



Universidad
Zaragoza

Propiedades termofísicas del NADES Oxalina

Trabajo Fin de Grado

Autor: Juan José Pérez Cavero

Director: Héctor Artigas Lafaja

Departamento: Química Física

Curso: 2018-19



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

Índice

1. Resumen.....	- 3 -
2. Introducción	- 4 -
2.1. Oxalina.....	- 5 -
3. Objetivo.....	- 6 -
4. Parte experimental.....	- 7 -
4.1. Dispositivos experimentales.	- 7 -
4.1.1. Medida del índice de refracción.....	- 7 -
4.1.2. Medida de densidad y velocidad de propagación del sonido.	- 7 -
4.1.3. Medida de la viscosidad.	- 8 -
4.1.4. Análisis de la conductividad eléctrica.....	- 8 -
4.1.5. Medida de la tensión superficial.	- 9 -
4.1.6. Medida de la capacidad calorífica molar isobárica.	- 9 -
4.2. Tratamiento de los datos experimentales.	- 10 -
4.2.1. Compresibilidad isotrópica.....	- 10 -
4.2.2. Refracción molar.	- 10 -
4.3. Correlación de los datos experimentales.....	- 10 -
5. Resultados.....	- 12 -
5.1. Resultados experimentales.	- 12 -
5.1.1. Índice de refracción.....	- 12 -
5.1.2. Densidad.....	- 13 -
5.1.3. Velocidad de propagación del sonido	- 14 -
.....	- 15 -
5.1.4. Viscosidad absoluta.....	- 15 -
5.1.5. Conductividad eléctrica.....	- 16 -
5.1.6. Tensión superficial.....	- 17 -
5.1.7. Capacidad calorífica isobárica	- 18 -
5.2. Discusión	- 19 -
5.2.1. Densidad.....	- 19 -
5.2.2. Conductividad eléctrica.....	- 20 -
5.2.3. Viscosidad.....	- 21 -
6. Conclusiones.....	- 22 -
7. Referencias.....	- 23 -

1. Resumen

El trabajo fin de grado consiste en la caracterización termofísica del disolvente conocido como oxalina (cloruro de N,N,N-trimetiletanolamonio, ácido etanodioico; en relación molar 1:1) en el rango de temperaturas de 278,15-338,1K. La oxalina pertenece a una familia de disolventes denominada “Deep Eutectic Solvents” (DES) que se encuentran en actual desarrollo, con el principal interés de sustituir los disolventes convencionales procedentes del petróleo, a menudo tóxicos, volátiles e inflamables. Este estudio pretende ampliar la información sobre la oxalina, con el fin de facilitar su incorporación a nuevas aplicaciones. Las propiedades termofísicas analizadas son: índice de refracción, densidad, velocidad de propagación del sonido, tensión superficial, viscosidad y capacidad calorífica isobárica. También se recogen las siguientes magnitudes derivadas: compresibilidad isoentrópica y refracción molar. Para concluir, se ha realizado un estudio comparativo con los datos publicados por otro grupo de investigación con la finalidad de contrastar y validar los resultados experimentales obtenidos.

This final project consists on the thermophysical characterization of the solvent known as oxaline (2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chloride, ethanodioic acid; in molar ratio 1:1) in the temperature range of 278,15-338.1 K. Oxaline belongs to a family of solvents called Deep Eutectic Solvents (DES) that are currently developing with the main interest of replacing conventional solvents from the often toxic, volatile and flammable petroleum. This study aims to expand information on oxaline in order to facilitate the incorporation into new applications. The thermophysical properties measured are: refractive index, density, speeds of sound, surface tension, viscosity and isobaric calorific capacity. Other properties analyzed are also collected: isentropic compressibility and molar refraction. In conclusion, a comparative study has been carried out with the data published by another research group in order to contrast and validate the experimental results obtained.

2. Introducción

El contexto social en el cual nos encontramos está obligando a la industria a desarrollar sus procesos para convertirlos medioambientalmente sostenibles. Este cambio de filosofía está impulsado por el movimiento que se conoce como la “química verde” cuyos principios se resumen en doce postulados. Uno de estos principios hace referencia al empleo de disolventes inocuos para el medioambiente. En la actualidad, la mayoría de disolventes utilizados en los procesos químicos de escala industrial presentan deficiencias en cuanto a la toxicidad, volatilidad y estabilidad térmica. Además de todo esto, se están buscando disolventes capaces de ser biodegradables y que sean biorrenovables con el fin de aportar todavía un mayor valor medioambiental.

Por ello, la comunidad científica se centró en la investigación de los líquidos iónicos (ILs). Los líquidos iónicos son sales en estado líquido cuyo punto de fusión es menor que el punto de ebullición del agua a presión atmosférica (373,15 K). Las propiedades fundamentales que impulsó el estudio de estos compuestos era su escasa volatilidad; su relativa estabilidad térmica y eléctrica; su capacidad de disolución para un amplio rango de compuestos orgánicos e inorgánicos y que se encuentran en estado líquido en una escala amplia de temperaturas. Sin embargo, la dificultad de encontrar líquidos iónicos que satisfagan las condiciones de biodegradabilidad, biocompatibilidad y sustentabilidad ha llevado a buscar otras alternativas como son los Deep Eutectic Solvents (DES).

El término DES (Deep Eutectic Solvents) fue introducido por primera vez en 2003 por Abbott et al.¹ Un DES es un tipo de líquido iónico con especiales propiedades.² Se definen como mezclas de dos o más compuestos, sólidos o líquidos, que en una composición particular presentan un punto de fusión mucho menor que cada uno de sus elementos por separado³. El punto eutéctico de la mezcla se debe a la deslocalización de la carga provocada por la interacción intermolecular del tipo puentes de hidrógeno que establecen los compuestos de la mezcla. Generalmente están compuestas por una sal de un haluro y un donador de enlaces de hidrógeno, como puede observarse en la figura 1. Cuando estos compuestos son metabolitos primarios, como aminoácidos, ácidos orgánicos, azúcares o derivados de la colina; los DES son llamados “NATural Deep Eutectic Solvents” (NADES).⁴ Actualmente, estos disolventes se utilizan como intermediarios en síntesis de compuestos orgánicos, en procesos de adsorción de sustancias gaseosas, en procesos de electrodeposición o galvanoplastia, entre muchas otras aplicaciones⁵⁻⁷.

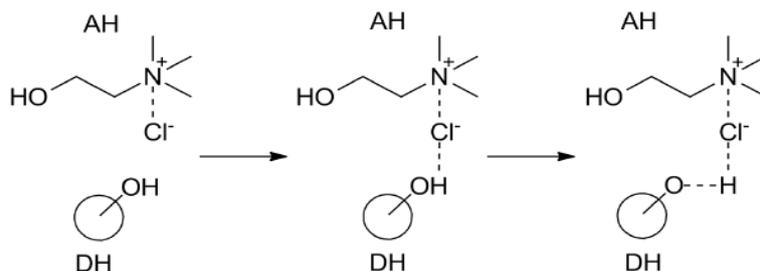


Figura 1 Representación de interacciones de puentes de hidrógeno basadas en el cloruro de colina

El desarrollo del siguiente trabajo de fin de grado consiste en el estudio de las propiedades termofísicas del DES oxalina en función de la temperatura a presión atmosférica. El rango de temperaturas de las medidas va desde 278,15K hasta los 338,15 K. Las propiedades analizadas son:

- Índice de refracción
- Densidad
- Velocidad de propagación del sonido
- Viscosidad
- Conductividad eléctrica
- Tensión superficial
- Capacidad calorífica molar isobárica

A partir del análisis de estas propiedades se obtienen las siguientes magnitudes derivadas:

- Compresibilidad isoentrópica
- Refracción molar

Los resultados recabados pretenden aportar más información acerca de la oxalina para facilitar su introducción en nuevas aplicaciones, así como tratar de comprender y relacionar el comportamiento de este tipo de disolventes en diferentes condiciones de temperatura.

2.1. Oxalina.

Como ya hemos introducido, el DES en estudio se conoce como oxalina, la cuál se trata de una mezcla de cloruro de colina (ChCl) y ácido oxálico, en relación molar 1:1.

El cloruro de colina(ChCl) o cloruro de N,N,N-trimetiletanolamonio, es una sal cuaternaria de amonio que constituye un nutriente esencial en los complejos de la vitamina B . El cloruro de colina puede ser extraído a partir de la biomasa de manera económica lo cual valoriza su utilización como compuesto. Otra ventaja que ofrece, es su capacidad de interactuar con compuestos donadores de enlace de hidrógeno, esto lo convierte en uno de los principales focos de desarrollo de los DES. Además, estudios de biodegradabilidad y toxicidad demuestran su potencial en cuanto a las características buscadas para formar parte de un disolvente verde .⁸

Por su parte el ácido oxálico o ácido etanodióico, es el constituyente que actúa como donador de enlaces de hidrógeno en la mezcla. Representa al diácido orgánico más simple y se trata de un ácido fuerte en su primera etapa de disociación debido a la proximidad del segundo grupo carboxílico.

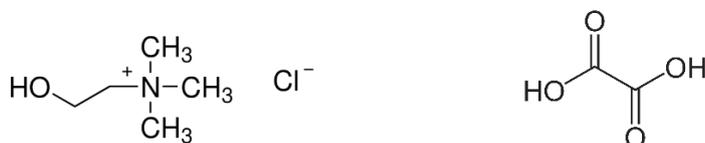


Figura 2. Representación gráfica del cloruro de colina (izquierda) y del ácido oxálico (derecha).

En la tabla 1, se detallan las características del DES estudiado. La presencia de impurezas, como es el agua, pueden afectar a las propiedades. El agua puede acomodarse en la estructura del DES formando puentes de hidrógeno con el catión y con el anión.

Tabla 1: Características del líquido utilizado.

Producto	Casa comercial	Pureza (%)	Agua (ppm)
Oxalina	Scionix	98	900

3. Objetivo.

El objetivo a nivel personal es introducirme en la metodología de ensayo para el desarrollo de un trabajo de investigación. Esto incluye el aprendizaje de las técnicas de caracterización de las propiedades termofísicas junto con el tratamiento y correlación de los datos experimentales para obtener conclusiones. Otro de los propósitos antes de iniciar este proyecto era el reto personal que supone la organización, la búsqueda de fuentes de información y la unificación a la hora de completar una publicación científica. En lo referente al tema de investigación, siempre he tenido especial interés en el progreso de la industria hacia la economía circular y sostenibilidad de sus procesos. La orientación de este proyecto hacia el cambio de los disolventes convencionales ha sido parte de mi motivación en su desarrollo.

El objetivo experimental es aportar información con el objetivo de comprender el comportamiento químico del compuesto y facilitar su entrada en nuevas aplicaciones.

4. Parte experimental.

4.1. Dispositivos experimentales.

4.1.1. Medida del índice de refracción.

Para la determinación de esta propiedad se utilizó un refractómetro AbbeMat HP de Dr.Kernchen. El equipo está formado por una cámara de superficie pulida constituida de zafiro sintético dónde será introducida la muestra. El rayo emitido es de geometría cónica cuya longitud de onda es $589 \pm 0,1$ nm (línea D del sodio). La condición de temperatura dentro del equipo de medida está controlada por células Peltier que presentan una imprecisión de $\pm 0,002$ K.



Procedimiento experimental.

Se coloca unas pequeñas gotas de líquido con la ayuda de un cuentagotas sobre la superficie de medida y se inicia el experimento estableciendo la condición de la temperatura con la ayuda de un software perteneciente a un ordenador externo. Una vez tomada la medida se limpia el equipo con acetona la cual es eliminada por una trompa de vacío.

4.1.2. Medida de densidad y velocidad de propagación del sonido.

El equipo empleado para la medición de estas dos propiedades ha sido el Anton Paar DSA 5000. Para ello se introduce la muestra en un tubo en forma de "U" dónde se estabilizan las condiciones de temperatura mediante células de Peltier con una imprecisión de ± 0.001 K.

La obtención de la densidad la determina midiendo de manera electrónica el periodo de oscilación del tubo con la muestra teniendo en cuenta la influencia de la viscosidad en la medida de ésta propiedad. Presenta una imprecisión de: $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ g·cm³.

Por otra parte, la velocidad de propagación es obtenida por el equipo midiendo el periodo de los pulsos ultrasónicos que son enviados a la celda experimental donde se encuentra la muestra. La imprecisión en la medida es: ± 0.1 m·s⁻¹.



Procedimiento experimental.

Se realiza el calibrado del equipo utilizando agua mili-Q a temperatura de 293,15 K. Para la toma de medidas se introduce el compuesto mediante el uso de una jeringuilla prestando especial atención a que permanezcan burbujas en el interior tubo, ya que ésta generaría errores en la medida. Una vez introducida la muestra se programa en la pantalla del equipo el rango de temperatura sobre las que tomará los datos cuando se alcance el equilibrio térmico. La limpieza del equipo se realiza con acetona y posterior secado con una bomba de aire durante, al menos, 5 minutos.

4.1.3. Medida de la viscosidad.

El equipo utilizado es un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde de Schott Geräte que se encuentra conectado a una unidad automática AVS-440 también de Schott Geräte. Éste se encaja sobre un soporte metálico el cual se introduce dentro del baño termostático Haake D8 que controla la temperatura con una imprecisión de $\pm 0,01$ K.

La viscosidad cinemática se determina a partir de las medidas de tiempo utilizando la siguiente ecuación:

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

Donde Δ_{HC} es la denominada corrección de Hagenbach cuyo significado físico está relacionado con las pérdidas de energía cinética en el proceso de flujo; k representa la constante del viscosímetro cuyo valor es proporcionado por el propio fabricante; E es otra constante que depende del tipo de viscosímetro y t son los tiempos de caída del fluido a través del viscosímetro. El viscosímetro utilizado tiene un valor de $k = 0,9937 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

La incertidumbre en la determinación de los tiempos de flujo es $\pm 0,01$ s, mientras que en la medida de la viscosidad cinemática y absoluta son menores del 1%.

A partir de la viscosidad cinemática, ν , y de la densidad, ρ , se calcula la viscosidad dinámica o absoluta, η .

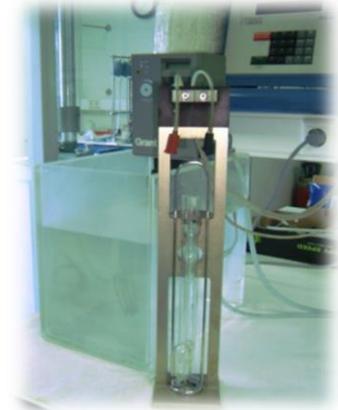
$$\eta = \rho \cdot \nu$$

Procedimiento experimental.

El viscosímetro está compuesto por un tubo en forma de U con tres ramales. La muestra de análisis es introducida por uno de ellos y tras haber sido acondicionado el sistema sobre un soporte metálico, se conecta al autómata de medida. Los tiempos son medidos cuando el fluido atraviesa uno de los ramales que posee dos marcas definidas.

4.1.4. Análisis de la conductividad eléctrica.

Para el análisis de la conductividad eléctrica se utiliza un conductímetro de la casa comercial CRISON modelo GLP 31. El control de la temperatura en el interior del líquido se realiza mediante un termómetro F250 fabricado por Automatic Systems Laboratories, cuya incertidumbre de medida es $\pm 0,01$ K. Esta temperatura se regula por medio de un baño termostático externo Lauda E-200.



Este instrumento contiene una célula de conductividad que consta de dos electrodos de platino, que están separados una cierta distancia, en un cuerpo de vidrio.

La calibración se realiza con patrones de KCl de $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $12,88 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los cuales comercializa la propia casa comercial CRISON. La constante nominal utilizada es $C = 1 \text{ cm}^{-1}$, siendo éste el valor más universal ya que con él se pueden medir conductividades eléctricas altas y bajas.

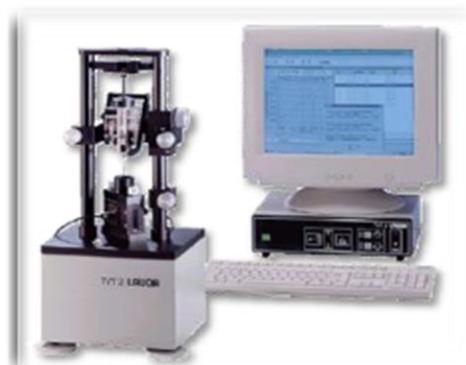
Procedimiento experimental.

La muestra es introducida en una camisa termostática sellada, a la cual se le añade un agitador magnético para facilitar la homogeneización térmica. La limpieza de la célula de medidas se realiza pasando abundante agua milli Q por el electrodo, hasta asegurarse que se eliminan todos los restos. La camisa se limpia con acetona y se seca haciendo pasar una corriente de aire caliente.

4.1.5. Medida de la tensión superficial.

Para determinar la tensión superficial se utiliza un tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT-2. El control sobre la temperatura del baño la proporciona un termostato Lauda E-200, con una incertidumbre de $\pm 0,01 \text{ K}$.

La incertidumbre de las medidas obtenidas con este equipo es $\pm 0,05 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.



Procedimiento experimental.

Se coloca una jeringa en una cámara de metacrilato, que cuenta con dos orificios por los que circula el agua con la cual se termostatiza la muestra. La jeringa se llena con la muestra, con cuidado de que no se introduzcan burbujas que puedan falsear los datos obtenidos.

Para obtener la tensión superficial del líquido es necesario conocer su densidad a la temperatura de medida. Estos valores han sido calculados previamente he introducidos en el software de medida. La limpieza de la jeringuilla se realiza con abundante isopropanol, secando después con un secador.

4.1.6. Medida de la capacidad calorífica molar isobárica.

Para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante se utiliza un calorímetro de barrido diferencial de TA Instruments Q2000. La calibración de la temperatura y el flujo de energía se realizó con una muestra estándar de indio, que presenta una temperatura de fusión de $429,76 \text{ K}$ con un contenido entálpico de $3.296 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Para la determinación de la capacidad calorífica se necesita una calibración adicional, en este caso utilizando zafiro como compuesto de referencia.

Se estima que la incertidumbre promedio de la medida de temperatura es de $\pm 0,5$ K y de ± 2 % en las capacidades caloríficas.

4.2. Tratamiento de los datos experimentales.

Como ya hemos citado previamente, con los resultados experimentales que se han obtenido del estudio se determinan las siguientes magnitudes:

4.2.1. Compresibilidad isotrópica.

La compresibilidad isotrópica es una propiedad con relevancia en estudios de ingeniería geotécnica o en sectores de la industria química. Se obtiene de manera indirecta a través de la ecuación de Newton-Laplace y proporciona información estructural de los componentes en el seno de la mezcla:⁹

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2}$$

4.2.2. Refracción molar.

La refracción molar es una magnitud determinada a través de la ecuación de Lorentz-Lorenz en la cual relaciona el índice de refracción y el volumen molar (V_m). En este caso, se puede interpretar relación molar como el volumen ocupado un por un mol de moléculas despreciando el volumen no ocupado por iones o libre.¹⁰

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m$$

4.3. Correlación de los datos experimentales.

Los datos experimentales obtenidos para cada una de las propiedades han sido correlacionados con la temperatura en base a diversas ecuaciones en función de los resultados. El índice de refracción, densidad, velocidad de propagación del sonido, tensión superficial y capacidad calorífica se llevó a cabo con una ecuación lineal:

$$Y = A \cdot T + B$$

donde Y es la propiedad estudiada, T la temperatura en grados Kelvin y A y B parámetros ajustables.

La correlación de la viscosidad dinámica y la conductividad eléctrica con la temperatura se llevó a cabo con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).¹¹⁻¹³

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

$$\kappa = \kappa_\infty \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

donde η_0 , κ_∞ , B y T_0 son parámetros ajustables. Los parámetros η_0 y κ_∞ representan la viscosidad dinámica mínima y la conductividad eléctrica máxima respectivamente si la temperatura fuese infinita. B puede ser calculada como $B = E_a/k_B$, donde E_a se corresponde con la energía de activación, la cual indica la energía que necesita un ion para saltar a un hueco libre y k_B es la constante de Boltzmann.

Para el análisis de la bondad de las correlaciones se ha calculado la desviación relativa cuadrática media, DRCM, haciendo uso de la siguiente expresión:

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

donde $Y_{i,exp}$ es la magnitud experimental, $Y_{i,corr}$ es la magnitud correlacionada con la expresión correspondiente y n es el número de puntos experimentales.

En la Tabla 2 aparecen los parámetros de correlación junto con las correspondientes desviaciones relativas cuadráticas medias.

Propiedad	A	B		DRCM (%)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	-0,000701	1,43984		0,01
$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	-2,370	2582,67		0,06
n_D	-0,0002725	1,544046		0,00
$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	-0,0474	86,22		0,03
$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0,5025	215,50		0,03
Propiedad	η_0	B	T_0	DRCM (%)
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	0,09988	859,385	181,02	1,14
Propiedad	κ_∞	B	T_0	DRCM (%)
$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	1204,2	568,7	197,99	1,33

Tabla 2: Parámetros de ajuste de las propiedades con la temperatura a presión atmosférica junto con la desviación relativa cuadrática media.

5. Resultados.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos para la oxalina de las propiedades termofísicas en un rango de temperaturas de 278,15-338,1K. Posteriormente se realiza un estudio comparativo con los datos recopilados en otro estudio de la oxalina.

Como se ha citado previamente, las propiedades analizadas son: el índice de refracción, la densidad, la velocidad de propagación del sonido, la viscosidad, la tensión superficial, la conductividad eléctrica y la capacidad calorífica molar isobárica.

En el caso de las propiedades volumétricas, densidad, velocidad de propagación del sonido e índice de refracción, representan una idea general de la organización de las moléculas en disolución.¹⁴⁻¹⁶

Por otro lado, la tensión superficial proporciona información sobre el potencial de interacción molecular y sobre la estructura interfacial del líquido. Mientras que la viscosidad depende tanto de las interacciones como del tamaño de la de las moléculas y de su organización interna.^{17,18}

A continuación, se detalla el análisis de los resultados obtenidos para las distintas propiedades termofísicas estudiadas.

Los valores calculados de las magnitudes derivadas, compresibilidad isotrópica y refracción molar, no han sido representados gráficamente, pero se recogen en la tabla A1.

5.1. Resultados experimentales.

5.1.1. Índice de refracción.

Se denomina índice de refracción al cociente de la velocidad de la luz en el vacío, c , y la velocidad de la luz en el medio, v , cuyo índice se calcula:

$$n_D = \frac{c}{v}$$

Estudios previos de esta propiedad, indican que de manera general el índice de refracción aumenta cuando disminuye el volumen molar reducido, o lo que es lo mismo, la parte no ocupada del volumen molar. Es decir, cuanto mejor es el empaquetado de un material menor es la velocidad de la luz en el medio y mayor es el índice de refracción.¹⁹

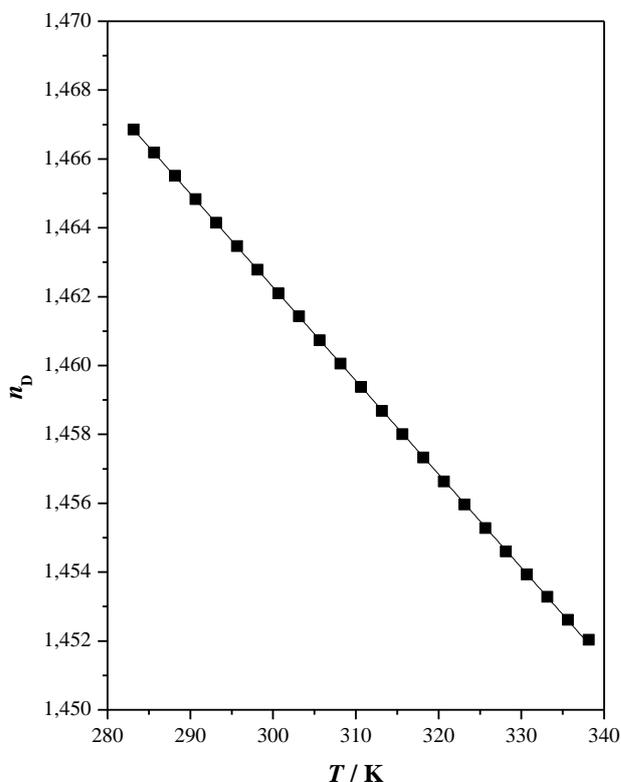


Figura 4. Índice de refracción en función de la temperatura

Como puede observarse en la figura 4, el índice de refracción disminuye de una forma lineal conforme aumenta la temperatura. Este resultado confirma el comportamiento del líquido tal y como se ha citado anteriormente. El aumento de la temperatura o movilidad de las moléculas provoca un aumento del volumen molar reducido y, por lo tanto, un descenso del índice de refracción.

5.1.2. Densidad

La densidad es uno de los parámetro más importantes desde un punto de visto práctico. Su influencia en las características de un disolvente hace que sea esencial su conocimiento en las condiciones de trabajo para el desarrollo de la ingeniería de muchos procesos.

El comportamiento común en la familia de los líquidos iónicos, o en este caso DES, es el descenso lineal de la densidad con la temperatura. Esto se debe al debilitamiento de las interacciones intermoleculares y a la consecuente expansión térmica.²⁰

En el caso de la oxalina, como puede observarse en la figura 5, se cumple el comportamiento descrito.

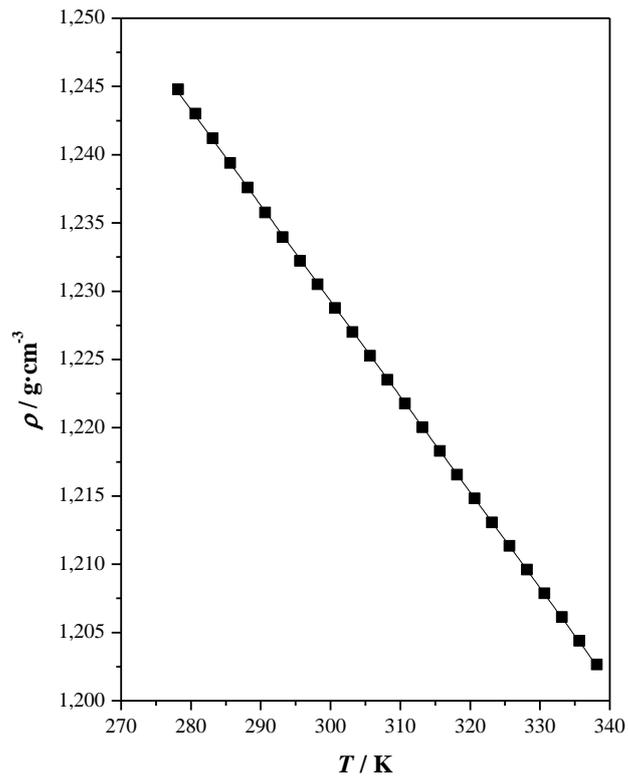


Figura 5. Densidad en función de la temperatura.

5.1.3. Velocidad de propagación del sonido

La velocidad de propagación del sonido en un líquido, al igual que la densidad, es un indicador del estado estructural del material o empaquetamiento de las moléculas.

Como puede observarse en la gráfica, la velocidad de propagación disminuye linealmente al aumentar la temperatura. Este resultado se relaciona con el descenso del grado de empaquetamiento que sufre el disolvente al aumentar la temperatura.

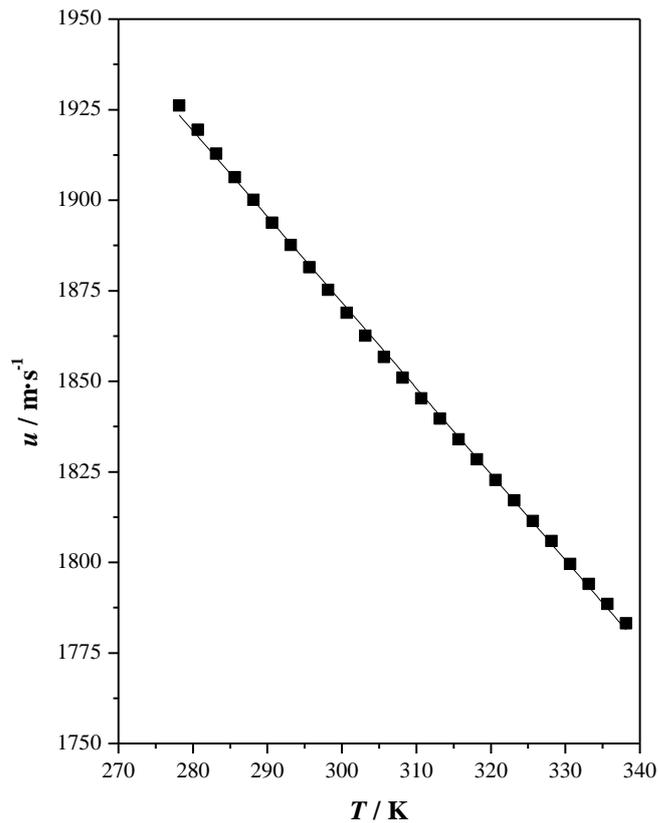


Figura 6. Velocidad del sonido en función de la temperatura.

5.1.4. Viscosidad absoluta

La viscosidad es una propiedad fundamental para optimizar las condiciones requeridas en los distintos procesos químicos. Este parámetro es requerido por la ingeniería de procesos debido a su correlación con la transferencia de masa y de calor del fluido. Es utilizado para el diseño de equipos como son: tuberías, reactores, columnas de absorción, extracciones líquido-líquido, columnas de destilación, equipamientos de cristalización y otros aspectos en la industria química.^{21,22}

En la figura 7 se observa como la viscosidad disminuye de manera abrupta con el aumento de temperatura. Como ya se ha introducido previamente, la viscosidad depende de las interacciones que tienen lugar en el fluido y de su organización interna. Se interpreta a través de los resultados que el disolvente presenta fuertes interacciones electrostáticas en un rango de temperaturas de 278,15-283,15 K. Debido al aumento de la temperatura se reducen fuertemente estas interacciones facilitando la movilidad de las moléculas, lo cual resulta en un descenso vertiginoso de la viscosidad del fluido.

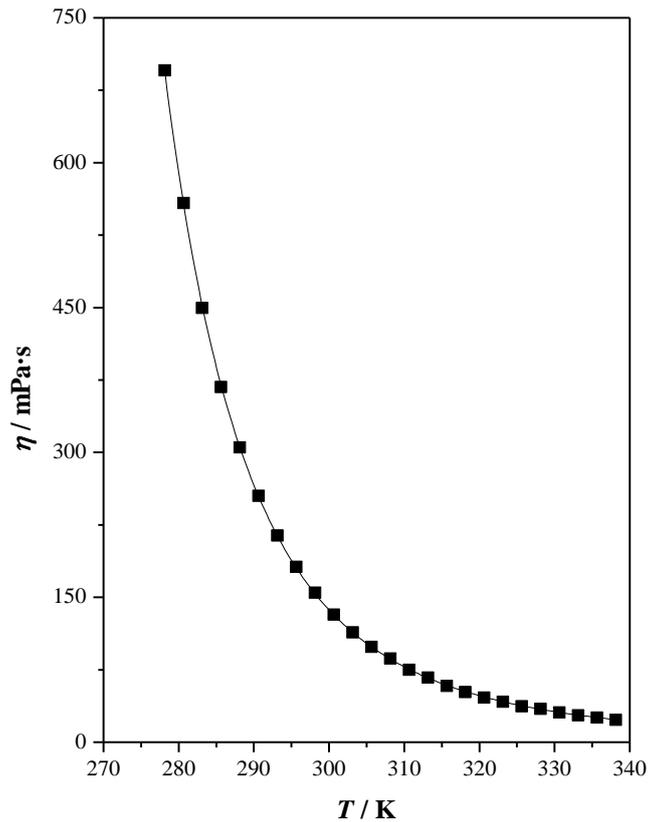


Figura 6. Viscosidad absoluta en función de la temperatura.

5.1.5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es de importancia relevante ya que parte de las aplicaciones a la cual se destinan estos disolventes están en el ámbito electroquímico y porque informa de aquellos factores que influyen en la movilidad de los iones que componen los líquidos iónicos.

Para explicar el comportamiento de esta propiedad hay que tener en cuenta que cuanto mayor son las interacciones intermoleculares menor es la conductividad; de hecho, los agregados iónicos no contribuyen a la conducción iónica. O dicho de otra forma, la agrupación de un gran número de iones, disminuye la cantidad de portadores de carga y dificulta la movilidad de los mismos, lo que causa un descenso de la conductividad.²³

En el caso de esta propiedad de transporte, el comportamiento con la temperatura es opuesto al de la viscosidad, aumentando con la temperatura.

Como se representa en la figura 7, un aumento de la temperatura genera un aumento acusado de la conductividad eléctrica debido a que se debilita cualquier tipo de asociación que conlleve la disminución del número de portadores de carga disponibles en el fluido.

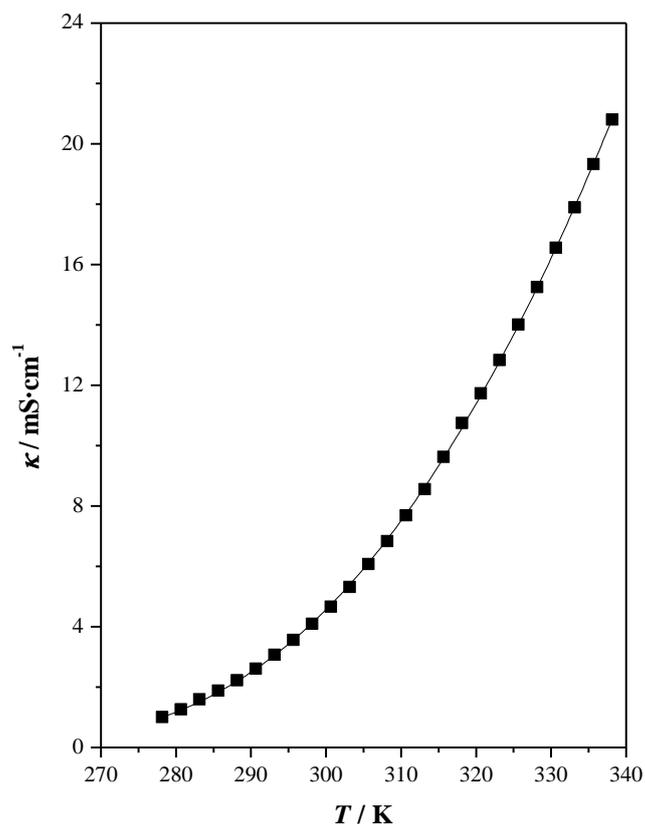


Figura 7. Conductividad eléctrica en función de la temperatura.

5.1.6. Tensión superficial

La tensión superficial se define como el trabajo necesario para aumentar el área interfacial y tiene unidades de trabajo por unidad de área o de fuerza por unidad de longitud.

El entorno de los iones que constituyen la interfase líquido iónico-aire es muy distinto al de moléculas en el seno de la disolución con lo que se pueden ignorar las posibles interacciones con otras moléculas en la fase vapor.

De este modo, la determinación de la tensión superficial proporciona fundamentalmente información sobre las fuerzas cohesivas que existen en el disolvente.

De manera general, la tensión superficial de los DES disminuye cuando sus moléculas se empaquetan de un modo eficiente o cuando disminuyen las fuerzas cohesivas que se establecen en el seno del fluido.²² Esta tendencia se observa en los resultados expresados en la figura 8, en la que se muestra como la tensión superficial decrece linealmente con la temperatura:

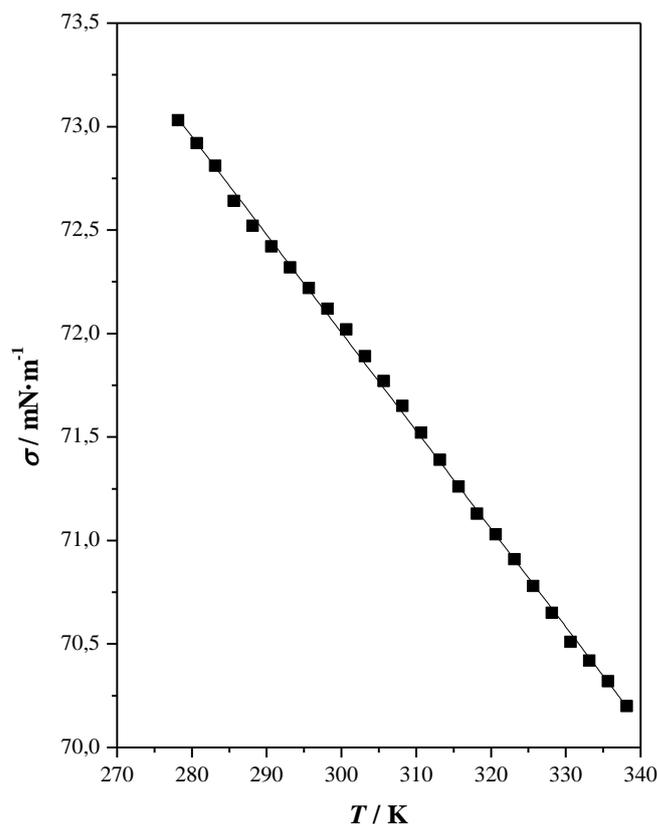


Figura 8. Tensión superficial en función de la temperatura.

5.1.7. Capacidad calorífica isobárica

La capacidad calorífica se define como la cantidad de energía por mol que un compuesto puede almacenar antes de que su temperatura aumente. Esta magnitud también expresa la dependencia de la entalpía con la temperatura a presión constante.^{22,23}

Es una de las propiedades termofísicas y termodinámicas básicas para caracterizar un líquido. Permite evaluar la influencia de la temperatura en los equilibrios de fase y en los equilibrios de reacción o evaluar su aplicabilidad en un proceso debido a la capacidad de almacenar y transferir calor.

De manera general, conforme aumenta el número de átomos de un material, mayor es el número de modos en los cuales puede almacenar energía y como tal, mayor es la capacidad calorífica que presente.²⁴ Esta situación se observa al aumentar la temperatura, tal y como representan los datos experimentales.

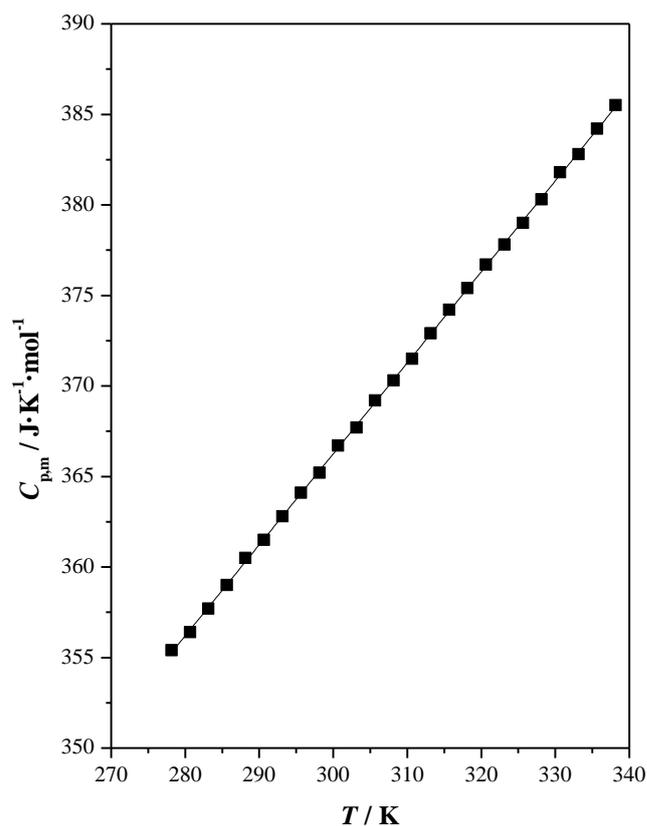


Figura 9. Capacidad calorífica isobárica en función de la temperatura.

5.2. Discusión

En un artículo publicado en la revista científica Fluid Phase Equilibria se exponen diferentes resultados para los análisis de la densidad, viscosidad absoluta y conductividad eléctrica para la oxalina.²⁵

En la figura 10, 11, 12 se representan los resultados que hemos obtenidos en esta investigación y los manifestados en su estudio para las tres propiedades. Como puede observarse, existe una desviación en los valores obtenidos entre los distintos laboratorios tanto en la densidad, como en la conductividad eléctrica. En cambio, para la viscosidad podemos considerar que los valores se encuentran en un rango de magnitud similares.

En todos los casos, el número de datos experimentales aportados por este grupo es sensiblemente inferior al ser nuestro estudio, que se ha realizado para un mayor rango de temperaturas y, por lo tanto, resulta más completo.

5.2.1. Densidad

La técnica de análisis para la determinación de la densidad realizada en el estudio externo es muy diferente a la empleada en el presente trabajo, y con una incertidumbre sensiblemente

mayor: tal y como se manifiesta en la publicación, su método de análisis tiene una incertidumbre de $\pm 0,02 \text{ kg m}^{-3}$. Este dato aporta valor a los resultados obtenidos en nuestro laboratorio ya que nuestro equipo de medición, Anton Paar DSA 5000, tiene menor incertidumbre en la medida. Se cita en la descripción de los equipos experimentales. Además de este hecho, puede observarse en la representación de los datos la pérdida de linealidad en la correlación con la temperatura.

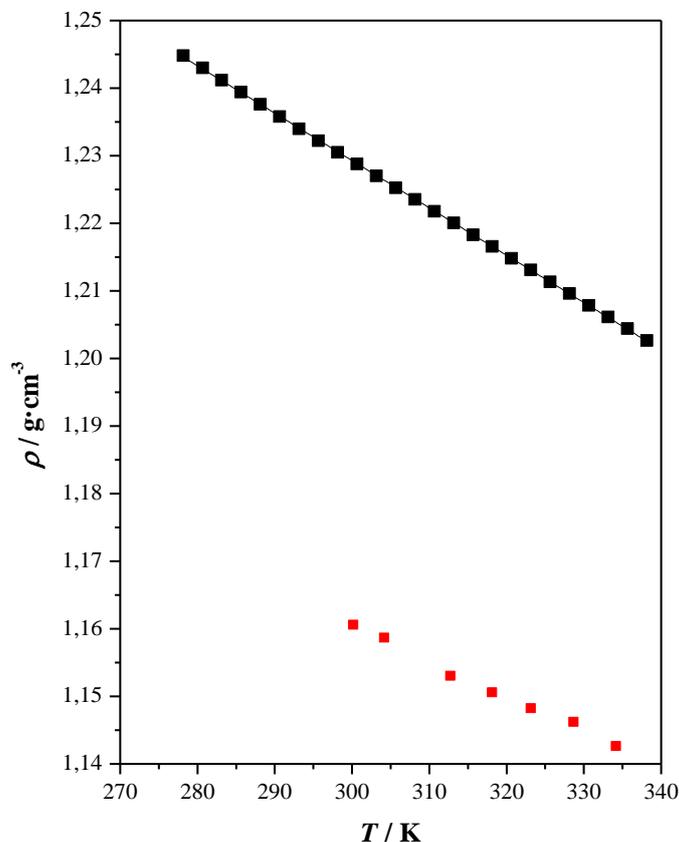


Figura 10. Densidad en función de la temperatura en distintos laboratorios.

Laboratorio interno (■); Laboratorio externo (■)

5.2.2. Conductividad eléctrica

En el caso de la conductividad eléctrica, en los datos aportados se percibe una correlación lineal de esta propiedad con la temperatura. Este resultado no explicaría el comportamiento que presentan disolventes de la misma naturaleza química, ya que como se ha descrito previamente, siguen la correlación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), hecho que contrasta significativamente con el comportamiento cuasi lineal que muestran los resultados de estos investigadores.

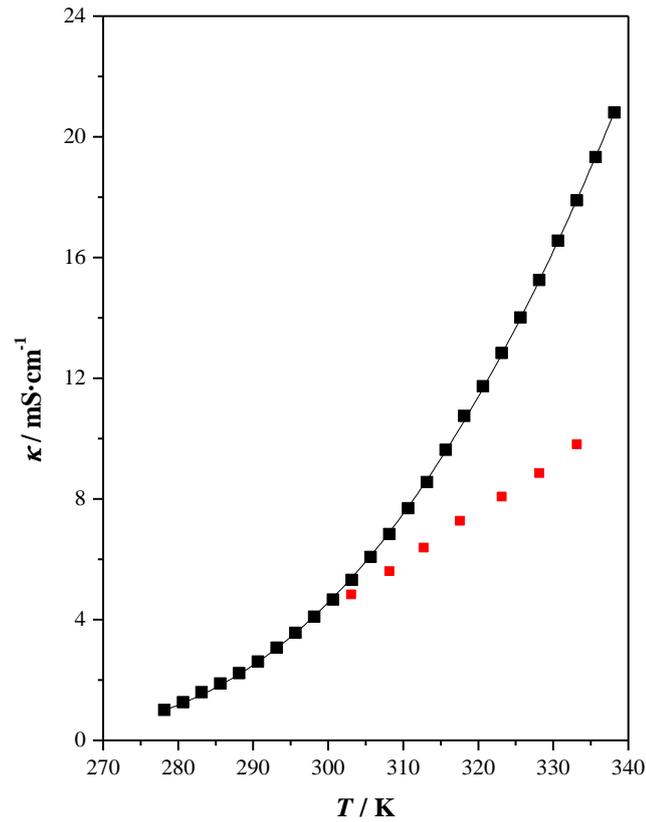


Figura 11. Conductividad en función de la temperatura en distintos laboratorios.

Laboratorio interno (■); Laboratorio externo (■)

5.2.3. Viscosidad

Por su parte los valores de viscosidad comparados poseen mayor similitud que en las otras dos propiedades. A pesar de ello sus valores denotan cierta irregularidad en cuanto a la correlación Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), que también generalmente cumplen los DES al serles aplicada la correlación.

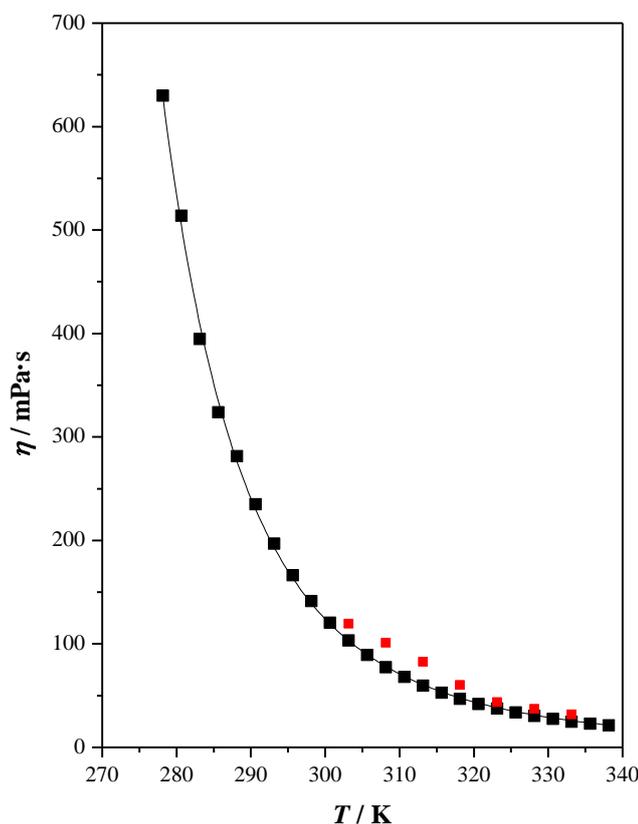


Figura 12. Viscosidad absoluta en función de la temperatura en distintos laboratorios. Laboratorio interno (■); Laboratorio externo (■)

6. Conclusiones

En el desarrollo de este trabajo fin de grado se ha llevado a cabo la caracterización termofísica de la oxalina en el rango de temperaturas 278,15-338,1 K. Se han determinado las siguientes propiedades: índice de refracción, densidad, velocidad de propagación del sonido, tensión superficial, viscosidad absoluta y capacidad calorífica isobárica. A partir de ellas se han calculado magnitudes derivadas como son la compresibilidad isoentrópica y la refracción molar. Todos estos resultados quedan expuestos en la presente memoria. Con respecto a la comparativa de los resultados en distintos estudios, otorgamos mayor validez a los valores obtenidos en el presente trabajo por varios aspectos:

- Diferentes comportamientos en función de la temperatura para la oxalina y otros DES, según los datos aportados por el estudio externo. Por el contrario nuestro estudio sí está acorde con estudios de disolventes de la misma naturaleza química.
- Mayor precisión en el equipo de medición de la densidad. La reproducibilidad de nuestro ensayo en estas propiedades ha sido significativamente apropiada.
- Hemos contribuido con más propiedades que resultan de interés en el campo de la caracterización termofísica de sistemas líquidos, como lo son la tensión superficial, la velocidad de propagación del sonido, capacidad calorífica molar isobárica e índice de refracción, además de dos derivadas (compresibilidad isoentrópica y refracción molar)

Estos resultados se exponen con la finalidad de aportar datos sobre la oxalina y facilitar la búsqueda de posibles aplicaciones.

7. Referencias

1. Abbot, A.P.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R.K.; Tambyrajah, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* **2003**, 70-71; DOI: 10.1039/b210714g
2. Constantin, V.; Adya, A. K.; Popescu, A.-M. Density, transport properties and electrochemical potential windows for the 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chlorides based ionic liquids at several temperatures, *Fluid Phase Equilib.*, **2015**, 395, 58-66
3. Abo-Hamad, A.; Hayyan, M.; Al Saadi, M.A.; Hassim, M.A. Potencial applications of Deep Eutectic Solvents in nanotechnology. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 273, 551-567.
4. Dai, Y.; van Spronsen, J.; Witkamp, G.-J.; Verpoorte, R.; Choi, Y. H. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Anal. Chim. Acta* **2013**, 766, 61–68.
5. Farran, A.; Cai, Ch.; Sandoval, M.; Xu, Y. ; Liu, J. ; Hernáiz, M.J.; Linhardt, R.J. Green solvents in carbohydrate chemistry: from raw materials to fine chemicals. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6811-6853; DOI: 10.1021/cr500719h
6. Zhang, Q. ; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jerome, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7108-7146.
7. Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391-1398.
8. Zhao, B.Y.; Xu, P.; Yang, F.X.; Min-Hua Zong, H.W.; Lou, W.Y. Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica*. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3(11), 2746-2755 DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00619
9. Han, X.; Armstrong, D. W. Ionic liquids in separations. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1079-1086.

10. Brocos, P.; Pineiro, A.; Bravo, R.; Amigo, A. Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 550-557.
11. Ojovan, M.I; Travis, K.P; Hand, R.J. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity – temperature relationship. *J.Phys-Cond Matter.* **2007**, *19*, 415107 DOI: 10.1088/0953-8984/19/41/415107
12. Rodriguez, H; Brennecke, J.F. Temperature and composition dependence of the density and viscosity of binary mixtures water plus ionic liquid. *J.Chem. Eng.* **2006**, *51*, 2145-2155. DOI: 10.1021/je0602824
13. Law, G.; Watson,P.R. Surface orientation in ionic liquid. *Chem.Phys.Letters* **2001**, *345*, 1-4.
14. Giner, B.; Lafuente, C.; Villares, A.; Haro, M.; Lopez, M. C. Volumetric and refractive properties of binary mixtures containing 1, 4-dioxane and chloroalkanes. *J.Chem.Thermodyn.* **2007**, *39*, 148-157.
15. Giner, B.; Gascon, I.; Artigas, H.; Villares, A.; Lafuente, C. Volumetric and refractive properties of binary mixtures containing 1, 3-dioxolane and isomeric chlorobutanes. *J.Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*,735-745.
16. Yan, Z.; Zhang, Q.; Li, W.;Wangm J. Effect of Temperature on the Interactions of Glycyl Dipeptides with Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solution: A Volumetric, Conductometric, and Fluorescence Probe Study. *J.Chem. Eng.* **2010**, *55*, 9, 3560-3566. DOI: 10.1021/je100068y
17. Giner, B; Artigas, H.; Haro, M.; Lafuente, C; Lopez, M. C. J. Viscosities of binary mixtures of 1, 3-dioxolane or 1, 4-dioxane with isomeric chlorobutanes. *Mol. Liq.* **2006**, *129*, 176-180.
18. Alcalde, R.; Aparicio, S.; García, B.; Davila, M. J.; Leal J. M. Solute-solvent interactions in lactams-water ternary solvents. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 817-825.
19. Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Shara, M. Predicting physical properties of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 642-649. DOI: 10.1039/B513453F
20. Wang, J. F.; Li, C. X.; Shen, C.; Wang, Z. H. Towards understanding the effect of electrostatic interactions on the density of ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *279*, 87-91. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.02.011

21. Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 266, 195-201.
22. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206-237.
23. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki S.; Brennecke, J. F.; Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng.* **2004**, 49, 954-964.
24. Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, 37, 559-568
25. Constantin, V. ; Adya, A. K. ; Popescu, A.M. Density, transport properties and electrochemical potential windows for the 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium chlorides based ionic liquids at several temperatures, *Fluid Phase Equilib.*, **2015**, 395, 58-66

ANEXO

Tabla A1. Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del DES oxalina. Densidad, ρ , velocidad de propagación del sonido, u , compresibilidad isoentrópica, κ_S , índice de refracción, n_D , refracción molar, R_m , tensión superficial, σ , capacidad calorífica molar isobárica, $C_{p,m}$, viscosidad cinemática, ν , y viscosidad dinámica, η .

Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del DES oxalina a $p = 0.1$ MPa en función de la temperatura, T : densidad, ρ , velocidad de propagación del sonido, u , compresibilidad isoentrópica, κ_S , índice de refracción, n_D , refracción molar, R_m , tensión superficial, σ , capacidad calorífica molar isobárica, $C_{p,m}$, viscosidad cinemática, ν , y viscosidad dinámica, η .^a

T / K	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\nu / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
278,15	1,24480	1926,08	216,55	-	-	73,03	355,4	558,7	695,5	1,006
280,65	1,24300	1919,47	218,36	-	-	72,92	356,4	449,0	558,1	1,257
283,15	1,24120	1912,88	220,18	1,466855	25,663	72,81	357,7	362,1	449,4	1,595
285,65	1,23939	1906,37	222,01	1,466189	25,669	72,64	359,0	296,5	367,5	1,880
288,15	1,23758	1900,05	223,82	1,465508	25,675	72,52	360,5	246,7	305,3	2,220
290,65	1,23577	1893,76	225,64	1,464830	25,680	72,42	361,5	206,3	255,0	2,610
293,15	1,23396	1887,59	227,45	1,464146	25,685	72,32	362,8	173,4	214,0	3,070
295,65	1,23223	1881,44	229,26	1,463465	25,689	72,22	364,1	147,2	181,4	3,560
298,15	1,23050	1875,22	231,11	1,462782	25,692	72,12	365,2	125,9	154,9	4,100
300,65	1,22876	1868,87	233,01	1,462091	25,696	72,02	366,7	107,3	131,9	4,660
303,15	1,22701	1862,54	234,93	1,461430	25,701	71,89	367,7	92,74	113,8	5,320
305,65	1,22526	1856,66	236,76	1,460734	25,704	71,77	369,2	80,39	98,5	6,080
308,15	1,22352	1850,94	238,56	1,460054	25,708	71,65	370,3	70,62	86,4	6,830
310,65	1,22178	1845,31	240,37	1,459372	25,711	71,52	371,5	61,24	74,8	7,690
313,15	1,22003	1839,62	242,20	1,458682	25,715	71,39	372,9	54,75	66,8	8,560
315,65	1,21829	1833,97	244,04	1,458008	25,719	71,26	374,2	47,70	58,1	9,630
318,15	1,21655	1828,39	245,89	1,457323	25,722	71,13	375,4	42,50	51,7	10,75
320,65	1,21481	1822,75	247,76	1,456634	25,726	71,03	376,7	38,02	46,2	11,73
323,15	1,21307	1817,09	249,67	1,455962	25,730	70,91	377,8	34,46	41,8	12,83

Tabla A1. Continuación

T / K	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\nu / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
325,65	1,21133	1811,38	251,61	1,455278	25,733	70,78	379,0	30,6	37,1	14,01
328,15	1,20960	1805,91	253,49	1,454598	25,737	70,65	380,3	28,4	34,4	15,25
330,65	1,20786	1799,58	255,65	1,453933	25,742	70,51	381,8	25,5	30,8	16,56
333,15	1,20613	1794,02	257,61	1,453276	25,746	70,42	382,8	23,0	27,8	17,89
335,65	1,20439	1788,49	259,58	1,452614	25,751	70,32	384,2	21,2	25,5	19,33
338,15	1,20265	1783,13	261,52	1,452028	25,759	70,20	385,5	19,3	23,2	20,80

^a Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ y $u(p) = 0,5 \text{ kPa}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, $u(T) = 0,005 \text{ K}$ y $u(p) = 0,5 \text{ kPa}$ para el índice de refracción, para el resto de propiedades son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbres combinadas expandidas U_c son $U_c(\rho) = 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-1} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 5\cdot 10^{-5}$, $U_c(\sigma) = 1\cdot 10^{-1} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(C_{p,m}) = 1\%$, $U_c(\nu) = 1\%$, $U_c(\eta) = 1\%$, $U_c(\kappa) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k = 2$).