimentales y calculados.

La interpretación de los datos y las gráficas ha conducido a considerar que en el sistema agua-relina-D-glucosa el soluto se comporta como “hacedor de estructura”, justo lo contrario que ocurre con los componentes del sistema estudiado por separado. Es decir, la relina cambia las propiedades de la glucosa, que finalmente se ha relacionado con una propiedad organoléptica como el sabor.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. F. Franks, D.S. Reid. Water: A comprehensive treatise. Plenum Press, New York 1973,2, 330-374.
2. G.G. Birch, Pure Appl. Chem. 2002, 74, 1103-1108.
3. S.A. Parke, G.G. Birch, R. Dijk. Chem. Sens. 1999, 24, 271-279.
4. H.Y.V Tyrrell, M. J. Kennerley. Chem. Soc. A, 1968, 2724-2728.
5. A. Holtzer, M.F.J. Emerson. Phys. Chem. 1968, 72, 26-33.
6. V. Singh, P.K. Chhotaray, R.L. J. Gardas. J. Chem. Thermodyn. 2014, 71, 37-49.
7. P.K Banipal, M. Sharma, T.S. Banipal. Food Chem. 2016, 192, 765-774.
8. A. Farran, Ch. Cai, M. Sandoval, Y. Xu, J. Liu, M.J. Hernáiz, R.J Linhardt. Chem. Rev. 2015, 115, 6811-6853.
9. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jerome. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 7108-7146.

10. F. J Millero. Chem. Rev. 1971, 71, 147-176.
11. M.J. Blandamer, M.I Davis, G. Douheret, J.C.R. Reis. Chem. Soc. Rev. 2001, 30, 8-15.
12. Millipore - "Lab Water Tutorial, Water Contaminants and Water Monitoring
13. A&D COMPANY. Training material for balances
14. instrumentos de laboratorio.net
15. L.E. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder. Chem. Rev. 2014,114,11060-11082.
16. A. P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, H. L Munro, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah. Chem. Commun. 2001, 2010.
17. H.Shekaari A. Kazempour, Z.Gahsedi-khajeh. Fluid Phase Eq., 2012, 316, 102-108.
18. Samanta. J. Chem. Thermodyn., 2010, 42, 1131-1135.
19. Hepler, J. Can. Chem. 1969, 47, 4613-4617.
20. J. Sol. Chem. 2006, 35, 815-844.
21. Y.J.Xie,H.F. Dung. S.J. Zhang, X.H. Lu, X.Y. Ji. J. Chem. Eng. Data, 2014, 59, 3344-3552.