

TRABAJO FIN DE GRADO

CALIBRACIÓN DE UN EQUIPO prhoT Y  
COMPORTAMIENTO VOLUMÉTRICO DE  
DOS DEEP EUTECTIC SOLVENTS

**Autor**

Mónica Sancho Blasco

Departamento de Química-Física

Universidad de Zaragoza

2021/2022

**Director**

José Muñoz Embid

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento al Doctor Carlos Lafuente por su inestimable labor de supervisión de la parte experimental de este trabajo.

## ÍNDICE

1. ABSTRACT .....	4
2. INTRODUCCIÓN/ANTECEDENTES .....	5
3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO .....	8
3.1 Objetivos académicos .....	8
3.2 Objetivos científicos .....	8
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	9
4.1 Productos .....	9
4.2 Proceso para la síntesis de NADESS:.....	9
4.3 Densímetro.....	9
4.4 Calibrado del densímetro.....	12
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	14
6. CONCLUSIONES .....	21
7. BIBLIOGRAFÍA.....	22

## 1. ABSTRACT

Firstly, we will investigate how the different types of solvents and their applications have evolved over the years. The advantages of each of them will also be analysed.

Next, the experimental work will begin, for which a calibration of the densimeter will be carried out, an essential prior operation for its correct use. Once calibrated, the density of two natural deep eutectic solvents, composed of Menthol-Alcamphor-Lidocaine (2:1:1) and Thymol-Alcamphor-Lidocaine (1:1:1:1) at different pressures (0.1-65 MPa) and temperatures (283.15-338.15 K), will be determined.

Once all the data have been collected, we will use the Tait equations to calculate the isothermal compression coefficient and the isobaric expansion coefficient. The results of the densities will be analysed, as well as the graphs obtained for each of the coefficients of the two solvents studied.

## RESUMEN

En primer lugar, se va a investigar cómo han ido evolucionando a lo largo de los años los distintos tipos de disolvente y sus aplicaciones. También se van a analizar las ventajas que presentan cada uno de ellos.

A continuación, se comenzará el trabajo experimental, para lo que se va a llevar a cabo una calibración del densímetro, operación previa imprescindible para su correcta utilización. Una vez calibrado, se llevará a cabo la determinación de la densidad de dos disolventes eutécticos profundos naturales, compuestos por Mentol-Alcanfor-Lidocaína (2:1:1) y por Timol-Alcanfor-Lidocaína (1:1:1) a distintas presiones (0,1-65 MPa) y temperaturas (283,15-338,15 K).

Una vez recopilados todos los datos vamos a utilizar las ecuaciones de Tait para calcular el coeficiente de compresión isotérmica y el de expansión isobárica. Se va a realizar un análisis de los resultados de las densidades, así como de las gráficas obtenidas para cada uno de los coeficientes de los dos disolventes estudiados.

## 2. INTRODUCCIÓN/ANTECEDENTES

La química verde se define como el “diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas”. Busca activamente nuevos disolventes para reemplazar los disolventes orgánicos comunes que presentan toxicidad inherente y tienen una alta volatilidad. [1] [2]

En las dos últimas décadas, los líquidos iónicos (ILs) han recibido una enorme atención por parte de la comunidad científica y el número de artículos publicados en la literatura ha crecido exponencialmente. A pesar de que presentan propiedades interesantes como baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, química y electroquímica, no son inflamables y tienen la capacidad de disolver o extraer varias sustancias, su ecología se ha puesto en tela de juicio debido a su escasa biodegradabilidad, biocompatibilidad y sostenibilidad y elevada toxicidad, presentándose los disolventes eutécticos profundos como una alternativa. [2] [3]

Los disolventes eutécticos profundos se definen como una mezcla de dos o más componentes, que pueden ser sólidos o líquidos y que en una composición determinada presentan una elevada depresión del punto de fusión que corresponde a un líquido a temperatura ambiente. Cuando los compuestos que constituyen los DES son metabolitos primarios, es decir, aminoácidos, ácidos orgánicos, azúcares o derivados de la colina, los DES se denominan disolventes eutécticos profundos naturales (NADES).[2] [4]

Tanto los NADES como los DES se forman como resultado del enlace de hidrógeno entre los compuestos receptores y los donantes, junto con otras interacciones intermoleculares como las fuerzas de Van der Waals y las electrostáticas.[5]

Los investigadores suelen utilizar el método de calentamiento para preparar disolventes eutécticos profundos. Este método consiste en mezclar y calentar los compuestos, bajo agitación constante, hasta que se forme un líquido homogéneo. La temperatura suele oscilar entre 50 y 100 °C. Sin embargo, una temperatura elevada puede conducir potencialmente a una degradación del disolvente eutéctico profundo debido a una reacción de esterificación, independientemente del método de preparación, como se demostró para disolventes basados en cloruro de colina y ácidos carboxílicos. [4]

Como hemos mencionado anteriormente, los disolventes eutécticos profundos no son compuestos puros, si no mezclas de dos o más compuestos puros. Este sistema está representado por un diagrama de fase sólido-líquido, que muestra la temperatura de fusión en función de la composición de la mezcla. Por lo tanto, si consideramos una mezcla binaria de los compuestos A y B, el punto eutéctico representa la composición y temperatura mínima de fusión a la que las curvas de fusión de ambos compuestos se encuentran. [4]

La denominación de disolvente eutéctico profundo sólo debe abarcar las mezclas con un punto de fusión inferior a la temperatura eutéctica ideal; de lo contrario, los disolventes eutécticos profundos no se llamarían “profundos” y no podrían diferenciarse de otras mezclas. [4]

Un disolvente eutéctico profundo debe ser líquido a la temperatura de funcionamiento, incluso si esto requiere una composición diferente a la eutéctica. [4]

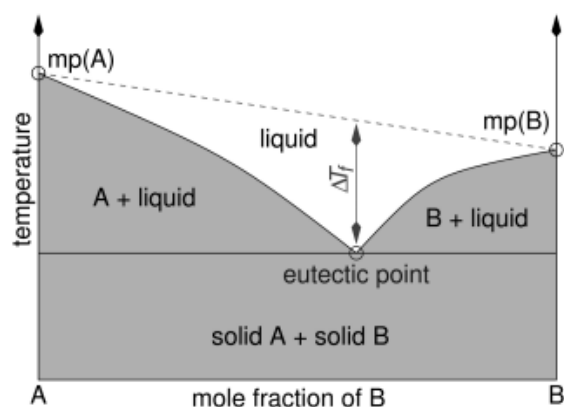


Figura 1. Representación esquemática de un punto eutéctico en un diagrama de fases de dos componentes.

Los disolventes eutécticos profundos constituyen los disolventes más considerados e investigados en la actualidad. Estos disolventes poseen propiedades muy interesantes lo que aumenta su posibilidad de sustituir a otros disolventes convencionales en numerosos sectores académicos y comerciales. Presentan baja toxicidad, baja presión de vapor y, por tanto, una baja volatilidad, no son inflamables y son compatibles con el agua, minimizan problemas medioambientales y reducen los costos de proceso, por lo que son respetuosos con el medio ambiente. [3] [4] [5]

Los DES han atraído la atención de la comunidad científica por sus potenciales aplicaciones. Se consideran un tipo de disolvente ecológico con muchas ventajas para la síntesis orgánica. Pero también se utilizan en biotecnología, procesos de separación y en aplicaciones biomédicas. Además, se han utilizado en la industria farmacéutica como excipientes para aumentar la solubilidad de fármacos hidrofóbicos, o en fórmulas de administración de fármacos. [3] [4]

Debido a todo esto, el número de artículos científicos relacionados con los DES ha ido creciendo en los últimos años. [3]

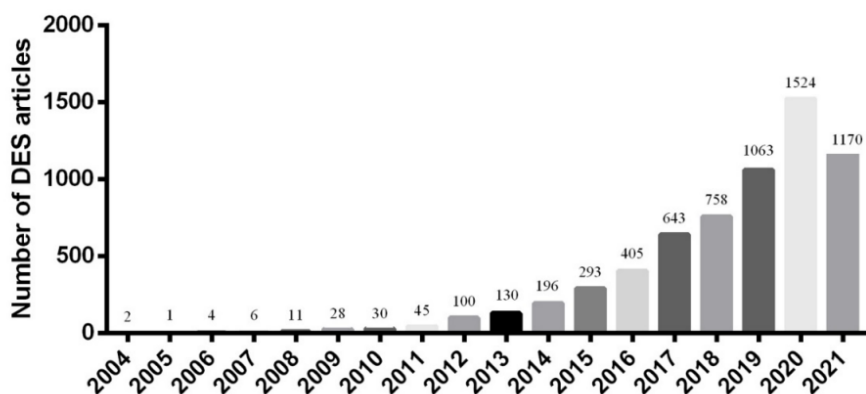


Figura 2. Evolución del número de manuscritos sobre los DES en el periodo 2004-2021 (Septiembre)

En los estudios sobre el metabolismo de las plantas y los animales, se ha observado un gran número de compuestos naturales estables con características y propiedades fisicoquímicas similares a los DES. [6]

Por último, tenemos los disolventes eutécticos profundos naturales (NADES) que se consideran altamente biodegradables y de baja toxicidad. Gracias a esto y a que presentan bajo coste, una alta capacidad de solubilización, buena selectividad y una insignificante volatilidad a temperatura ambiente han recibido una atención considerable en la industria bioquímica y alimentaria. Suelen estar compuestos por sustancias no tóxicas que se encuentran de forma natural en los alimentos, pueden incorporarse directamente a las fórmulas alimentarias sin necesidad de pasos adicionales de purificación, siendo una ventaja sobre los disolventes convencionales. [6] [7]

Una de las principales características de los NADES es su posibilidad de ser utilizados como disolventes de extracción para una amplia gama de moléculas. Su uso en la extracción depende de sus propiedades fisicoquímicas, como la viscosidad, la densidad, la miscibilidad y la polaridad. [7]

Los NADES se prevén ahora como la próxima generación de disolventes, y aunque todavía hay que seguir investigando, esta nueva clase de disolventes contribuirá sin duda a un desarrollo industrial más sostenible. [2]

### **3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO**

#### **3.1 Objetivos académicos**

- Aplicación de conocimientos adquiridos en los estudios del grado.
- Planificación y desarrollo de un trabajo experimental.
- Adquisición de destrezas para la utilización de programas para estudios de correlación (Origin)
- Realización de un análisis crítico de resultados.
- Análisis de la información bibliográfica y experimental disponible sobre un tema.
- Redacción de un trabajo en base a una normativa establecida.

#### **3.2 Objetivos científicos**

- Llevar a cabo la calibración de un equipo, en este caso un analizador de densidades.
- Realizar el estudio bibliográfico del estudio experimental que se va a realizar.
- Sintetizar disolventes eutécticos profundos naturales.
- Determinar la densidad de los NADES preparados en función de la presión y la temperatura.
- Llevar a cabo estudios de correlación de la información experimental.
- Analizar los resultados obtenidos.
- Redactar la memoria científica del trabajo realizado.



#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

##### 4.1 Productos

Los NADES, utilizados en este trabajo están compuestos por mentol, alcanfor y lidocaína en proporciones 2:1:1 y por timol alcanfor y lidocaína en proporciones 1:1:1.

Las características de los productos usados en la preparación de los NADES se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Productos utilizados en la preparación de los NADES.

COMPUESTO	CASA COMERCIAL	PUREZA	MASA MOLAR/ g mol <sup>-1</sup>	CAS
Mentol	Sigma-Aldrich	>99%	156,27	89-78-1
Alcanfor	Sigma-Aldrich	>98%	152,23	464-49-3
Timol	Sigma-Aldrich	>98,5%	150,22	89-83-8
Lidocaína	Sigma-Aldrich	>99,9%	234,34	137-58-6

##### 4.2 Proceso para la síntesis de NADESs:

El método para llevar a cabo la síntesis es muy simple y consiste en lo siguiente: Lo primero que hay que hacer es pesar los reactivos en estado sólido teniendo en cuenta las cantidades necesarias de cada compuesto para obtener la cantidad necesaria en la proporción deseada. Para realizar la pesada vamos a usar una balanza analítica en la cual colocaremos un vaso de precipitados e iremos añadiendo poco a poco el reactivo con ayuda de una espátula. La balanza analítica usada es una Sartouis AG Göttingen CP225D, su peso máximo de medida es 220 g y su incertidumbre es 0,1 mg.

Una vez tenemos 3 vasos de precipitados cada uno de ellos con un reactivo, comenzamos a añadir sobre uno de ellos los dos productos restantes. Cogemos el vaso de precipitados que contiene todos los reactivos sólidos y con ayuda de un agitador magnético con placa de calefacción obtenemos el disolvente líquido, es decir, el NADESs.

En este caso se han utilizado dos NADESs ya preparados.

##### 4.3 Densímetro

En este trabajo, se han determinado las densidades correspondientes a los dos NADESs a diferentes presiones y temperaturas.

El principio de medida está basado en la determinación electrónica de la dependencia del periodo de oscilación de un tubo en forma de U fabricado con Hastelloy C-276 (aleación de níquel-cromo-molibdeno que contiene tungsteno, que presenta una alta resistencia a la corrosión), dentro del cual se sitúa el fluido.

El equipo utilizado consta de un analizador Anton Para DMA HP, un controlador Anton Para DMA 5000 que se encarga de controlar la temperatura y de mostrar el periodo de vibración del tubo y, por último, un compresor manual a partir del cual se ejerce presión sobre el NADES una vez se encuentra dentro del analizador con ayuda de una manivela.



El analizador está formado por un tubo vibrante que trabaja a una frecuencia de 3 MHz. Se encarga de corregir de forma automática la influencia de la viscosidad de la muestra en la determinación de la densidad.

Para introducir el NADESs en su interior se puede usar uno de los orificios situado en uno de los laterales con ayuda de una jeringuilla o a través de uno de los dos orificios que tiene el compresor manual, que ha sido la opción utilizada en este trabajo.



Una vez que la cantidad de los NADESs en el interior del analizador es suficiente procedemos a ajustar la temperatura con ayuda del controlador.

Este controlador o célula externa nos proporciona información de la temperatura y presión del trabajo y del periodo de vibración en las condiciones seleccionadas, dato que nos permitirá calcular la densidad del producto presente en el tubo.



Cuando se ha llegado a la temperatura deseada y se ha comprobado que las llaves del compresor manual están perfectamente cerradas se puede comenzar a medir a distintas presiones. Para realizar cambios en las presiones hay que girar la manivela, si se gira hacia el lado derecho se producirá un aumento de la presión mientras que si se gira hacia el lado izquierdo se producirá justo lo contrario, es decir, una disminución de la presión.

Conforme se va ajustando la presión se van anotando los valores correspondientes al periodo los cuales son proporcionados por la célula externa como se ha mencionado anteriormente.

Una vez tenemos todos los valores necesarios a las distintas presiones y temperaturas, procedemos a limpiar el equipo y así evitar la contaminación de las nuevas muestras.

Para realizar una correcta limpieza, lo primero que hay que hacer es vaciar el equipo, para ello habrá que abrir la llave correspondiente al orificio por el que hemos introducido la muestra. Una vez se ha vaciado el equipo, se llena con acetona o etanol (dependiendo del producto con el que estemos trabajando) y se vuelve a vaciar, este llenado y vaciado se realiza varias veces para asegurarnos de que no queda ninguna traza de NADES en el interior del analizador.

A continuación, se hace uso de un compresor de aire, situando su boquilla en el otro orificio que posee el compresor manual, y se hace pasar aire para terminar de limpiar y secar el equipo y así asegurarnos de que está completamente limpio. Además, para saber si efectivamente el analizador está perfectamente limpio, se comprueba que el valor del periodo coincida con el del aire a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Cuando ya hemos hecho todas las mediciones deseadas, se calcula la densidad de la muestra, relacionada con el periodo de vibración a través de la siguiente expresión:

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

A y B: constantes del equipo calculadas en el proceso de calibración.

$f_1$  y  $f_2$  : términos de corrección para la temperatura y la viscosidad.

$\tau$ : periodo de vibración de la muestra

$\tau_0$ : periodo de vibración de un fluido de referencia.

#### 4.4 Calibrado del densímetro

Como se ha indicado, en la relación entre el periodo de vibración y la densidad intervienen dos constantes, A y B, que es necesario determinar previamente a través del calibrado del equipo, usando para ello productos de densidad conocida. En este caso, el calibrado se ha realizado usando hexano, 1,2-diclorometano, agua y aire, productos disponibles con muy alta pureza y cuya densidad es conocida con gran precisión. Además, las densidades de estos productos permiten abarcar un rango de densidades relativamente amplio.

Siguiendo el procedimiento descrito, se determinan los periodos en función de la presión y la temperatura para los productos usados en el calibrado y, conocida en este caso la densidad, se utiliza la ecuación que relaciona ambas propiedades para determinar las constantes A y B.

Las densidades de los productos utilizados en el calibrado han sido obtenidas y sus características aparecen en la Tabla 2.

Tabla 2. Productos utilizados en el calibrado y verificación del densímetro.

COMPUESTO	CASA COMERCIAL	PUREZA	MASA MOLAR / $\text{g mol}^{-1}$	CAS
Aire	-	-	-	-
Agua <sup>1</sup>				7732-18-5
n-Hexano	Sigma-Aldrich	>99,2	86,18	110-54-3
Diclorometano	Sigma-Aldrich	>99,5	84,93	75-09-2
Tolueno	Fluka	>99,7	92,14	108-88-3

<sup>1</sup>Agua Milli Pore MilliQ con resistividad 18,2 MW · cm.

El calibrado ha sido verificado con tolueno, comparando las densidades determinadas en función de la presión (0.1-65 MPa) y la temperatura (283.15-333.15 K) con las obtenidas con la ecuación de estado recomendada por el National Institute of Standards and Technology (NIST)\*. La desviación de las medidas realizadas frente al valor previsto por la ecuación de estado para las determinaciones realizadas puede verse en la figura 1. Las determinaciones, globalmente, muestran una desviación media relativa (MRD) de 0,01.

$$MRD(\rho)_{\text{tolueno}} = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{\rho_{lit} - \rho_{exp}}{\rho_{lit}} \right| = 0.01\%$$

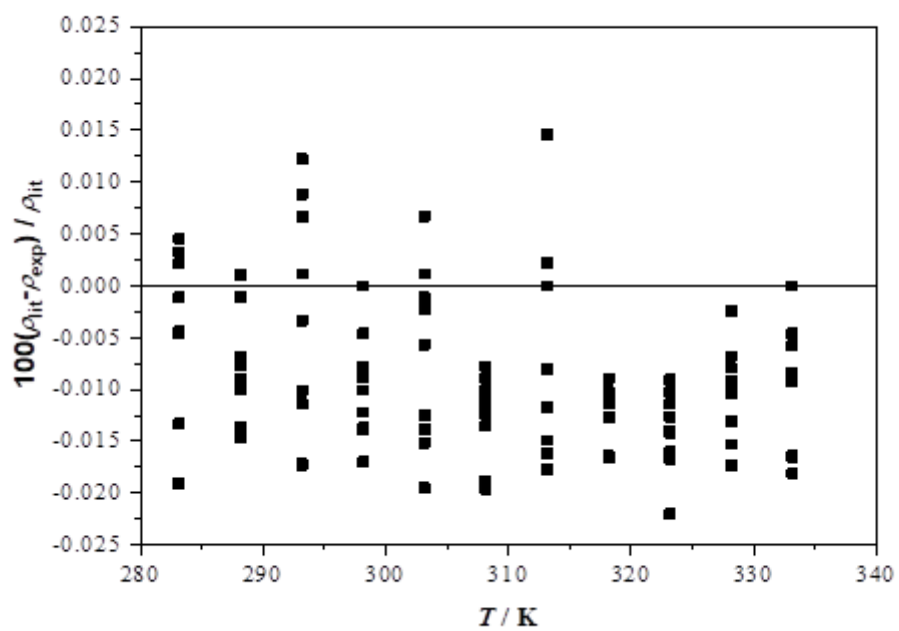


Figura 3. desviación de las medidas realizadas frente al valor previsto por la ecuación de estado para las determinaciones realizadas [8]

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para poder calcular distintas propiedades termodinámicas vamos a usar el modelo de Tait, para ello vamos a hacer una correlación de los datos que hemos obtenido de temperatura, presión y densidad. El modelo de Tait se rige por la siguiente ecuación:

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

En esta ecuación, el parámetro C es independiente de la temperatura.

Suponiendo que los parámetros  $\rho_0$  y B dependen de la temperatura, vamos a establecer la presión de referencia ( $p_0$ ) en 0,1 MPa.

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

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

En la ecuación (2), los parámetros de  $A_i$  se pueden ajustar simultáneamente a datos de densidad experimental dependientes de la temperatura a presión atmosférica ( $p_0 = 0,1$  MPa).

Las desviaciones cuadráticas medias relativas (RMSDr (%)) entre los datos correlacionados y los datos experimentales de densidades se han usado como valores estadísticos para los ajustes de Tait:

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

Donde n es el número de datos experimentales.

*Tabla 2. Parámetros de la ecuación de Tait junto con las correspondientes desviaciones absolutas medias, MAD( $\rho$ ), para los sistemas estudiados.*

	Mentol:Alcanfor:Lidocaína (2:1:1)	Timol:Alcanfor:Lidocaína (1:1:1)
$A_0$ (kg·m <sup>-3</sup> )	1167,26	1253,35
$A_1$ (kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	-0,7785	-1,0736
$A_2$ (kg·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-2</sup> )	0,000046	0,000522
C	0,0724	0,0727
$B_0$ (MPa)	259,99	400,11
$B_1$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	-0,4484	-1,2444
$B_2$ (MPa·K <sup>-2</sup> )	-0,000190	0,001030
MAD( $\rho$ ) (kg·m <sup>-3</sup> )	0,12	0,13

En la tabla se recogen los datos de las constantes que se han usado en las ecuaciones mencionadas anteriormente y se observa como el valor de estas constantes varía en función del NADES que estamos estudiando.

Par llevar a cabo un análisis de la dependencia de la densidad con la temperatura y la presión se utilizan la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ) y la constante de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ). Ambas propiedades se pueden calcular a través de relaciones termodinámicas en las que las derivadas parciales de presión y temperatura con la densidad se han calculado usando la ecuación de Tait:

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

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

A continuación, se representan las densidades en función de la presión y la temperatura junto con las compresibilidades isotérmicas y las expansibilidades isobáricas que hemos calculado.

#### -Disolución de Mentol:Alcanfor:Lidocaína (2:1:1)

La figura 4 indica la relación que existe entre la densidad y la presión a diferentes temperaturas. Se observa como la densidad ( $\rho$ ) aumenta conforme aumenta la presión, siendo el ascenso para este intervalo de temperatura practicamente casi lineal. También se puede observar como las medidas que se han hecho a temperaturas más elevadas tienen menor densidad (zona inferior de la gráfica) y las que se han hecho a menores temperaturas tienen mayor densidad (zona superior de la gráfica). Por lo tanto, las evoluciones de la densidad con la presión y con la temperatura son las esperadas para un sistema líquido.

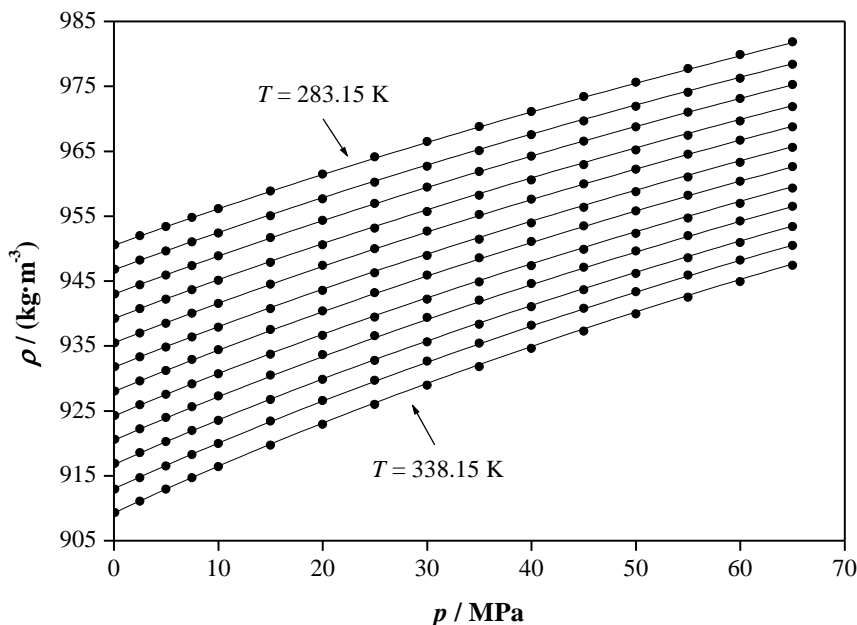


Figura 4. Densidad,  $\rho$ , en función de la temperature y la presión para la disolución 1: (●) densidades experimentales, (—) valores calculados con la ecuación de Tait.

La figura 5 representa la evolución de la constante de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) con respecto a la presión a diferentes temperaturas. Se observa un comportamiento determinado. A medida que aumenta la presión, disminuye la constante de expansión isobárica, pero al comparar la disminución de las constantes a distintas temperaturas se aprecia como no todas están regidas por el mismo comportamiento.

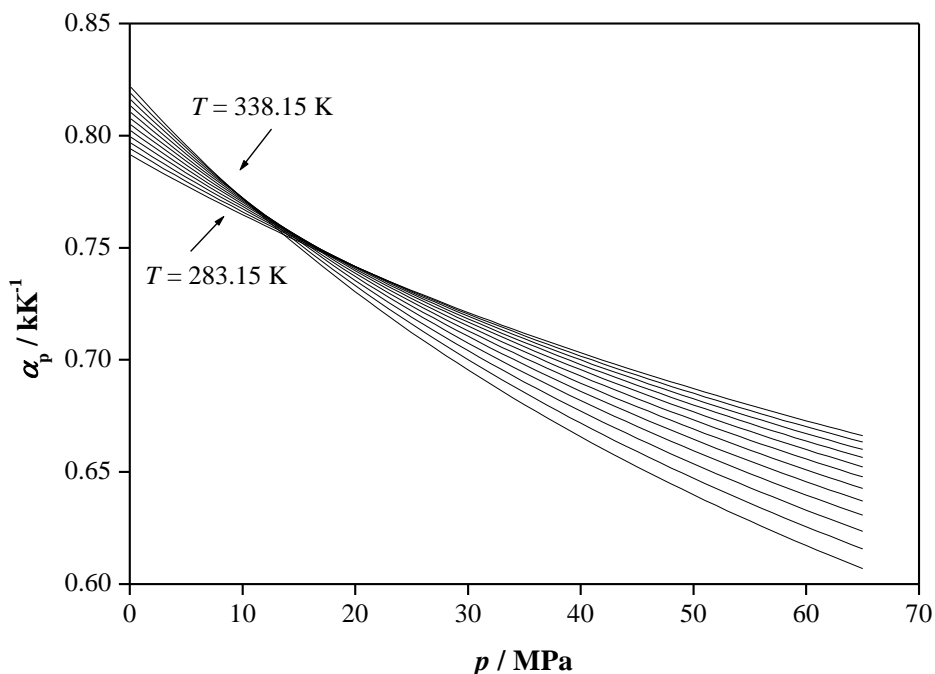


Figura 5. Expansibilidad isobárica,  $\alpha_p$ , en función de la temperatura y la presión para la disolución 1: (—) valores calculados con la ecuación de Tait

Las medidas del NADES que se han realizado a altas temperaturas sufren una disminución de la constante de expansión isobárica elevada cuando aumenta la presión, mientras que las medidas que se han realizado a bajas temperaturas sufren una disminución de la constante de expansión isobárica produciéndose un cambio menor. Esto significa que llega un momento en el que a un determinado valor de presión, entre 15 y 20 MPa, las constantes de expansión convergen en dicho valor a pesar de haber sido tomadas a distintas temperaturas.

Una vez hemos pasado el punto donde convergen, el orden se invierte, esto quiere decir que las medidas de los NADES tomadas a bajas temperaturas, antes del punto de convergencia tienen los valores de expansión isobárica más bajos, pero al aumentar la presión a partir de este punto tienen valores más altos para la constante.

Las medidas de los NADES tomadas a altas temperaturas y bajas presiones (antes del punto de convergencia) tienen un valor constante de expansión isobárica superior al resto, pero se invierten una vez hemos pasado el punto de convergencia y pasan a ser las que menor constante tienen a altas presiones.

En la figura 6 se puede ver la evolución de la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ), se observa como disminuye la constante a medida que aumentamos la presión. Cuanto mayores son los valores de compresión isotérmica iniciales más pronunciada es su disminución a medida que se aumenta la presión, aunque conforme nos acercamos al final este descenso se vuelve menor.



Las medidas de los NADES que se han hecho a temperaturas elevadas tienen una constante mayor.

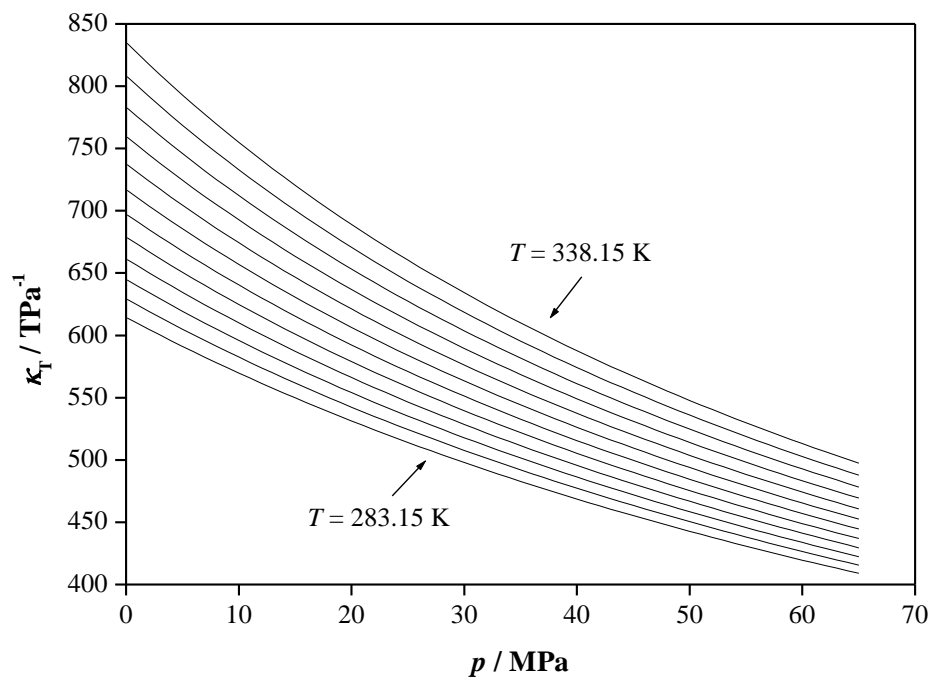


Figura 6. Compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , en función de la temperatura y la presión para la disolución 1: (—) valores calculados con la ecuación de Tait.

### -Disolución de Timol:Alcanfor:Lidocaína (1:1:1)

La figura 7 muestra la variación de la densidad ( $\rho$ ) a diferentes temperaturas en función de la presión. Al aumentar la presión, la densidad aumenta casi de forma lineal. Las medidas realizadas a bajas temperaturas tienen mayor densidad que las que se han llevado a cabo a temperaturas mayores ( presentan una densidad menor).

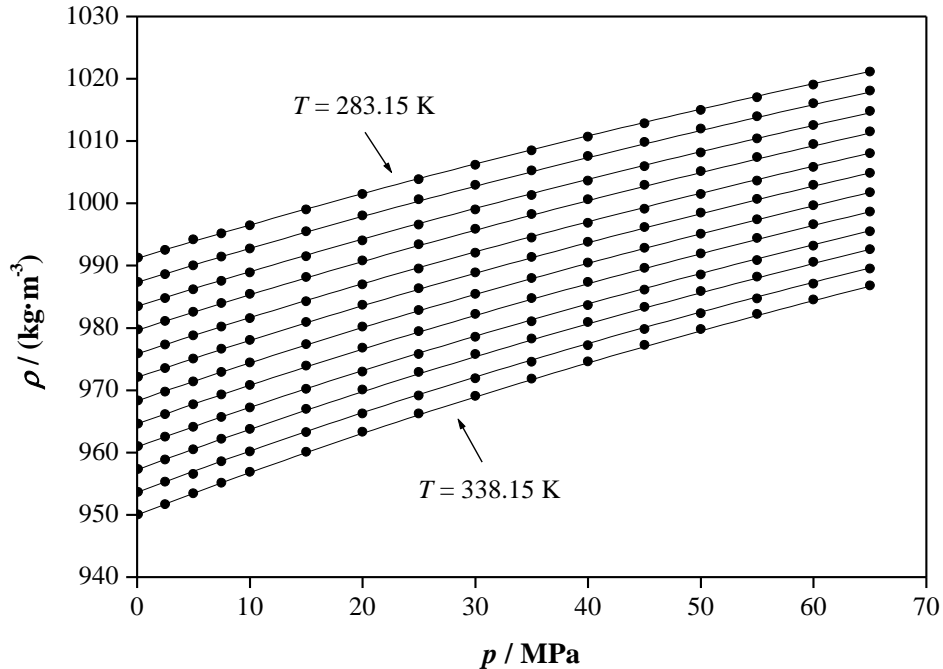


Figura 7. Densidad,  $\rho$ , en función de la temperatura y la presión para la disolución 2: (●) densidades experimentales, (—) valores calculados con la ecuación de Tait.

La figura 8 representa como varía la constante de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) en función de la presión. Se observa que al aumentar la presión se produce una disminución de la constante de expansión isobárica. Además, las medidas del NADES que han sido tomadas a bajas temperaturas presentan un valor de constante de expansión isobárica mayor. También se observa como las medidas que se han tomado a distintas temperaturas tienen valores similares a presiones bajas, mientras que estos valores difieren en mayor magnitud a presiones altas.

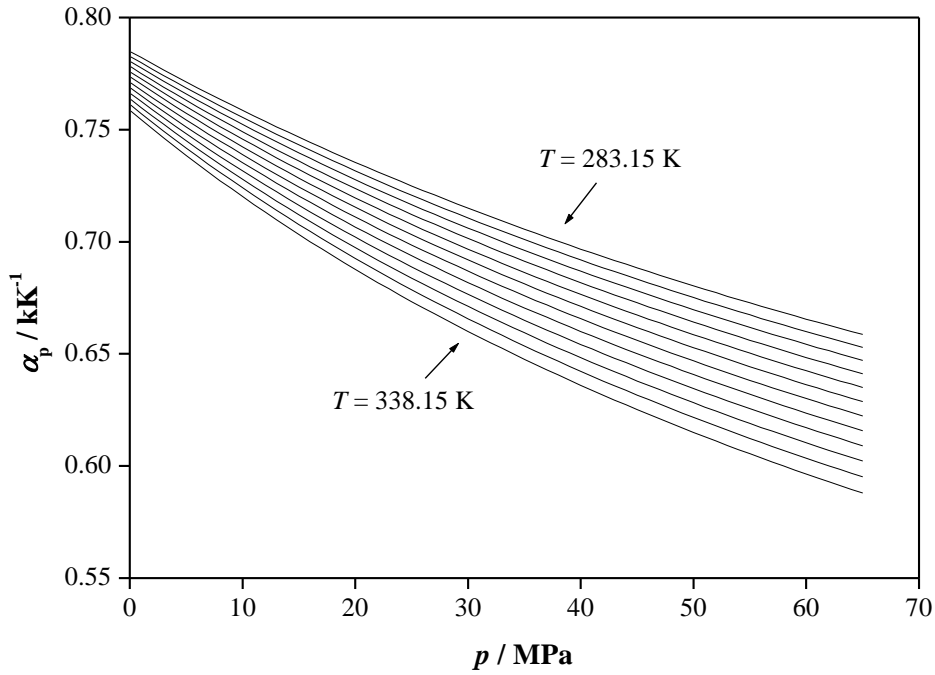


Figura 8. Expansibilidad isobárica,  $\alpha_p$ , en función de la temperatura y la presión para la disolución 2: (—) valores calculados con la ecuación de Tait.

La figura 9 muestra la variación de la constante de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ ), en función de la presión. Al aumentar la presión, la constante disminuye. Las medidas de los NADES que se han realizado a bajas temperaturas tienen un valor de constante de compresión isotérmica menor.

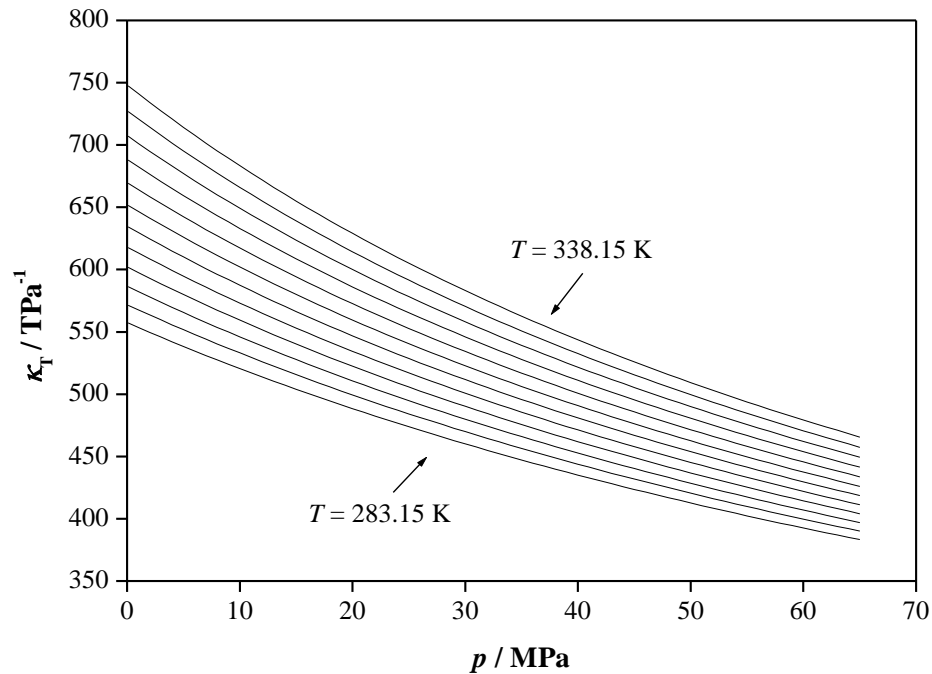


Figura 9. Compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , en función de la temperatura y la presión para la disolución 2: (—) valores calculados con la ecuación de Tait.

Cuanto más grandes son los valores de compresión isotérmica iniciales más pronunciada es la disminución conforme se aumenta la presión, cuando nos acercamos al final este descenso se vuelve menor.

Al comparar las gráficas entre sí se observa como el disolvente más denso es el que está compuesto por timol:alcanfor:lidocaína (1:1:1).

Fijándonos en las gráficas de expansión isobárica se observa que el NADES compuesto por mentol:alcanfor:lidocaína (2:1:1) es el que mayor coeficiente presenta.

Y por último, si nos fijamos en las gráficas de compresión isotérmica se observa como el disolvente formado por mentol:alcanfor:lidocaína(2:1:1).

## **6. CONCLUSIONES**

1. Se ha calibrado el analizador de densidades Anton Paar DMA 5000 y se ha comprobado su correcto funcionamiento con tolueno.
2. Se han sintetizado los NADES compuestos por Mentol-Alcanfor-Lidocaína (2:1:1) y por Timol-Alcanfor-Lidocaína (1:1:1).
3. Se han determinado experimentalmente la densidad de los NADES preparados, entre las temperaturas de 283,15K y 338,15K, en el intervalo de presión de 0 a 65 MPa.
4. Con ayuda de la ecuación de Tait, a partir de las propiedades experimentales determinadas, se han obtenido los coeficientes de expansión isobárica ( $\alpha_p$ ) y los coeficientes de compresión isotérmica ( $\kappa_T$ )
5. Se ha realizado el análisis de los resultados obtenidos, tanto los experimentales como los derivados, y se ha encontrado en todos los casos que tanto los valores como su evolución son razonables.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Anastas ,Paul; Eghbali,Nicolas. Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews, (2010), 39(1) , 301-312.
- [2] Paiva, Alexandre; Craveiro,Rita; Aroso,Ivo;Martins,Marta,Reis,Rui L.;Duarte, Ana Rita C. Natural Deep Eutectic Solvents – Solvents for the 21st Century. ACS, Sustainable Chemsitry and Engineering, (2014), 2(5), 1063-1071.
- [3] Lomba,Laura;Ribate,Pilar; Sangüesa, Estela; Concha, Julia; Garralaga,Pilar;Errazquin,Diego; García,Cristina B; Giner, Beatriz. Deep Eutectic Solvents: Are they safe? Appl.Sci. , 2021, 11, 10061.
- [4] El Achkar,Tracy;Greige-Gerges,Hélène; Fourmentin, Sophie. Basics and properties of Deep eutectic solvents: a review. Environmental Chemistry Letters, (2021), 19 (4), 3397-3408.
- [5] Santana,Ana P.R.;Mora-Vargas,Jorge A.;Guimarães,Taciana G.S.;Amaral,Clarice D.B.;Oliveira Andrea;Gonzalez,Mario H. Sustainable synthesis of natural Deep eutectic solvents (NADES) by different methods. Journal of Molecular Liquids, (2019), 293.
- [6] Savi,Lizandra Kamradt;Carpiné,Danielle;Waszczynskyj,Nina;Ribani,Rosemary Hoffmann; Haminiuk,Charles Windson Isidoro. Influence of temperature, water content and type of organic acid on the formation, stability and properties of functional natural deep eutectic solvents. Fluid Phase Equilibra, (2019), 488, 40-47.
- [7] Mišan,Aleksandra; Nađpal Jelena; Stupar, Alena; Pojić, Milica; Mandić, Anamarija; Verpoorte,Robert; Choi, Young Hae. The perspectives of natural deep eutectic solvents in agri-food. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, (2020), 60(15), 2564-2592.
- [8] Lemmon, E.W. and Span, R., Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids, J. Chem. Eng. Data, 2006,51:785-850.