Departamento de Enxeñaria Química

Escola Técnica Superior de Enxeñaria

Universidade de Santiago de Compostela

Caracterización Físico – Química de Sistemas Orgánico – Acuoso

y

Acuoso - Acuoso

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidade de Santiago de Compostela.

Santiago de Compostela a 24 de Septiembre de 2013.

Ana María Gayol González

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Departamento de Enxeñaria Química

Escola Técnica Superior de Enxeñaria

Universidade de Santiago de Compostela

El Dr. ***Antonio Blanco Seoane***, el Dr. ***Diego Gómez-Díaz*** y el Dr., ***José Manuel Navaza Dafonte***, Profesores del Departamento de Ingeniería Química de la Universidade de Santiago del en la E.T.S.E.

CERTIFICAN:

Que el trabajo de investigación titulado "**CARACTERIZACIÓN FÍSICO – QUÍMICA DE SISTEMAS ORGÁNICO –ACUOSO Y ACUOSO - ACUOSO**" constituye la memoria, que para optar al Grado de Doctor por la Universidade de Santiago de Compostela (programa de doctorado de Ingeniería Química y Ambiental) presenta Dña. **Ana María Gayol González** y que ha sido realizado bajo nuestra dirección, en los laboratorios del grupo GI-1621 (PF &PT) del Departamento de Ingeniería Química de la Escola Técnica Superior de Enxeñaria.

Y, para que así conste a los efectos oportunos, firmamos el presente informe en Santiago de Compostela a 24 de Septiembre de 2013.

Dr. Antonio Blanco Seoane **Dr. Diego Gómez Díaz** **Dr. José Manuel Navaza Dafonte**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Agradecimientos

Después de varios años de trabajo en el desarrollo de esta Tesis Doctoral ha llegado el momento de su finalización quisiera expresar mi más sincero agradecimiento:

A mis directores de Tesis, Dr. Antonio Blanco Seoane, Dr. Diego Gómez-Díaz y, Dr. José Manuel Navaza Dafonte, por inestimable labor de dirección y asesoría en el presente trabajo, por todo su apoyo, su enorme paciencia, dedicación a lo largo de este tiempo y que han hecho realidad esta Tesis Doctoral. Quisiera hacer un agradecimiento especial al Dr. Diego Gómez-Díaz, por su constante ayuda en la realización de este trabajo de investigación, tanto en el aspecto personal, como profesional.

Al Grupo E.Q.E.A. de la Universidad de Vigo, y especialmente a Dra. Estrella Álvarez da Costa, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de dicha Universidad, por acogerme en su grupo de investigación, poner a mi disposición todos los medios técnicos necesarios para la realización de este trabajo, y personales, entre los que destaco su gran apoyo, ayuda incondicional, experiencia, y el grato ambiente de trabajo del que disfruté a lo largo de mi estancia.

Al Dr. José Luis Legido Soto, Catedrático del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Vigo, por su ayuda, y por las facilidades que me ha dado para la realización de esta Tesis.

Dr. Francisco Javier Deive Herva de la Universidad de Vigo, por su generosidad al orientarme en el desarrollo de la Tesis.

Dr. Antonio Correa Otero, Dr. José María Correa Otero y Dr. Fernando Cerdeira Pérez de la E.I.I. de la Universidad de Vigo por haberme guiado en la elaboración de este trabajo de investigación.

A D. Santiago Castelo Boo, Profesor del Departamento de Informática de la E.I.I. de la Universidad de Vigo, por asesorarme en el desarrollo de este trabajo.

A D. Manuel Iglesias Pérez, por su colaboración en el proceso de diseño de la portada de la Tesis.

A Dña. Marifé Salgado González del laboratorio de Física Aplicada por su ayuda en el trabajo experimental.

A D. Francisco Javier Tamajón Álvarez, por su compañerismo durante mi estancia en el Grupo E.Q.E.A.

A mis amigos por su inestimable ayuda y apoyo, a lo largo de este tiempo.

A todas las personas que han colaborado, de algún modo, con la finalidad de que este trabajo se haya llevado a cabo.

A mis padres, a quienes dedico esta Tesis Doctoral, por su apoyo permanente e incondicional.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Índice

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Índice

1 OBJETIVO 3

1.1 Objetivo. 3

2 INTRODUCCIÓN 7

2.1 Procesos de extracción líquido – líquido. 7

2.1.1 Sistemas orgánico – acuoso. 7

2.1.1.1 Tipos de sistemas orgánico - acuoso. 9

2.1.1.2 Aplicaciones de los sistemas orgánico - acuoso. 10

2.1.1.2.1 Extracción de biocarburantes. 10

2.1.1.2.2 Industria alimentaria. 10

2.1.2 Sistemas acuoso – acuoso. 10

2.1.2.1 Tipos de sistemas acuosos bifásicos. 14

2.1.2.2 Aplicaciones de los sistemas acuosos bifásicos. 16

2.1.2.2.1 Extracción de contaminantes. 16

2.1.2.2.2 Extracción de proteínas. 17

2.1.2.2.3 Extracción de material genético. 18

2.1.2.2.4 Extracción de antioxidantes. 19

2.1.2.2.5 Extracción de células y orgánulos celulares. 20

2.2 Propiedades físicas. 20

2.3 Bibliografía. 27

3 MATERIALES Y MÉTODOS. 35

3.1 Desarrollo experimental. 35

3.1.1 Productos químicos utilizados 35

3.1.2 Caracterización física 36

3.1.3 Descripción de equipos y procedimiento de medida. 37

3.2 Metodología empleada 46

3.3 Estudio de las propiedades físicas. 49

3.4 Calculo de las propiedades derivadas. 49

3.5 Bibliografía. 54

4 SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ORGÁNICO - ACUOSO. 55

4.1 Determinación de las propiedades físicas de los n-alcanos. 55

4.2 Procesos de extracción líquido – líquido con compuestos orgánicos. 59

4.2.1 Sistemas orgánico – acuoso. 60

4.2.1.1 Sistemas binarios 60

4.2.1.1.1 Sistema etanol – agua 62

4.2.1.1.2 Sistema etanol – n-hexano 65

4.2.1.1.3 Sistema etanol – n-heptano 68

4.2.1.1.4 Sistema etanol – n-octano 69
4.2.1.1.5 Sistema etanol – n-nonano 71
4.2.1.1.6 Sistema n-hexano – n-heptano 74
4.2.1.1.7 Sistema n-hexano – n-octano 75
4.2.1.1.8 Sistema n-hexano – n-nonano 77
4.2.1.2 Sistemas ternarios 80
4.2.1.2.1 Sistemas Homogéneos 82
4.2.1.2.1.1 Sistema etanol - *n*-hexano - *n*-heptano 82
4.2.1.2.1.2 Sistema etanol - *n*-hexano - *n*-octano 84
4.2.1.2.1.3 Sistema etanol - *n*-hexano – *n*-nonano 86
4.2.1.2.2 Sistemas Heterogéneos 89
4.2.1.2.2.1 Sistema etanol - *n*-hexano - agua 91
4.2.1.2.2.2 Sistema etanol - *n*-heptano - agua 93
4.2.1.2.2.3 Sistema etanol - *n*-octano - agua 95
4.2.1.2.2.4 Sistema etanol - *n*-nonano - agua 98

4.3 Bibliografía. 101

5 SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ACUOSO – ACUOSO 107

5.1 Sistemas binarios 108
5.1.1 Sistema Tween 20 – agua 110
5.1.2 Sistema Triton X-102 – agua 114
5.1.3 Sistema Na_2SO_4 – agua 117
5.1.4 Sistema $Na_2S_2O_3$ – agua 120
5.1.5 Sistema K_2HPO_4 – agua 122
5.1.6 Sistema K_3PO_4 – agua 124

5.2 Sistemas ternarios 127
5.2.1 Sistemas Tween 20 - sal – agua 129
5.2.1.1 Sistema Tween 20 – Na_2SO_4 – agua 130
5.2.1.2 Sistema Tween 20 – $Na_2S_2O_3$ – agua 138
5.2.1.3 Sistema Tween 20 – K_2HPO_4 – agua 143
5.2.1.4 Sistema Tween 20 – K_3PO_4 – agua 147
5.2.2 Sistemas Triton X-102 - sal - agua 152
5.2.2.1 Sistema Triton X-102 – Na_2SO_4 – agua 153
5.2.2.2 Sistema Triton X-102 – $Na_2S_2O_3$ – agua 159
5.2.2.3 Sistema Triton X-102 – K_2HPO_4 – agua 167
5.2.2.4 Sistema Triton X-102 – K_3PO_4 - agua 171

5.3 Bibliografía 176

6 CONCLUSIONES. 181

7 PRODUCCIÓN CIENTIFÍCA 185

7.1 Artículos aceptado – publicados 185

8 ANEXOS EN SOPORTE INFORMÁTICO

A Tablas de Propiedad

B Curvas binodales

C Rectas de reparto

D Propiedades derivadas

E Tablas de parámetro de ajuste de ATPs con Tween 20

F Tablas de parámetro de ajuste de ATPs con Triton X-102

G Gráficas

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Capítulo 1

Objetivo

1 OBJETIVO 3

1.1 Objetivo. 3

1 OBJETIVO

1.1 Objetivo.

En la presente Tesis Doctoral se pretende realizar el estudio de caracterización físico-química y de equilibrio líquido-líquido de mezclas binarias y ternarias de potencial uso o aplicación en procesos de extracción líquido-líquido involucrando tanto fases orgánicas como acuosas, debido a la necesidad de datos termodinámicos para sistemas de tipo heterogéneo, que son las que actualmente están menos estudiados debido a su mayor complejidad. Dicha caracterización se basa en la determinación de propiedades termodinámicas básicas como son el índice de refracción, la densidad y la velocidad del sonido y a partir de estas, las propiedades termodinámicas derivadas: variación del índice de refracción, compresibilidad isoentrópica, variación de la compresibilidad isoentrópica y volumen molar de exceso.

Los sistemas objeto de estudio en el presente trabajo están basados en el uso de alcanos lineales alifáticos (*n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano- *n*-nonano), etanol, agua, polímeros (Tween 20 y Tritón X-102) y las siguientes sales de sodio y potasio: sulfato sódico (Na_2SO_4), tiosulfato sódico ($Na_2S_2O_3$), dipotasio hidrogeno fosfato (K_2HPO_4)y fosfato potásico (K_3PO_4), ya que los estudios realizados sobre algunos de ellos hasta el día de hoy son escasos.

Los sistemas que se estudian en este trabajo serán las mezclas binarias etanol + n-alcanos (*n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano- *n*-nonano), alcano-alcano *n*-hexano +(*n*-heptano, *n*-octano- *n*-nonano), las mezclas ternarias agua + etanol + (*n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano- *n*-nonano), las mezclas binarias polímero + agua, sal + agua y las mezclas ternarias polímero (Tween 20 o Tritón X-102) + agua + sal. Empleando estos componentes, se analizan sistemas tanto homogéneos (una fase) como heterogéneos (dos fases). Las propiedades derivadas que se obtienen a partir de las medidas experimentales, se ajustan mediante distintas ecuaciones de correlación en función del número de componentes y de su naturaleza.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo se encuentra centrado en la necesidad de la caracterización de nuevos sistemas con distintas aplicaciones, por ejemplo en el caso de sistemas orgánico-acuoso en la industria de los carburantes, donde se procede a la generación de la mezcla de etanol + gasolina; y en el caso de sistemas de dos fases acuosas, en la industria de alimentos, cosméticos , detergentes, productos farmacéuticos, lubricantes de petróleo, industria del papel, industria textil y son fácilmente biodegradables.

El desarrollo experimental y de análisis y discusión de resultados correspondiente a la presente Tesis Doctoral se realizó en el Grupo de Propiedades Físicas y Procesos de Transferencia (GI-1621) del Departamento de Ingeniería Química en la Universidad de

Santiago de Compostela, donde se desarrolló un estudio de caracterización en relación a distinta propiedades físicas de sistemas orgánico - orgánico, orgánico – acuoso y acuoso – acuoso con potencial uso en procesos de extracción líquido – líquido involucrando tanto fases orgánicas como acuosas.



Capítulo 2

Introducción

2 INTRODUCCIÓN..... 7
2.1 Procesos de extracción líquido – líquido. 7
2.1.1 Sistemas orgánico – acuoso. 7
2.1.1.1 Tipos de sistemas orgánico - acuoso..... 9
2.1.1.2 Aplicaciones de los sistemas orgánico - acuoso..... 10
2.1.1.2.1 Extracción de biocarburantes. 10
2.1.1.2.2 Industria alimentaria..... 10
2.1.2 Sistemas acuoso – acuoso..... 10
2.1.2.1 Tipos de sistemas acuosos bifásicos. 14
2.1.2.2 Aplicaciones de los sistemas acuosos bifásicos. 16
2.1.2.2.1 Extracción de contaminantes..... 16
2.1.2.2.2 Extracción de proteínas. 17
2.1.2.2.3 Extracción de material genético. 18
2.1.2.2.4 Extracción de antioxidantes..... 19
2.1.2.2.5 Extracción de células y orgánulos celulares..... 20
2.2 Propiedades físicas..... 20
2.3 Bibliografía. 27

2 INTRODUCCIÓN.

El desarrollo experimental de análisis y discusión de resultados correspondiente a la presente Tesis Doctoral se realizó en el Grupo de Propiedades Físicas y Procesos de Transferencia (GI-1621) del Departamento de Ingeniería Química en la Universidad de Santiago de Compostela, donde se desarrolló un estudio de caracterización en relación a distinta propiedades físicas de sistemas orgánico - orgánico, orgánico – acuoso y acuoso – acuoso con potencial uso en procesos de extracción líquido – líquido involucrando tanto fases orgánicas como acuosas.

2.1 Procesos de extracción líquido – líquido.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se emplearon distinto tipo de fases líquidas las cuales pueden ser usadas en procesos de extracción líquido -líquido, como el caso de los sistemas heterogéneos, ya que por medio del contacto entre varios líquidos que son insolubles o parcialmente insolubles entre sí, se procede a la separación. Es el caso de *n*-alcanos con agua, en los cuales las sustancias que se utilizan se distribuyen entre las dos fases. Por ejemplo, el etanol es soluble con el agua y con el *n*-alcano, pero el *n*-alcano es insoluble en agua, se produce por lo tanto una separación de fases dando lugar a las denominadas fase orgánica y fase acuosa. Estas fases se separan por decantación. Lo mismo ocurre en los sistemas ternarios acuoso – acuoso aunque empleando solamente gua como disolvente.

2.1.1 Sistemas orgánico – acuoso.

En la presente Tesis Doctoral, se puede definir un sistema orgánico-acuoso bifásico como un tipo de equilibrio líquido-líquido, que se compone de una disolución orgánico-acuosa en la que se encuentran disueltos etanol, agua y un *n*-alcano (*n*-hexano[1], *n*-heptano[2], *n*-octano, *n*-nonano). Dependiendo de la concentración de *n*-alcano y/o agua, se produce la aparición de dos fases, una inferior más densa que se trata de la fase acuosa y una superior ligera que es la fase orgánica. Este hecho permite realizar una separación de fases como se oberva en la Figura 1-1.

Los sistemas bifásicos de tipo orgánico - acuoso, contienen etanol porque si se mezcla con gasolina actúa como carburante y en estos sistemas también se presentan los *n*-alcanos no ramificados. Esta mezcla ternaria de etanol + agua + *n*-alcano, mediante un proceso de destilación permite la obtención de carburantes. En estos sistemas que son

[1] Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D. (2007) Isobaric vapour-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-hexane system, Fluid Phase Equilibr., 259, 66-70.

[2] Gomis, V., Font, A.,Saquete, M.D. (2006) Vapour-liquid and vapour-liquid equilibrium state of the system water+ethanol+heptanes, Fluid Phase Equilibr., 248, 206-210.

parcialmente miscibles, se produce transferencia de materia mediante el contacto directo de la fase orgánica con la fase acuosa. El efecto que se produce es la dispersión de una de las fases en la otra. Otras aplicaciones del etanol con alcanos puede ser para descafeinar como agentes en procesos de extracción) como aditivo en procesos alimentarios[3], farmacéuticos[4] y agentes antimicrobianos[5] para uso médico.



Figura 2-1. Ejemplo de separación de sistemas orgánico – acuoso.

Los primeros estudios en los que se utilizaron los sistemas orgánico-acuoso bifásicos datan de 1974 y principios de 1980 cuando Groves et al[6] (1974) realizó un estudio de separación de fases con n-alcano, dando lugar a diagramas de fase de la forma mostrada en la Figura 1-2.

El reparto de los distintos componentes entre las dos fases es muy complejo ya que depende de muchos factores entre los que destacan los enlaces por puente de hidrógeno, la interacción entre cargas, los efectos estéricos, las fuerzas de van der Waals o el peso molecular de los n-alcanos. Por otro lado, la velocidad de transferencia de materia depende en gran medida de las propiedades físicas de las fases involucradas.

[3] Salafranca, J., Pezo, D., Nerín,C., (2009) Assessment of specific migration to aqueous simulants of a new active food packaging containing essential oils by means of an automatic multiple dynamic hollow fibre liquid phase microextraction system, J. Chromatogr. A, 1216, 18, 3731-3739.

[4] Drakulic, B.J., Juranic, I.O., Eric, S., Zloh, M.,(2008) Role of complexes formation between drugs and penetration enhancers in transdermal delivery, Int. J. Pharm., 363,1-2, 40-49.

[5] Stancu, M.M., Grifoll, M., (2011), Multidrug resistance in hydrocarbon-tolerant Gram-Positive and Gram-Negative bacteria, J.Gen. Appl. Microbiol., 57, 1, 1-18.

[6] Groves, M.J., Mustafa, R.M.A., Carless, J.E., (1974) Phase studies of mixed phosphate surfactants, n-hexane and water, J. Pharm.Pharmacol.,26,8, 616-623.

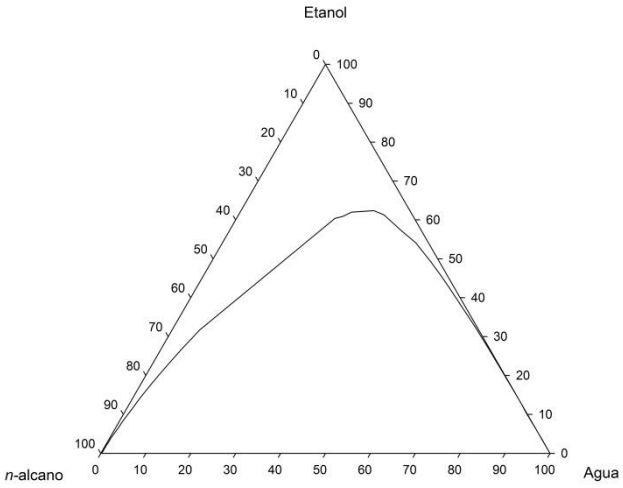


Figura 2-2. Diagrama de fases de sistema orgánico - acuoso.

Los factores previamente citados están relacionados con la variación de las propiedades físico-químicas de los medios de separación, siendo el peso molecular, la hidrofobicidad, la longitud de la cadena de alcano, las tres propiedades determinantes en el reparto de los tres componentes entre las fases.

Por otra parte, también es necesario destacar la influencia de la temperatura en la separación de las fases, al igual que sucede en otros procesos de equilibrio. En concreto, se ha demostrado que el aumento de temperatura conlleva normalmente un aumento de la de la región homogénea o monofásica[7].

2.1.1.1 Tipos de sistemas orgánico - acuoso.

El uso de los sistemas orgánico – acuoso se pueden considerar una técnica de separación y/o extracción adecuada para ser usada para el bioetanol. Aunque son muchos los estudios que se pueden encontrar en la bibliografía sobre los sistemas orgánico- acuosos, pero en el caso concreto de los sistemas etanol – *n*-alcano – agua las citas bibliográficas[8 9] son escasas.

[7] Lv, H., Jiang, Z., Li, Y., Ren, B. (2012) Liquid-liquid equilibria of the aqueous two-phase systems of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and sodium dihydrogen phosphate/disodium hydrogen phosphate or their mixtures. J. Chem. Eng. Data., 57, 2379-2386.

[8] Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D. (2007) Isobaric vapour-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-hexane system, Fluid Phase Equilibr., 259, 66-70.

[9] Gomis, V., Font, A., Saquete, M.D. (2006) Vapour-liquid and vapour-liquid equilibrium state of the system water+ethanol+heptanes, Fluid Phase Equilibri.,248, 206-210

2.1.1.2 Aplicaciones de los sistemas orgánico - acuoso.

Como ya se mencionó anteriormente, los sistemas orgánico - acuosos bifásicos son una técnica de extracción líquido-líquido que desde la década de los 70 se han utilizado en los procesos biotecnológicos para la extracción de biocarburantes[10] [11]. Los alcanos también se utilizan en la industria alimentaria[12], para su uso como aceites[13] o emulsificantes.[13]

2.1.1.2.1 Extracción de biocarburantes.

Los sistemas orgánico - acuoso se aplican a la deshidratación del etanol para obtener carburantes[8] [9], siempre que el alcano sea *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, mediante destilación azeotrópica. Este tipo de destilación se utiliza principalmente en disoluciones que no tienen carácter ideal. En este caso se procede a la separación[14] de la mezcla etanol – agua mediante el uso de un *n*-alcano que actúa como agente de separación. Durante el proceso de destilación se obtienen dos fases una en las cuales contiene el etanol y otra en la cual está el *n*-alcano utilizado como agente de arrastre.

2.1.1.2.2 Industria alimentaria.

Los sistemas ternarios etanol – *n*-alcano – agua, utilizando n-alcanos de cadena más larga, en este caso desde *n*-decano a *n*-hexadecano, se utilizan en la industria alimentaria para la producción de aceites[15], ya que la estabilidad del aceite que se genera es debida al efecto de la formación de la emulsión, que es el conocido proceso de emulsificación[15]. Las gotas de aceite que se forman es menor cuanto mayor sea la cadena de n-alcano, y este hecho suele mejorar la posterior separación de las fases.

2.1.2 Sistemas acuoso – acuoso.

Se puede definir un sistema acuoso bifásico como un tipo de equilibrio líquido-líquido, que se compone de una disolución acuosa en la que se encuentran disueltos dos

[10] Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D. (2007) Isobaric vapour-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-hexane system, Fluid Phase Equilibr., 259, 66-70.

[11] Gomis, V., Font, A.,Saquete, M.D. (2006) Vapour-liquid and vapour-liquid equilibrium state of the system water+ethanol+heptanes, Fluid Phase Equilibr., 248, 206-210.

[12] Montero-Prado, P., Bentayeb, K., Nerín, C. (2013) Pattern regogniticion of peach cultivars from their volatile components, Food Chem., 138, 724-731.

[13] Sowa, B., Hua Zhang, X., Kozielski, K., G. Hartley, P., Maeda, N. (2011) Influence of dissolved atmospheric gases on the emulsification of alkane – ethanol – water systems, J. Phys. Chem., 115, 8768-8774.

[14] Sridhar, L.N. (1996), Analysis of two-stage heterogeneous separation processes, AICHE Journal, 42,10, 2761-2764.

[15] Sowa, B., Hua Zhang, X., Kozielski, K., G. Hartley, P., Maeda, N. (2011) Influence of dissolved atmospheric gases on the emulsification of alkane – ethanol – water systems, J. Phys. Chem., 115, 8768-8774.

polímeros, o una sal y un polímero, o dos sales (Derek y Sutherland[16]; Walter et al[17]). Dependiendo de la concentración de polímero y/o sal en agua, la aparición de dos fases, una inferior más densa y una superior ligera, con diferente afinidad para distintos analitos, permitirá su uso en distintas estrategias de separación y/o purificación (Figura 2-3).

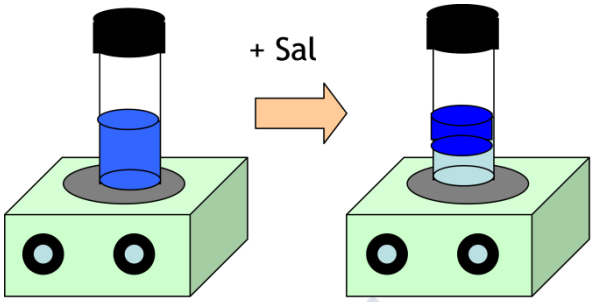


Figura 2-3. Esquema de separación de sistemas acuosos bifásicos

Los sistemas acuosos bifásicos, también conocidos mediante las siglas en inglés ATPS, (Aqueous Two Phase Systems) o ABS (Aqueous Biphasic Systems), han sido propuestos como técnica de separación para una diversidad de compuestos presentes en disolución acuosa, como son los de tipo biológicos o farmacéuticos, entre otros, planteando la extracción de un amplio abanico de compuestos[18] [19] como son alcaloides[20], antibióticos[21], antioxidantes[22] u otros compuestos orgánicos contaminantes[23].

[16] Derek, F., Sutherland, I.A. (1989) Separations using Aqueous Phase Systems. Applications in cell biology and biotechnology. Plenum Press. New York and London.

[17] Walter, H., Brooks, D.E., Fisher, D. (1985) Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems. Theory, Methods. Uses and Applications to Biotechnology. Academic Press Inc. Orlando-Florida.

[18] Deive, F.J., Rodríguez, A., Pereiro, A.B, Araújo, J.M.M., Longo, M.A., Coelho, M.A.Z., Canongia Lopes, J.N., Esperança, J.M.S.S., Rebelo, L.P.N., Marrucho, I.M. (2011a) Ionic liquid-based aqueous biphasic system for lipase extraction. Green Chem., 13, 390-396.

[19] Ventura, S.P.M., Barros, R.L.F., Barbosa, J.M.P., Soares, C.M.F., Lima, A.S., Coutinho, J.A.P. (2012) Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems. Green Chem., 14, 734-740.

[20] Freire, M.G., Neves, C.M.S.S., Marrucho, I.M., Canongia Lopes, J.N., Rebelo, L.P.N., Coutinho, J.A.P. (2010) High-performance extraction of alkaloids using aqueous two-phase systems with ionic liquids. Green Chem., 12, 1715-1718.

[21] Soto, A., Arce, A., Khoshkbarchi, M.K. (2005) Partitioning of antibiotics in a two-liquid phase system formed by water and a room temperature ionic liquid. Sep. Purif. Technol., 44, 242-246.

[22] Ulloa, G., Coutens, C., Sánchez, M., Sineiro, J., Fábregas, J., Deive, F.J., Rodríguez, A., Núñez, M.J. (2012a) On the double role of surfactants as micoalga cell lysis agents and antioxidants extractants. Green Chem., 14, 1044-1051.

[23] Inoue, G., Shimoyama, Y., Su, F.F., Takada, S., Iwai, Y., Arai, Y. (2007) Measurement and correlation of partition coefficients for phenolic compounds in the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/water two-phase system. J. Chem. Eng. Data., 52, 98-101.

Los primeros estudios en los que se utilizaron los sistemas acuosos bifásicos datan de 1950 y principios de 1960 cuando Albertsson[24] (1961) realizó la primera recuperación de compuestos biológicos utilizando esta estrategia. El agente extractor utilizado en la separación de fases de distinta naturaleza química, entre los que destacan algunos tipos de polímeros como polietilenglicol, dextrano, alcohol polivinílico, y sales, tales como sales inorgánicas y orgánicas de fosfatos[25] , sulfatos[26] y surfactantes[27], dando lugar a diagramas de fase de la forma mostrada en la Figura 1-4. Si bien es cierto que existen estudios muy específicos para dichos sistemas, también se hace patente el escaso conocimiento de los parámetros que afectan a la operación de separación, lo que limita en gran medida su aplicación[28].

El reparto entre las dos fases es un fenómeno muy complejo ya que depende de muchos factores entre los que destacan los enlaces por puente de hidrógeno, la interacción entre cargas, los efectos estéricos, las fuerzas de van der Waals, así como la carga iónica de las disoluciones salinas o el peso molecular de los polímeros. Por otro lado, la velocidad de transferencia de materia depende en gran medida de las propiedades físicas de las fases involucradas. Todos estos factores pueden condicionar que un ABS sea dependiente del potencial electroquímico, de la conformación de las moléculas y/o su quiralidad, de la superficie de contacto o de las afinidades hidrofóbicas-hidrofílicas. Todo ello supone una dificultad adicional a la hora de explicar a nivel macroscópico el proceso de segregación de fases, así como predecir su comportamiento, lo que resulta crucial para su implantación como técnica de separación a escala industrial.

[24] Albertsson, P.A. (1961) Fractionation of particles and macromolecules in aqueous two-phase systems, Biochem. Pharmacol., 5, 351 – 358.

[25] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodriguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J. (2012) Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation. J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.

[26] Ulloa, G., Coutens, C., Sánchez, M., Sineiro, J., Rodríguez, A., Deive, F.J., Núñez, M.J. (2012) Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102. J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

[27] Weschayanwiwat, P., Kunanupap, O., Scamehorn, J.F. (2008) Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-extraction with cationic and anionic surfactant mixtures. Chemosphere 72, 1043-1048.

[28] Benavides, J., Mera, J.A., Cisneros-Ruiz, M., Ramirez, O.T., Palomares, L.A., Rito-Palomares, M. (2006) Rotavirus-like particles primary recovery from insect cells in aqueous two-phase systems. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 842, 48-57.

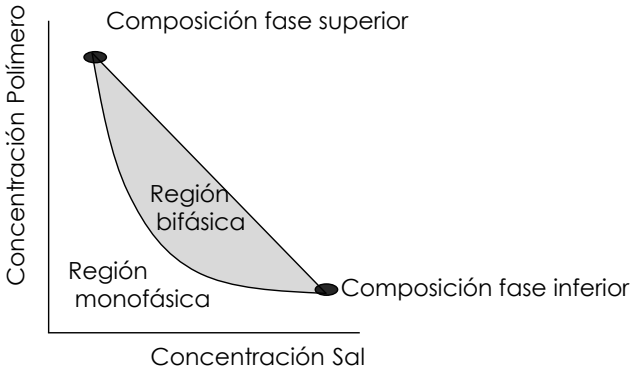


Figura 2-4. Ejemplo de diagrama de fases de sistemas acuoso - acuoso.

Los factores previamente citados están relacionados con la variación de las propiedades físico-químicas de los medios de separación, siendo el peso molecular, la hidrofobicidad y la carga electroquímica de la red superficial las tres propiedades determinantes en el comportamiento de los solutos entre las fases de un ABS[29 30]. Así, por ejemplo con respecto al efecto de un polímero las variables involucradas son su composición y su peso molecular. Estas variables influirán en propiedades como la viscosidad, la tensión superficial/interfacial, la densidad, y, en consecuencia, en la separación de las fases.

A su vez, se ha observado que la adición de sales modifica tanto la composición de las fases como sus propiedades a la hora de producirse el reparto del soluto. Esto se debe a que algunas sales se distribuyen de forma equivalente entre ambas fases. Sin embargo otras sales presentan afinidad por una de las fases, dependiendo del polímero disuelto. Teniendo en cuenta esta propiedad, se podría estudiar el comportamiento selectivo de las sales a partir del incremento de determinadas propiedades físicas como la densidad, la conductividad eléctrica o el índice de refracción en ambas fases[31]. Esto implica que, no solo la concentración sino también el tipo de sal influyen en el comportamiento de un ABS.

Otra cuestión de cierta importancia es la diferencia en la fuerza iónica cuando la sal se distribuye de diferente forma entre ambas fases, ya que va a influir en el coeficiente de actividad y en la energía libre de una superficie cargada como por ejemplo una

[29] Benavides, J., Rito-Palomares, M. (2006) Simplified two-stage method to B-phycoerythrin recovery from Porphyridium cruentum. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 844, 39-44.

[30] Andrews, B.A., Schmidt, A.S., Asenjo, J.A. (2005) Correlation for the partition behavior of proteins in aqueous two-phase systems: Effect of surface hydrophobicity and charge. Biotechnol. Bioeng., 90, 380-390.

[31] Derek, F., Sutherland, I.A. (1989) Separations using Aqueous Phase Systems. Applications in cell biology and biotechnology. Plenum Press. New York and London.

macromolécula. Esto condicionará el reparto del soluto hacia una de las fases con una determinada fuerza iónica y un potencial electrostático.

Por otra parte, también es necesario destacar la influencia de la temperatura en la separación de las fases, al igual que sucede en otros procesos de equilibrio. En concreto, se ha demostrado que el aumento de temperatura conlleva normalmente una reducción de la región bifásica[32].

La aparición de nuevos productos y materiales, la presión económica y medioambiental, la necesidad de desarrollar nuevas técnicas más efectivas y competitivas están fomentando un nuevo resurgir de los sistemas de separación acuosos bifásicos. El hecho de que estos sistemas se puedan preparar a partir de compuestos más respetuosos con el medio ambiente que los disolventes orgánicos convencionales y menos agresivos que otros medios de separación representa una ventaja indudable por lo que se considera a los sistemas acuosos bifásicos como "sistemas de separación a la carta" sin más requisitos que variar la concentración de polímero, sal, u otros compuestos (por ejemplo: líquidos iónicos).

En general los sistemas acuosos bifásicos se consideran una técnica de separación competitiva debido a ventajas inherentes a los mismos tales como los tiempos de operación reducidos, baja viscosidad, poca formación de emulsiones, ausencia de disolventes orgánicos volátiles, alta eficiencia de extracción, bajo consumo energético y respetuosos con el medio ambiente[33].

2.1.2.1 Tipos de sistemas acuosos bifásicos.

Además de considerar a los sistemas acuosos bifásicos exclusivamente como técnica de separación y/o purificación, en la actualidad también se han integrado estos sistemas como parte de otras técnicas ya que la partición entre las dos fases o la afinidad por una de ellas de determinados compuestos puede ser aprovechada para discriminar entre dos moléculas similares basándose en el tamaño de la molécula, la hidrofobicidad o el potencial isoeléctrico y poder así mejorar el diseño y la optimización en los procesos de "*downstream*".

Una de las técnicas que se ha aplicado en combinación con la separación por ABS es la dielectroforesis (DEP), que es un mecanismo de transporte electrocinético no destructivo con un gran campo de aplicación en la separación de compuestos

[32] Lv, H., Jiang, Z., Li, Y., Ren, B. (2012) Liquid-liquid equilibria of the aqueous two-phase systems of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and sodium dihydrogen phosphate/disodium hydrogen phosphate or their mixtures. J. Chem. Eng. Data., 57, 2379-2386.

[33] Pei, Y., Wang, J., Wu, K., Xuan, X., Lu, X. (2009) Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. Sep.Purif. Technol., 64, 288-295.

biológicos. La DEP se ha aplicado a la separación de biomoléculas[34], virus[35] [36], bacterias[37] [38], esporas[39], células mamíferas[40] [41] o parásitos[42] [43].

La unión entre estas dos técnicas no solo abre un gran abanico de posibles aplicaciones para la extracción y concentración de biomoléculas obtenidas de forma biotecnológica sino que además esta sinergia permitirá la caracterización de dichas biomoléculas en términos físico-químicos y termodinámicos[44] además de por sus propiedades dieléctricas[45].

La dificultad para la determinación de proteínas pequeñas o aglomerados de las mismas y su reproducibilidad durante el análisis exige la necesidad de añadir pasos analíticos preliminares para realizar el análisis como cromatografías de intercambio iónico[46] o aplicación de geles en dos dimensiones[47]. En todos estos casos la utilización de un ABS como un paso previo facilita la posterior extracción y/o purificación de los compuestos de interés.

[34] Yamamoto, T., Kurosawa, O., Kabata, H; Shimamoto, N., Washizu, M. (2000) Molecular surgery of DNA based on electrostatic micromanipulation IEEE T. Ind. Appl., 36, 1010-1017.

[35] Ermolina, I., Morgan, H., Green, NG., Milner, JJ., Feldman, Y. (2003) Dielectric spectroscopy of Tobacco Mosaic Virus. BBA-Gen. Subjects., 1622, 57-63.

[36] Müller, T., Fiedler, S., Schnelle, T., Ludwig, K., Jung, H., Fuhr, G. (1996) High frequency electric fields for trapping of viruses. Biotechnol. Tech., 10, 221-226.

[37] Li, H., Bashir, R. (2002) Dielectrophoretic separation and manipulation of live and heat-treated cells of Listeria on microfabricated devices with interdigitated electrodes. Sensors Actuat. B-Chem., 86, 215-221.

[38] Simmons, B.A., McGraw, G.J., Davalos, R.V., Fiechtner, G.J., Fintschenko, Y., Cummings, E.B. (2006) The development of polymeric devices as dielectrophoretic separators and concentrators. MRS Bulletin 31, 120-124.

[39] Lapizco-Encinas, B.H., Davalos, R.V., Simmons, B.A., Cummings, E.B., Fintschenko, Y. (2005) An insulator-based (electrodeless) dielectrophoretic concentrator for microbes in water. J. of Microbiol.l Methods., 62, 317-326.

[40] Wang, X.B., Yang, J., Huang, Y., Vykoukal, J., Becker, F.F., Gascoyne, P.R.C. (2000) Cell separation by dielectrophoretic field-flow-fractionation. Anal. Chem., 72, 832-839.

[41] Altomare, L., Borgatti, M., Medoro, G., Manaresi, N., Tartagni, M., Guerrieri, R., Gambari, R. (2003) Levitation and movement of human tumor cells using a printed circuit board device based on software-controlled dielectrophoresis. Biotechnol. Bioeng., 82, 474-479.

[42] Archer, G., Betts, W., Haigh, T. (1993) Rapid differentiation of untreated, autoclaved and ozone-treated Cryptosporidium-parvum oocysts using dielectrophoresis. Microbios., 73, 165-172.

[43] Betts, W., Brown, A.J. (1999) Dielectrophoretic analysis of microbes in water. J. Appl. Microbiol., 85, 201S-213.

[44] Asenjo, J.A., Andrews, B.A. (2004) Is there a rational method to purify proteins.? From expert systems to proteomics. J. Mol. Recognit., 17, 236-247.

[45] Lapizco-Encinas, B.H., Rito-Palomares, M. (2007) Dielectrophoresis for the manipulation of nanobioparticles. Electrophoresis., 28, 4521-4538.

[46] Butt, A., Davison, M.D., Smith, G.J., Young, J.A., Gaskell, S.J., Oliver, S.G., Beynon, R.J. (2001) Chromatographic separations as a prelude to two-dimensional electrophoresis in proteomics analysis. Proteomics., 1, 42-53.

[47] Chen, S., Harmon, A.C. (2006) Advances in plant proteomics. Proteomics., 6, 5504-5516.

Son muchos los trabajos que se pueden encontrar en la bibliografía sobre los sistemas acuosos bifásicos, destacando tres tipos principales que son los sistemas acuosos bifásicos con polímeros, líquidos iónicos y surfactantes en función del compuesto orgánico que se desea separar de la fase acuosa.

2.1.2.2 Aplicaciones de los sistemas acuosos bifásicos.

Como ya se mencionó anteriormente los sistemas acuosos bifásicos son una técnica de extracción líquido-líquido que en la última década se ha utilizado principalmente en los procesos biotecnológicos para la extracción de una gran variedad de biocompuestos como son las proteínas, el material genético, antioxidantes e incluso células y orgánulos celulares[48,49].

2.1.2.2.1 Extracción de contaminantes.

Además de productos biológicos, los sistemas acuosos bifásicos también se aplican a la recuperación de compuestos orgánicos volátiles[50,51] o tintes[52]. Ambas sustancias son altamente contaminantes si están presentes en el medio ambiente. Sin embargo, el campo más amplio de aplicación de los sistemas acuosos bifásicos se centra en la recuperación de productos biológicos por lo que se citarán a continuación algunos ejemplos de dichas aplicaciones. Es destacable la aplicación medioambiental proporcionada por los sistemas acuosos bifásicos basados en surfactantes catiónicos como el bromuro de dodeciltrimethylammonio (DTAB) y aniónicos: disulfonato de alquildifenilóxido (DPDS) para la separación de benceno referenciado por Wechayanwiwat et al[33] o el propuesto por Tong[34] et al (1998) formado por la adición de perfluorooctanoato de sodio y bromuro de dodeciltrietilamonio en presencia de ácido nítrico para la separación de compuestos porfirínicos y tintes como el rojo de metilo o el azul de metileno.

[48] Benavides, J., Aguilar, O., Lapizco-Encinas, B.H., Rito-Palomares, M. (2008a) Extraction and Purification of Bioproducts and Nanoparticles using Aqueous Two-Phase Systems Strategies. Chem. Eng. Technol., 31, 838-845.

[49] Johansson, G., Walter, H. (2000) Partitioning and concentrating biomaterials in aqueous phase systems. Int. Rev. Cytol., 192, 33-60.

[50] Zhang, D., Deng, Y., Chen, J. (2010) Enrichment of aromatic compounds using ionic liquid and ionic liqui-based aqueous biphasic systems. Separ. Sci. Technol., 45, 663-669.

[51] Weschayanwiwat, P., Kunanupap, O., Scamehorn, J.F. (2008) Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-extraction with cationic and anionic surfactant mixtures. Chemosphere 72, 1043-1048.

[52] Tong, A., Wu, Y., Tan, S., Li, L., Afama, Y., Tanaka, S.(1998) Aqueous two-phase system of cationic and anionic surfactant mixture and its application to the extraction of porphyrins and metalloporphyrins. Anal. Chim. Acta., 369, 11-16.

2.1.2.2.2 Extracción de proteínas.

Los sistemas acuosos bifásicos principalmente se han utilizado como métodos de separación y purificación en bioprocesos en los que se obtienen, entre otros, proteínas, enzimas, antibióticos, etc., aportando una mejora al conjunto de los procesos que reciben el nombre de "*downstream*".

En la bibliografía existe un elevado número de referencias que señalan a los sistemas acuosos bifásicos como una buena estrategia frente a otras técnicas de recuperación que utilizan por ejemplo disolventes que pueden actuar negativamente sobre la integridad estructural de las proteínas. Esto es debido a que su función biológica está estrechamente relacionada con su estructura nativa y es condición primordial conservarla durante los procesos a los que pueda ser necesario someter a las proteínas para su obtención o purificación. La utilización de enzimas en diversos campos como la alimentación, la industria farmacéutica, los detergentes, etc. exige una búsqueda de alternativas versátiles, que no alteren el producto de interés y viables económicamente para obtener estos compuestos.

Mohamadi et al[53] estudiaron la recuperación de fenilalanina deshidrogenasa producida por la cepa *Bacillus badius* mediante un ABS formado por el polímero polietilenglicol (PEG) y una sal de amonio, y obteniendo rendimientos superiores al 95%. De forma análoga, Aguilar et al[54] utilizaron una sal de potasio con el polímero PEG para la recuperación de un 97% de penicilina acilasa obtenida a través de la cepa *Escherichia coli*. Además de la utilización de los sistemas acuosos bifásicos para una primera recuperación o purificación parcial de enzimas en procesos biotecnológicos, también se ha investigado su uso en la producción, recuperación y purificación de proteínas terapéuticas.

Platis y Labrou[55] llevaron a cabo la primera recuperación y purificación parcial del anticuerpo monoclonal 2F5, modificado genéticamente en plantas de tabaco usando un *ABS* PEG-fosfato. Rosa et al[56] investigaron la aplicación de sistemas acuosos bifásicos formados por dos polímeros (PEG-dextrano) y el sistema PEG-Ácido glutárico (PEG-COOH) en presencia de modificadores químicos para la recuperación de

[53] Mohamadi, H.S., Omidinia, E. (2007) Purification of recombinant phenylalanine dehydrogenase by partitioning in aqueous two-phase systems. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 854, 273-278.

[54] Aguilar, O., Albiter, V., Serrano-Carreón, L., Rito-Palomares, M. (2006) Direct comparison between ion-exchange chromatography and aqueous two-phase processes for the partial purification of penicillin acylase produced by Escherichia coli. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 835, 77-83.

[55] Platis, D., Labrou, N.E. (2006) Development of an aqueous two-phase partitioning system for fractionating therapeutic proteins from tobacco extract. J. Chromatogr. A., 1128, 114-124.

[56] Rosa, P.A.J., Azevedo, A.M., Ferreira, I.F., de Vries, J., Korporaal, R., Verhoef, H.J., Visser, T.J., Aires-Barros, M.R. (2007) Affinity partitioning of human antibodies in aqueous two-phase systems. J. Chromatogr. A., 1162, 103-113.

inmunoglobulina humana (IgG) producida en células ováricas de hámster con un rendimiento del 93%. En este trabajo se pone de manifiesto que la adición de compuestos químicos como iones metálicos, disolventes polares, detergentes, etc. pueden mejorar la relación de partición del producto de interés hacia una de las fases aumentando de esta manera la capacidad de extracción y la selectividad del sistema.

La reciente demanda social de aditivos de origen natural utilizados en la industria alimentaria o cosmética es otra rama de aplicación para los sistemas acuosos bifásicos debido a los problemas de salud relacionados con el uso de aditivos sintéticos. De este modo, Benavides y Rito-Palomares[57] realizaron la primera recuperación y purificación parcial del compuesto biológico B-ficoeritrina (BPE) producido por la microalga *Porphyridium cruentum* usando el *ABS* PEG-fosfato con un rendimiento del 90%.

Ulloa et al[58] (2012) propusieron la utilización de los sistemas acuosos bifásicos para la extracción de compuestos bioactivos intracelulares de la microalga marina *Tetraselmis suecica*, mediante el empleo de distintas sales de sodio y varios surfactantes.

2.1.2.2.3 Extracción de material genético.

El interés por la obtención de vectores genéticos como los plásmidos, poliplejos (complejos formados por un polímero sintético (PEI y el ADN)), o los virus utilizados en terapia genética, y a su vez, la creciente necesidad de investigar en el campo de la nanociencia, lleva a buscar nuevas técnicas de síntesis y recuperación de estas bio-nanopartículas que pueden tener aplicaciones como test de inmunodiagnóstico o como vehículos para la liberación controlada de fármacos.

Trindade et al[59] usaron por primera vez un *ABS* de tipo polímero-sal (PEG-sulfato) para la recuperación de ADN plasmídico (pADN) tras la lisis de células de *Escherichia coli*. El estudio y optimización previos de los parámetros del *ABS* permitió a los autores no solo la recuperación en un 100% del pADN sino triplicar la concentración del producto de interés en la fase inferior del sistema bifásico.

Duarte[60] et al (2007) relatan en su trabajo un nuevo enfoque a los sistemas acuosos bifásicos (combinando 2 ABS) en la recuperación de poliplejos. Los autores

[57] Benavides, J., Rito-Palomares, M. (2006) Simplified two-stage method to B-phycoerythrin recovery from Porphyridium cruentum. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 844, 39-44.

[58] Ulloa, G., Coutens, C., Sánchez, M., Sineiro, J., Fábregas, J., Deive, F.J., Rodríguez, A., Núñez, M.J. (2012) On the double role of surfactants as micoalga cell lysis agents and antioxidants extractants. Green Chem., 14, 1044-1051.

[59] Da Trindade Neto, C.G., Fernandes, A.L.P., Santons, A.I.B., Morais, W.A, Navarro, M.V.M., Dantas, T.N.C., Pereira, M.R., Fonseca, J.L.C. (2005) Preparacion and characterizacion of chitosan-based dispersions, Polym. Int., 54, 4, 659-666.

[60] Duarte, S., Fortes, A.G., Prazeres, D.M., Marcos, J.C. (2007) Integration of plasmid DNA purification and molecular therapy agent preparation using aqueous two-phase systems. J. Biotechnol., 131, S6-S7.

propusieron una estrategia basada en la combinación de dos sistemas acuosos bifásicos que consistían en uno para la recuperación de los poliplejos con un *ABS* formado por un polímero-sal (PEG-sulfato amónico) y un segundo formado por dos polímeros (PEG-Dextran 110) al que se le añadía la polietilenamina para favorecer la PEGilación seguidos de una ultrafiltración para obtener así una recuperación final del orden de 90-95 % mientras que el ARN y otras proteínas interferentes fueron completamente eliminadas de la muestra de análisis.

Ejemplos de la utilización de sistemas acuosos bifásicos aplicados al campo de la bionanociencia son trabajos como los llevados a cabo por Benavides et al[53] donde se planteó una estrategia para la recuperación primaria de biocompuestos como por ejemplo la recuperación de pseudo partículas 2/6 de rotavirus (dlRLP) producidas por las células del insecto High Five™ comúnmente conocido como gusano falso medidor, que a posteriori pueden aplicarse en vacunaciones como vectores en terapia genética. En este trabajo se utilizó un *ABS* formado por el polímero polietilenglicol (PEG) y la sal de fosfato potásico para obtener tras la recuperación primaria un 85% de dlRLP.

2.1.2.2.4 Extracción de antioxidantes.

A menudo, los estudios que se encuentran en la bibliografía donde se aplican sistemas acuosos bifásicos están centrados en la recuperación de proteínas u otras moléculas de alto peso molecular. Sin embargo, se encuentran pocas referencias sobre la aplicación de estos sistemas a moléculas de bajo peso molecular. Un ejemplo de este tipo de moléculas son los compuestos fitoquímicos con actividad nutracéutica probada.

Un ejemplo es el trabajo de Cisneros et al[61] donde se presentó la recuperación de luteína producida por la microalga *Chlorella protothecoides* mediante el *ABS* PEG-fosfato potásico. La luteína es un caroteno que presenta actividad protectora frente a la degeneración de la mácula ocular relacionada con el envejecimiento. En este trabajo quedó demostrado que la adición de determinados “compuestos auxiliares” al sistema como fue el caso de etanol incrementó la afinidad de la luteína por la fase del polímero. La viabilidad del proceso así planteado se refleja en el porcentaje de luteína recuperada (mayor del 80%).

[61] Cisneros, M., Benavides, J., Brenes, C.H., Rito-Palomares, M. (2004) Recovery in aqueous two-phase systems of lutein produced by the green microalga *Chlorella protothecoides.* J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 807, 105-110.

2.1.2.2.5 Extracción de células y orgánulos celulares.

Los sistemas acuosos bifásicos también pueden ser una buena estrategia para la recuperación de diferentes orgánulos celulares como describen Morré y Morre[62] donde observaron la clara afinidad por una de las fases de determinados orgánulos celulares presentes en las células animales como el retículo endoplasmático, las mitocondrias o el aparato de Golgi, entre otros, basándose en sus diferencias de carga e hidrofobicidad y permitiendo así un fácil aislamiento de determinados compuestos del cultivo de células animales.

Por su parte Edahiro et al[63]propusieron el *ABS* PEG-dextrano para la obtención de pigmentos vacuolares como las antocianinas procedentes de las fresas, en este caso, consiguiendo la separación entre dos poblaciones de células con un contenido en antocianina significativamente diferente.

Como resumen, en la Figura 2-5 se presenta de forma esquemática la aplicación de los *ABS* en distintos procesos biotecnológicos.

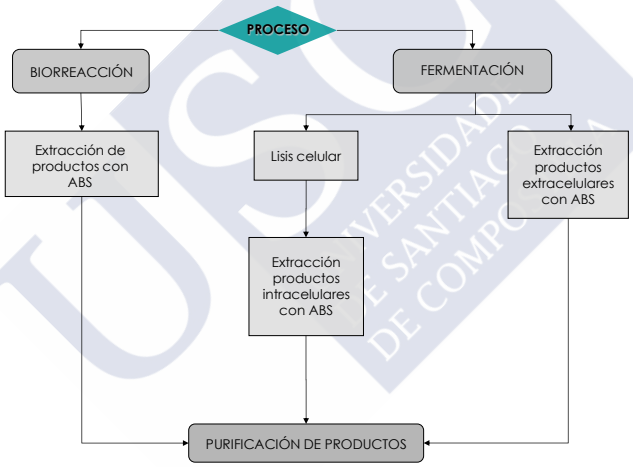


Figura 2-5. Aplicación de los sistemas acuosos bifásicos en diferentes tipos de procesos

2.2 Propiedades físicas.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se estudian las siguientes propiedades físicas: Índice de refracción, n_D, densidad, ρ y velocidad del sonido, u. A partir de estas se obtendrán las propiedades derivadas, como, desviación del índice de refracción, δn_D,

[62] Morré, D.M., Morre, D.J. (2000) Aqueous two-phase partition applied to the isolation of plasma membranes and Golgi apparatus from cultured mammalian cells. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 743, 377-387.

[63] Edahiro, J.I., Yamada, M., Seine, S., Kakigi, Y., Miyanaga, K., Nakamura, M., Kanamori, T., Seki, M. (2005) Separation of cultured strawberry cells producting anthocyanins in aqueous two-phase system. J. Biosci.Bioeng., 100 (4), 449-454.

volumen de exceso, V^E, compresibilidad isoentrópica, κ_s y desviación de la compresibilidad isoentrópica, $\delta\kappa_s$.

El estudio de estas propiedades físicas es muy importante en el proceso de transferencia de materia, ya que este proceso tiene un límite que se observa principalmente en los sistemas orgánico-orgánico y acuoso-acuoso, es el denominado equilibrio liquido – liquido, porque cuando se alcanza este punto, no hay más transferencia de materia. Si se estudia el comportamiento desde la perspectiva del equilibrio las dos fases se ponen en contacto y hay un intercambio de materia entre ambas a una velocidad que tiene una relación proporcional con la concentración de los componentes. En ambos casos, tanto sistema orgánico – acuoso, como acuoso – acuoso, las mezclas son parcialmente miscibles. Hay una zona del diagrama donde el sistema es completamente miscible, y en esta zona homogénea es donde se realiza el estudio de las propiedades físicas. La curva binodal separa la zona miscible de la zona inmiscible. En esta última es donde se realiza el estudio de equilibrio liquido – liquido, y determinan las líneas de reparto (cuando fue necesario). Las propiedades físicas son función de la composición bien este expresada en fracción molar, fracción másica o concentración. En el caso de los sistemas acuoso – acuoso en función de la composición se encuentran para un mismo sistema diversos tipos de agregación de la materia.

El índice de refracción, n_D, se define como la relación que hay entre la luz y la velocidad de la luz en el medio de propagación, es decir la velocidad de la luz en a través de la sustancia que se mide. El incremento que se produce en el índice de refracción de la mezcla, se debe a las interacciones que surgen entre las moléculas que la forman, y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\delta n_D = n_D - \sum_{i=1}^{N} x_i n_{Di} \qquad (2.\ 1)$$

Los métodos que se usan para el cálculo del índice de refracción mediante predicción de las mezclas se basan en la aplicación de la ecuación de derivación de Heller[64], para la obtención de una expresión de los índices de refracción de la mezcla, y las ecuaciones cúbicas de Peng-Robinson y de Soave-Redlich-Kwong en el cálculo de los parámetros binarios a partir dos datos experimentales, y de las reglas de la mezcla.

Las reglas de mezcla para el índice de refracción que son función de la fracción volumétrica de la mezcla, por tanto se generaliza en función de la densidad de la mezcla y de los componentes puros:

[64] Iglesias, M., Orge, B., Tojo, J.,(1996) Refractive índices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1 –butanol at 298.15 K, Fluid Phase Equilibr., 126,2, 203-223.

$$\frac{f(n_D)}{\rho}=\sum_{i=1}^{N}\frac{w_i f(n_{Di})}{\rho_i} \qquad (2.2)$$

Si se tiene en cuenta lo citado anteriormente, se llega a la siguiente expresión para el índice de refracción:

$$\sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{(n_{Di}^2-1)}{(n_{Di}^2+2)}-\frac{(n_D^2-1)}{(n_D^2+2)}\right)\left(\frac{x_i M_i}{\left(\frac{(n_D^2-1)}{(n_D^2+2)}\right)\rho_i}\right)\right]=\sum_{i=1}^{N}x_i\left(\frac{-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T,n}}-V_i\right) \qquad (2.3)$$

donde f se sustituye por la regla de mezcla de Lorentz-Lorenz[65] y el volumen parcial molar y el volumen molar se calculan según la ecuación de estado, que dependen de la regla de mezcla, y posteriormente a selección da ecuación de estado. Se llega a una expresión general para la predicción del índice de refracción de mezcla es:

$$\sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{(n_{Di}^2-1)}{(n_{Di}^2+2)}-\frac{(n_D^2-1)}{(n_D^2+2)}\right)\left(\frac{x_i M_i}{\left(\frac{(n_D^2-1)}{(n_D^2+2)}\right)\rho_i}\right)\right]=$$

$$\sum_{i=1}^{N}x_i\left(\frac{-\left(\frac{RT(V-b)-RT\frac{\partial}{\partial n_i}(V-nb)}{(V-b)^2}-\frac{\mu\frac{\partial}{\partial n_i}(n^2a(T))-a(T)\frac{\partial}{\partial n_i}\mu}{\mu^2}\right)}{-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{a(T)\frac{\partial}{\partial n_i}\mu}{\mu}}-V_i\right) \qquad (2.4)$$

La densidad de la mezcla, ρ, se define como la masa por unidad de volumen, y se emplea para la caracterización de sustancias. A partir de ella se pueden calcular las propiedades derivadas como son el volumen de exceso, V^E, la compresibilidad isoentrópica, κ_s y la desviación de la compresibilidad isoentrópica, $\delta\kappa_s$.

El volumen molar de exceso, V^E, se define como la diferencia entre una propiedad real y el valor de la propiedad calculado en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición mediante la ecuación de las disoluciones ideales.

[65] Iglesias, M., Orge, B., Tojo, J., (1996) Refractive índices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K, Fluid Phase Equilibr., 126, 2, 203-223.

El volumen molar de exceso se calcula como la diferencia entre el volumen molar experimental de la mezcla y la suma proporcional de los volúmenes molares de los compuestos puros, y se calcula según la siguiente expresión.

El volumen molar de exceso de una mezcla se calcula según la siguiente expresión que es función de la densidad y del peso molecular de los distintos componentes:

$$V^F/(\ cm^3 \cdot mol^{-1}\ ) = x_i \cdot M_i \cdot (\ \rho_m^{-1} - \rho_i^{-1}\ ) \qquad (2.5)$$

O bien en función del volumen molar de exceso:

$$V^F/(\ cm^3 \cdot mol^{-1}\ ) = \sum_{i=1}^{N} x_i V_i \qquad (2.6)$$

A pesar de la realización de procedimientos semiempíricos o teóricos para la predicción de magnitudes termodinámicas, se obtienen resultados pobres para mezclas multicomponentes o con interacciones complejas. Este hecho es el que dificulta la descripción de las interacciones múltiples y autoasociadas entre moléculas iguales y diferentes. Grupos activos como el hidroxilo, amina u otros con enlace por puente de hidrogeno y otros halógenos con interacciones de dipolos, sufren una variación drástica atendiendo a la posición relativa en la molécula, proximidad de grupos y otros componentes en la mezcla.

Una opción válida para la determinación multicomponente de propiedades es la estimación de parámetros de interacción binaria a partir de datos experimentales de las mezclas binarias problema. En este sentido la determinación de la densidad hoy en día es suficientemente precisa para la obtención de parámetros aplicables las mezclas multicomponentes.

Para las expresiones anteriormente citadas de Peng-Robinson [66](PR) y Soave-Redlich-Kwong[67] (SRK), hay una expresión genérica de las ecuaciones de estado que se expresa así:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+\delta_1 b)(V+\delta_2 b)} \qquad (2.7)$$

Donde $\delta_1 = 1,\ \delta_2 = 0$ para SRK, e $\delta_1 = 1+\sqrt{2},\ \delta_2 = 1-\sqrt{2}$. Para ecuaciones PR el factor de repulsión del factor de covolumen, b_i, i es un punto crítico que se puede expresar de la siguiente forma:

[66] Peng, D.Y. and Robinson, D.B., (1976) A mew two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem. Fund.,. 15, 1, 59-64.

[67] Soave, G (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation state, Chem. Eng. Sci., 27, 6, 1197-1203.

$$b_i = K_1 \frac{R \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \tag{2.8}$$

Las dos ecuaciones requieren una resolución por métodos sencillos, y ofrece unas buenas predicciones de las densidades de mezcla entre otras propiedades, porque su flexibilidad y posibilidad de extensión. Las reglas de mezcla tienen un papel fundamental en la extensión de la ecuación de estado para cálculos de mezcla, dependiendo de los resultados obtenidos para obtener una mayor y mejor extensión. Por lo que, el estudio de combinaciones de distintos tipos de reglas de mezcla, y la aplicabilidad de las mezcla, en función de la naturaleza de los componentes, es importante.

Para una mezcla binaria, a presión y temperatura constante, el volumen en exceso es el cambio en el volumen de mezcla, y se expresa del siguiente modo:

$$V^E = \Delta V = V_m - \sum_{i=1}^{n} x_i V_i = \sum_{i=1}^{n} x_i (\overline{V}_i - V_i) \tag{2.9}$$

Donde $\overline{V}_i$ es el volumen parcial molar definido por:

$$\overline{V}_i = -\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T,n}^{-1} \tag{2.10}$$

En esta ecuación donde las cantidades $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n}$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T,n}$, y el volumen molar parcial se obtienen a partir de la correspondiente ecuación de estado, y las derivadas parciales son dependientes de las reglas de mezcla aplicadas. En concordancia con las ecuaciones anteriores, una expresión general para la predicción del volumen en exceso puede ser:

$$V^E = \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\frac{\left(\frac{RT(V-b) - RT\frac{\partial}{\partial n_i}(V-nb)}{(V-b)^2} - \frac{\mu \frac{\partial}{\partial n_i}(n^2 a(T)) - a(T)\frac{\partial}{\partial n_i}\mu}{\mu^2} \right)}{-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{a(T)\frac{\partial}{\partial n_i}\mu}{\mu}} - V_i \right) \tag{2.11}$$

Donde $\mu = \left[(V + n\delta_1 b)(V + n\delta_2 b)\right]$, siendo V el volumen molar de mezcla, n el número de moles en la mezcla y δ_1 y δ_2 una pareja de parámetros definidos en la página anterior.

Para la realización de los cálculos de los parámetros binarios para cada regla de mezcla, se aplica un procedimiento de correlación común para minimizar una función

objetivo que mide la desviación entre los datos calculados y los teóricos, la cual tiende a cero para una buena correlación.

Según las propiedades de exceso, hay que considerar que el volumen de exceso molar parcial de un componente de una mezcla binaria se puede ajustar a partir de la ecuación de Redlich-Kister[68]. Esta ecuación es la siguiente:

$$\nabla_i^E = (1-x_i)^2\left[\sum_{p=0}^{m} B_p(2x_1-1)^2 + x_i\sum_{p=1}^{m}(-2)^{i-1}pB_p(2x_1-1)^{p-1}\right] \qquad (2.12)$$

En la ecuación anterior el límite de los valores molares parciales se determina considerando x_i nulo en cada caso.

La velocidad del sonido *u*, es la distancia que recorre una onda sonora, al propagarse en un medio por unidad de tiempo. Es función de la naturaleza del estado de agregación del medio de propagación, a partir de ella se obtiene información sobre la naturaleza de las interacciones entre partículas y se calculan propiedades derivadas como la compresibilidad isoentrópica y la desviación de la compresibilidad isoentrópica.

La compresibilidad isoentrópica, κ_s es la variación de volumen que sufre un cuerpo cuando este se somete a un incremento de presión en condiciones adiabáticas. Se produce porque hay interacciones físicas y químicas, ya que en condiciones ideales estas no existirían, su valor se representa mediante el coeficiente de compresibilidad.

$$\delta\kappa_s/(\mathrm{TPa}^{-1}) = \kappa_s - \sum_{i=1}^{N} x_i\kappa_{si} \qquad (2.13)$$

Hay que tener en cuenta que a partir de la velocidad del sonido y de la compresibilidad isoentrópica de los componentes puros se realizan cálculos de magnitudes derivadas[69] [70], para conocer la naturaleza y la fuerza de las interacciones entre los distintos reactivos que forman los sistemas líquidos, se pueden conocer propiedades termodinámicas que se calculan a partir de los datos de: densidad, ρ, velocidad del sonido, *u*, radio molecular, *r*, volumen molar, *V*, constante de Van der Waals, *b*, longitud libre intermolecular, L_f, el volumen geométrico, *B*, el área de superficie molar, *Y*, el volumen en el cero absoluto , V_0, la velocidad molar del sonido, *R*, el volumen

[68] Redlich, O. and Kister, A.T, (1948), Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, Ind. Eng. Chem., 40, 2, 345-348.

[69] Gonzalez, C., Resa, J.M., Lanz, J., Iglesias, M., (2006) Intermolecular interactions in soybean oil + different organic solvents by ultrasonic velocity measurements, J. Food Eng., 77, 152-161.

[70] Alvarez, V.H., Mattedi, S., Martín-Pastor, M., Aznar, M., Iglesias, M, (2011) Thermophysical properties of binary mixtures of (ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)), J. Chem. Thermodyn., 43, 997-1010.

disponible, V_a, el factor de colisión, S, la impedancia acústica específica , Z, la asociación relativa, R_A, la asociación molecular M_A. Estos parámetros se obtienen a partir de las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$L_f = \frac{V_m \cdot K_s}{u \cdot \rho^{1/2}} \tag{2.14}$$

$$b = V_m - \frac{R \cdot T}{\rho \cdot u^2} \cdot \left[\left(1 + \frac{M \cdot u^2}{3 \cdot R \cdot T} \right)^{1/2} - 1 \right] \tag{2.15}$$

$$r = \left(\frac{3 \cdot b}{16 \cdot \pi \cdot N_A} \right) \tag{2.16}$$

$$B = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_A \tag{2.17}$$

$$Y = \left(36 \cdot \pi \cdot N_A \cdot B^2 \right)^{1/2} \tag{2.18}$$

$$V_a = V \left(1 - \frac{u}{u^\infty} \right) \tag{2.19}$$

$$V_0 = V - V_a \tag{2.20}$$

$$R = V_m \cdot u^{1/2} \tag{2.21}$$

$$S = \frac{u \cdot V}{u^\infty \cdot B} \tag{2.22}$$

$$R_A = \frac{\rho_{mix}}{\rho} \left(\frac{u}{u_{mix}} \right)^{1/3} \tag{2.23}$$

$$M_A = \left(\frac{u_{mix}}{\sum x_i \cdot u_i} \right)^2 - 1 \tag{2.24}$$

$$Z = u \cdot \rho \tag{2.25}$$

El estudio de los parámetros anteriormente mencionados tiene especial interés en el campo de las propiedades termodinámicas con respecto al comportamiento ideal, en estos parámetros indican el resultado de las interacciones moleculares, que son función de los factores estructurales y energéticos de las mezclas. A partir de los valores de índice de refracción, densidad y compresibilidad isoentrópica se calculan la desviación del índice de refracción, el volumen de exceso y la desviación de la compresibilidad isoentrópica. Sin embargo, a partir de la velocidad del sonido y de la

compresibilidad isoentrópica de los componentes puros se calculan las propiedades derivadas que se muestran en las siguientes ecuaciones anteriores.

A partir de los parámetros termodinámicos anteriores se explica el comportamiento físico – químico de las mezclas y la naturaleza de las interacciones entre los parámetros que aparecen determinados en todo el rango de temperaturas de estudio,

2.3 Bibliografía.

- Aguilar, O., Albiter, V., Serrano-Carreón, L., Rito-Palomares, M. (2006) Direct comparison between ion-exchange chromatography and aqueous two-phase processes for the partial purification of penicillin acylase produced by Escherichia coli. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 835, 77-83.
- Albertsson, P.A. (1961) Fractionation of particles and macromolecules in aqueous two-phase systems, Biochem. Pharmacol., 5, 351 – 358.
- Altomare, L., Borgatti, M., Medoro, G., Manaresi, N., Tartagni, M., Guerrieri, R., Gambari, R. (2003) Levitation and movement of human tumor cells using a printed circuit board device based on software-controlled dielectrophoresis. Biotechnol. Bioeng., 82, 474-479.
- Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodriguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J. (2012) Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation. J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.
- Alvarez, V.H., Mattedi, S., Martín-Pastor, M., Aznar, M., Iglesias, M, (2011) Thermophysical properties of binary mixtures of (ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)), J. Chem. Thermodyn., 43, 997-1010.
- Andrews, B.A., Schmidt, A.S., Asenjo, J.A. (2005) Correlation for the partition behavior of proteins in aqueous two-phase systems: Effect of surface hydrophobicity and charge. Biotechnol. Bioeng., 90, 380-390.
- Archer, G., Betts, W., Haigh, T. (1993) Rapid differentiation of untreated, autoclaved and ozone-treated Cryptosporidium-parvum oocysts using dielectrophoresis. Microbios., 73, 165-172.
- Asenjo, J.A., Andrews, B.A. (2004) Is there a rational method to purify proteins? From expert systems to proteomics. J. Mol. Recognit., 17, 236-247.
- Benavides, J., Aguilar, O., Lapizco-Encinas, B.H., Rito-Palomares, M. (2008a) Extraction and Purification of Bioproducts and Nanoparticles using Aqueous Two-Phase Systems Strategies. Chem. Eng. Technol., 31, 838-845.
- Benavides, J., Mera, J.A., Cisneros-Ruiz, M., Ramirez, O.T., Palomares, L.A., Rito-Palomares, M. (2006) Rotavirus-like particles primary recovery from insect cells in aqueous two-phase systems. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 842, 48-57.

- Benavides, J., Rito-Palomares, M. (2006) Simplified two-stage method to B-phycoerythrin recovery from Porphyridium cruentum. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 844, 39-44.
- Betts, W., Brown, A.J. (1999) Dielectrophoretic analysis of microbes in water. J. Appl. Microbiol., 85, 201S-213.
- Butt, A., Davison, M.D., Smith, G.J., Young, J.A., Gaskell, S.J., Oliver, S.G., Beynon, R.J. (2001) Chromatographic separations as a prelude to two-dimensional electrophoresis in proteomics analysis. Proteomics., 1, 42-53.
- Chen, S., Harmon, A.C. (2006) Advances in plant proteomics. Proteomics., 6, 5504-5516.
- Cisneros, M., Benavides, J., Brenes, C.H., Rito-Palomares, M. (2004) Recovery in aqueous two-phase systems of lutein produced by the green microalga Chlorella protothecoides. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 807, 105-110.
- Da Trindade Neto, C.G., Fernandes, A.L.P., Santons, A.I.B., Morais, W.A, Navarro, M.V.M., Dantas, T.N.C., Pereira, M.R., Fonseca, J.L.C. (2005) Preparacion and characterizacion of chitosan-based dispersions, Polym. Int., 54, 4, 659-666.
- Deive, F.J., Rodríguez, A., Pereiro, A.B, Araújo, J.M.M., Longo, M.A., Coelho, M.A.Z., Canongia Lopes, J.N., Esperança, J.M.S.S., Rebelo, L.P.N., Marrucho, I.M. (2011a) Ionic liquid-based aqueous biphasic system for lipase extraction. Green Chem., 13, 390-396.
- Derek, F., Sutherland, I.A. (1989) Separations using Aqueous Phase Systems. Applications in cell biology and biotechnology. Plenum Press. New York and London.
- Drakulic, B.J., Juranic, I.O., Eric, S., Zloh, M.,(2008) Role of complexes formation between drugs and penetration enhancers in transdermal delivery, Int. J. Pharm., 363,1-2, 40-49.
- Duarte, S., Fortes, A.G., Prazeres, D.M., Marcos, J.C. (2007) Integration of plasmid DNA purification and molecular therapy agent preparation using aqueous two-phase systems. J. Biotechnol., 131, S6-S7.
- Edahiro, J.I., Yamada, M., Seine, S., Kakigi, Y., Miyanaga, K., Nakamura, M., Kanamori, T., Seki, M. (2005) Separation of cultured strawberry cells producting anthocyanins in aqueous two-phase system. J. Biosci.Bioeng., 100 (4), 449-454.
- Ermolina, I., Morgan, H., Green, NG., Milner, JJ., Feldman, Y. (2003) Dielectric spectroscopy of Tobacco Mosaic Virus. BBA-Gen. Subjects., 1622, 57-63.
- Freire, M.G., Neves, C.M.S.S., Marrucho, I.M., Canongia Lopes, J.N., Rebelo, L.P.N., Coutinho, J.A.P. (2010) High-performance extraction of alkaloids using aqueous two-phase systems with ionic liquids. Green Chem., 12, 1715-1718.
- Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D. (2007) Isobaric vapour-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-hexane system, Fluid Phase Equilibr., 259, 66-70.

- Gomis, V., Font, A., Saquete, M.D. (2006) Vapour-liquid and vapour-liquid equilibrium state of the system water+ethanol+heptanes, Fluid Phase Equilibri.,248, 206-210.
- Gonzalez, C., Resa, J.M., Lanz, J., Iglesias, M., (2006) Intermolecular interactions in soybean oil + different organic solvents by ultrasonic velocity measurements, J. Food Eng., 77, 152-161.
- Groves, M.J., Mustafa, R.M.A., Carless, J.E., (1974) Phase studies of mixed phosphate surfactants, n-hexane and water, J. Pharm.Pharmacol.,26,8, 616-623.Gomis, V., Font, A.,Saquete, M.D. (2006) Vapour-liquid and vapour-liquid equilibrium state of the system water+ethanol+heptanes, Fluid Phase Equilibr., 248, 206-210.
- Iglesias, M., Orge, B., Tojo, J., (1996) Refractive índices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K, Fluid Phase Equilibr., 126, 2, 203-223.
- Inoue, G., Shimoyama, Y., Su, F.F., Takada, S., Iwai, Y., Arai, Y. (2007) Measurement and correlation of partition coefficients for phenolic compounds in the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/water two-phase system. J. Chem. Eng. Data., 52, 98-101.
- Johansson, G., Walter, H. (2000) Partitioning and concentrating biomaterials in aqueous phase systems. Int. Rev. Cytol., 192, 33-60.
- Lapizco-Encinas, B.H., Davalos, R.V., Simmons, B.A., Cummings, E.B., Fintschenko, Y. (2005) An insulator-based (electrodeless) dielectrophoretic concentrator for microbes in water. J. of Microbiol.l Methods., 62, 317-326.
- Lapizco-Encinas, B.H., Rito-Palomares, M. (2007) Dielectrophoresis for the manipulation of nanobioparticles. Electrophoresis., 28, 4521-4538.
- Li, H., Bashir, R. (2002) Dielectrophoretic separation and manipulation of live and heat-treated cells of Listeria on microfabricated devices with interdigitated electrodes. Sensors Actuat. B-Chem., 86, 215-221.
- Lv, H., Jiang, Z., Li, Y., Ren, B. (2012) Liquid-liquid equilibria of the aqueous two-phase systems of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and sodium dihydrogen phosphate/disodium hydrogen phosphate or their mixtures. J. Chem. Eng. Data., 57, 2379-2386.
- Mohamadi, H.S., Omidinia, E. (2007) Purification of recombinant phenylalanine dehydrogenase by partitioning in aqueous two-phase systems. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 854, 273-278.
- Montero-Prado, P., Bentayeb, K., Nerín, C. (2013) Pattern regogniticion of peach cultivars from their volatile components, Food Chem., 138, 724-731.
- Morré, D.M., Morre, D.J. (2000) Aqueous two-phase partition applied to the isolation of plasma membranes and Golgi apparatus from cultured mammalian cells. J. Chromat. B Analyt. Technol.Biomed. Life Sci., 743, 377-387.

- Müller, T., Fiedler, S., Schnelle, T., Ludwig, K., Jung, H., Fuhr, G. (1996) High frequency electric fields for trapping of viruses. Biotechnol. Tech., 10, 221-226.
- Pei, Y., Wang, J., Wu, K., Xuan, X., Lu, X. (2009) Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. Sep.Purif. Technol., 64, 288-295.
- Peng, D.Y. and Robinson, D.B., (1976) A mew two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem. Fund.,. 15, 1, 59-64.
- Platis, D., Labrou, N.E. (2006) Development of an aqueous two-phase partitioning system for fractionating therapeutic proteins from tobacco extract. J. Chromatogr. A., 1128, 114-124.
- Redlich, O. and Kister, A.T, (1948), Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, Ind. Eng. Chem., 40, 2, 345-348.
- Rosa, P.A.J., Azevedo, A.M., Ferreira, I.F., de Vries, J., Korporaal, R., Verhoef, H.J., Visser, T.J., Aires-Barros, M.R. (2007) Affinity partitioning of human antibodies in aqueous two-phase systems. J. Chromatogr. A., 1162, 103-113.
- Salafranca, J., Pezo, D., Nerín,C., (2009) Assessment of specific migration to aqueous simulants of a new active food packaging containing essential oils by means of an automatic multiple dynamic hollow fibre liquid phase microextraction system, J. Chromatogr. A, 1216, 18, 3731-3739.
- Simmons, B.A., McGraw, G.J., Davalos, R.V., Fiechtner, G.J., Fintschenko, Y., Cummings, E.B. (2006) The development of polymeric devices as dielectrophoretic separators and concentrators. MRS Bulletin 31, 120-124.
- Soave, G (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation state, Chem. Eng. Sci., 27, 6, 1197-1203.
- Soto, A., Arce, A., Khoshkbarchi, M.K. (2005) Partitioning of antibiotics in a two-liquid phase system formed by water and a room temperature ionic liquid. Sep. Purif. Technol., 44, 242-246.
- Sowa, B., Hua Zhang, X., Kozielski, K., G. Hartley, P., Maeda, N. (2011) Influence of dissolved atmospheric gases on the emulsification of alkane – ethanol – water systems, J. Phys. Chem., 115, 8768-8774.
- Sridhar, L.N. (1996), Analysis of two-stage heterogeneous separation processes, AICHE Journal, 42,10, 2761-2764.
- Stancu, M.M., Grifoll, M., (2011), Multidrug resistance in hydrocarbon-tolerant Gram-Positive and Gram-Negative bacteria, J.Gen. Appl. Microbiol., 57, 1, 1-18.
- Tong, A., Wu, Y., Tan, S., Li, L., Afama, Y., Tanaka, S.(1998) Aqueous two-phase system of cationic and anionic surfactant mixture and its application to the extraction of porphyrins and metalloporphyrins. Anal. Chim. Acta., 369, 11-16.
- Ulloa, G., Coutens, C., Sánchez, M., Sineiro, J., Fábregas, J., Deive, F.J., Rodríguez, A., Núñez, M.J. (2012a) On the double role of surfactants as micoalga cell lysis agents and antioxidants extractants. Green Chem., 14, 1044-1051.

- Ulloa, G., Coutens, C., Sánchez, M., Sineiro, J., Rodríguez, A., Deive, F.J., Núñez, M.J. (2012) Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102. J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.
- Ventura, S.P.M., Barros, R.L.F., Barbosa, J.M.P., Soares, C.M.F., Lima, A.S., Coutinho, J.A.P. (2012) Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems. Green Chem., 14, 734-740.
- Walter, H., Brooks, D.E., Fisher, D. (1985) Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems. Theory, Methods. Uses and Applications to Biotechnology. Academic Press Inc. Orlando-Florida.
- Wang, X.B., Yang, J., Huang, Y., Vykoukal, J., Becker, F.F., Gascoyne, P.R.C. (2000) Cell separation by dielectrophoretic field-flow-fractionation. Anal. Chem., 72, 832-839.
- Weschayanwiwat, P., Kunanupap, O., Scamehorn, J.F. (2008) Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-extraction with cationic and anionic surfactant mixtures. Chemosphere 72, 1043-1048.
- Yamamoto, T., Kurosawa, O., Kabata, H; Shimamoto, N., Washizu, M. (2000) Molecular surgery of DNA based on electrostatic micromanipulation IEEE T. Ind. Appl., 36, 1010-1017.
- Zhang, D., Deng, Y., Chen, J. (2010) Enrichment of aromatic compounds using ionic liquid and ionic liqui-based aqueous biphasic systems. Separ. Sci. Technol., 45, 663-669.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Capítulo 3

Materiales y Métodos

3 MATERIALES Y MÉTODOS. 35

3.1 Desarrollo experimental. 35

3.1.1 Productos químicos utilizados 35

3.1.2 Caracterización física 36

3.1.3 Descripción de equipos y procedimiento de medida. 37

3.2 Metodología empleada 46

3.3 Estudio de las propiedades físicas. 49

3.4 Calculo de las propiedades derivadas. 49

3.5 Bibliografía. 51

3 MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1 Desarrollo experimental.

El desarrollo experimental de esta Tesis Doctoral se realiza en el Grupo de Propiedades Físicas y Procesos de Transferencia (GI-1621) del Departamento de Ingeniería Química en la Universidad de Santiago de Compostela, donde se desarrolla un estudio de las propiedades físicas de disoluciones orgánico - orgánico, orgánico – acuosa y acuosa – acuosa con potencial uso en procesos de extracción liquido – liquido involucrando tanto fases orgánicas como acuosas.

3.1.1 Productos químicos utilizados

Los productos empleados en la presente Tesis Doctoral son compuestos con una pureza mayor del 99 % en fracción en peso, para el etanol, los *n*-alcanos, los surfactantes (Tween 20 y Triton X-102) y en las sales, la única que tiene una pureza menor es el K_3PO_4, en este caso la pureza es del 95% (ver tabla 3.1). El etanol y los *n*-alcanos se desgasificaron en un baño de ultrasonidos durante dos horas. Y 48 horas antes de ser utilizados se les añadieron tamices moleculares tipo 4Å (Aldrich cat. nº 20.860-4 o 20.858-2, para el etanol y los *n*-alcanos respectivamente) para eliminar las trazas de agua que pudieran haber quedado.

Tabla 3.1. Pureza de los componentes puros usados en este trabajo.

Componente	Pureza (%peso seco)	Suministrador
Etanol	> 99.90	Merck
n-Hexano	> 99.16	Merck
n-Heptano	> 99.50	Merck
n-Octano	> 99.30	Merck
n-Nonano	> 99.20	Merck
Tween 20	> 99.80	Panreac
Triton X-102	> 99.00	Sigma-Aldrich
Na_2SO_4	>99.00	Pacreac
$Na_2S_2O_3$	>99.00	Panreac
K_2HPO_4	>99.00	Panreac
K_3PO_4	>95.00	Panreac

Se procede a realizar una comparación con el fin de ver si la pureza o los procedimientos eran adecuados, como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 3.2 Comparación de datos experimentales de los utilizados con valores de la bibliografía a 298.15K.

Componente	**M**/(g·mol^{-1})	**ρ**/(kg·m^{-3})		$\mathbf{n_D}$		**u**/(m·s^{-1})	
		Exptl	*Bibliog*	*Exptl*	*Bibliog*	*Exptl*	*Bibliog.*
Agua	18.0152	997.000	997.04[1]	1.33250	1.33250[1]	1496.9	1496.7[2]
Etanol	46.069	785.000	784.93[1]	1.35922	1.35941[1]	1143.1	1143.0[3]
n-Heptano	86.177	655.100	654.84[1]	1.37234	1.37226[1]	1069.8	1077.0[4]
n-Heptano	100.203	679.400	679.40[1]	1.38512	1.38500[1]	1128.4	1129.8[4]
n-Octano	114.230	698.500	698.62[1]	1.39514	1.39505[1]	1168.2	1169.6[4]
n-Nonano	128.257	714.200	713.75[1]	1.40336	1.40311[1]	1203.7	1206.0[5]
Tween 20	1227.54	1099.675	-	1.46895	-	1536.1	-
Triton X-102	710.76	1068.770	-	1.48738	-	1553.9	-

3.1.2 Caracterización física

Se realiza un estudio experimental para un amplio rango de composiciones en un rango de temperaturas que oscila entre 288.15 K y 323.15 K, a la presión de 1 atm y se procede al estudio de las variaciones que experimentan la densidad, el índice de refracción y la velocidad del sonido de las sistemas binarios etanol + (*n*-hexano + *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano, agua), *n*-hexano +(*n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano), también se estudian sistemas ternarios homogéneos: etanol + *n*-hexano + (*n*-heptano *n*-octano, *n*-nonano) y heterogéneos tipo I: etanol + agua + (*n*-hexano + *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano). Además se trabaja con sistemas acuoso-acuoso: Tween 20 + (agua, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4) y Tritón X-102 + (agua, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4) y sistemas ternarios Tween 20 + agua + (Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4) y Tritón X-102 + agua+ (Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4) en un rango de temperaturas que oscila entre 288.15 K y 318.15 K, a la presión de 1 atm.

[1] TRC Thermodynamics Tables (1994).

[2] Blanco, A., García-Abuín, A, Gómez-Díaz, D., Navaza, J.M., (2012), Density, speed of sound, and viscosity of n-methyl-2-pyrrolidone + ethanolamine + water from T=(293.15 to 323.15) K, J. Chem.l Eng. Data., 57, 3136-3141.

[3] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 2001.

[4] Resa, J.M., Gonzalez, C., Goenaga, J.M., Iglesias (2005), M., Influence of temperature on ultrasonic velocity measurements of etanol + water + ethyl acetate mixtures, Phys. Chem. Liq., 43 ,1, 65-89.

[5] Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, 4th ed.Wiley-Interscience, New York, 1986.

3.1.3 Descripción de equipos y procedimiento de medida.

La primera fase es la preparación de las distintas muestras correspondientes a los sistemas previamente descritos que se realiza mediante pesada, para lo cual se utiliza una balanza METTLER-AT-261 (Figura 3.1) que tiene una resolución de ± 10^{-5} g. Las muestras se preparan en viales de tipo roscado con una capacidad de 12 mL, con tapón de teflón con la finalidad de que se minimicen los efectos de la vaporización parcial de la mezcla.

El primer paso es proceder al pesado en la balanza METTLER-AT-261 (Figura 3-1) de los viales de vidrio roscados con tapón de teflón, en estado vacío, para ir añadiendo y pesando los componentes por orden creciente de volatilidad. Además los viales se van llenando con dosificador minimizando el espacio entre la superficie del líquido y el tapón de teflón para evitar pérdidas por evaporación parcial y así se podrán conocer las fracciones molares de los diferentes componentes de las mezclas minimizando la incertidumbre de sus fracciones molares, que es aproximadamente de ± $5 \cdot 10^{-5}$.



Figura 3-1. Balanza METTLER - AT 261

Previamente a la medida de las propiedades físicas mencionadas, hay que termostatizar las muestras durante dos horas usando un baño termostático PolyScience modelo 9510 con una precisión de temperatura de ± 10^{-3} K. Para cada muestra se realizan tres medidas de cada propiedad.

La densidad y la velocidad del sonido de las mezclas y de los componentes puros se miden usando un densímetro y analizador de velocidad del sonido Anton Paar DMA-4500 /5000 (Figura 3-2). La medida de densidad tiene una incertidumbre de ± $5 \cdot 10^{-5}$ $g \cdot cm^{-3}$ en el DMA 4500 y ± $5 \cdot 10^{-6}$ $g \cdot cm^{-3}$ en el DMA 5000 y de ± 0,1 $m \cdot s^{-1}$ para la velocidad del sonido.

Una forma de medir la densidad de la disolución es utilizando el densímetro DMA-4500 y DMA-5000 que se muestra a continuación (Figura 3-2), para lo cual, lo primero que hay que hacer es proceder a su calibrado con agua Millipore desgasificada a la

temperatura que se desea realizar la medida y otro líquido. En este caso se realizó el calibrado con heptano en el caso del equipo DMA-4500, y con aire en el caso del equipo DMA-5000. El primero de los equipos se encuentra conectado a un baño térmico PolyScience 9510 mientras que el DMA-5000 usa una célula peltier para la termostatización de la muestra.



Figura 3-2. Densímetros y analizador de velocidad del sonido ANTON PAAR DSA-4500 / 5000

La densidad y la velocidad del sonido de los componentes líquidos puros y de las mezclas se realizó en un densímetro que incorpora una célula de medida para la densidad, que está conectada en serie con otra que mide la velocidad del sonido, como se muestra en la Figura 3-3.

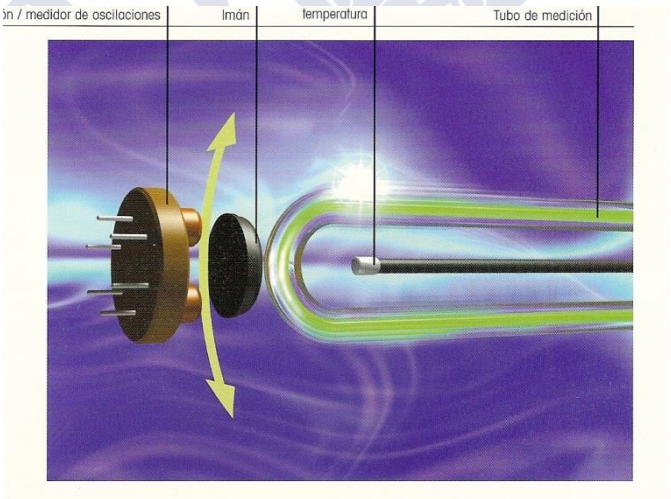


Figura 3-3. Esquema de la celda de densidad y velocidad del sonido.

El fundamento de la célula de determinación de densidad se basa en la medida electrónica del período de oscilación de un tubo en forma de "U" como se observa en la Figura 3.3, que está insertado en una camisa de vidrio rellena con un gas de alta conductividad térmica y recubierta de cobre, con la finalidad de garantizar la transferencia adecuada entre el termostato y la muestra que se mide.

El principio de medida del densímetro se basa en el cálculo de la frecuencia de resonancia del oscilador mecánico, de masa, *m*, se trata de un tubo de vidrio en forma de U y un volumen V_0, que se excita electrónicamente desde el exterior para que entre en resonancia. El valor del periodo natural del oscilador cambia la introducir la muestra de la cual se desea determinar la densidad y la velocidad del sonido.

El periodo se puede expresar según la siguiente ecuación donde K es la constante elástica del oscilador.

$$T = 2\cdot\pi\cdot\left(\frac{m+\rho\cdot V_0}{K}\right)^{1/2} \tag{3.3}$$

$$\rho = \frac{K\cdot T^2}{4\cdot\pi^2\cdot V_0} - \frac{m}{V_0} \tag{3.2}$$

$$\rho = A\cdot T^2 - B \tag{3.3}$$

Para el equipo Anton Paar DMA-4500, el proceso de calibrado, se calculan las constantes de calibrado *A* y *B* para la celda de medida de densidad. Se miden los periodos de oscilación para el aire y el agua y se convierten en A y B usando las densidades para el agua y el aire. Las constantes de calibrado se calcularon a partir de las ecuaciones siguientes:

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1 - T_2} \tag{3.4}$$

$$B = \frac{T_2^2\cdot\rho_1 - T_1^2\cdot\rho_2}{T_1^2 - T_2^2} \tag{3.5}$$

Las densidades ρ_1 y ρ_2 y los periodos de oscilación T_1 y T_2 corresponden al aire y al agua, respectivamente, que son los fluidos que se tomaron como referencia en las mismas acondiciones de presión y temperatura.

El calibrado del aparato se hace periódicamente con agua y aire para la celda de densidad y solamente con agua para la celda de velocidad de sonido. El agua empleada en el calibrado fue de calidad Millipore (masa orgánica total < 5ppb, resistividad 18,2 MΩ·cm) y desgasificada ultrasónicamente antes de su uso. Las densidades de los fluidos de calibrado a 298.15 K fueron 0.997044 e 0.001184 $g\cdot cm^{-3}$ para el agua y el aire respectivamente.

La velocidad del sonido se determina midiendo la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos en una distancia conocida dentro de la mezcla, en una celda de teflón y con un transmisor y receptor de ultrasonidos de acero inoxidable S5316. Ambas celdas están insertadas es una celda de vidrio recubierta por un bloque de cobre y esta

rellena de un gas de alta conductividad, que asegura la correcta transmisión de calor para el control de temperatura.

La constante de calibrado τ de la celda de velocidad del sonido se calcula según la siguiente expresión, donde el periodo de oscilación de la celda de velocidad del sonido, TS_{agua}, la longitud de la celda que mide la velocidad del sonido (5007 μm), L, la temperatura de trabajo, T, y la velocidad de propagación del sonido en el agua, V_{agua}.

$$\tau = \frac{PS_{agua}}{512} - \frac{L\cdot(1+1.6\cdot10^{-5}\cdot T)}{V_{agua}} \qquad (3.6)$$

El índice de refracción se mide empleando un refractómetro digital automático ATAGO RX-5000 como se muestra en la Figura 3-4, para los sistemas orgánico - orgánico y orgánico – acuoso y posteriormente se utilizó un refractómetro digital automático ABBEMAT-HP Dr. Kernchen que se observa en la Figura 3-5, con una incertidumbre de $\pm$ 10^{-5} y $\pm10^{-7}$ respectivamente, con una estabilidad de temperatura de $\pm$ 10^{-2} K en ambos equipos.



Figura 3-4. Refractómetro ATAGO RX-5000.

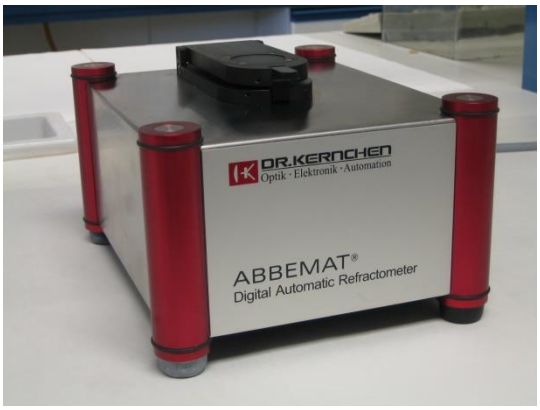


Figura 3-5. Refractómetro ABBEMAT-HP Dr. Kernchen.

La muestra se deposita en la superficie pulida de un prisma de zafiro sintético, duro y resistente a la corrosión. El volumen de muestra necesario es pequeño, por tanto se

utilizan micropipetas de vidrio para la introducción de la muestra. Posteriormente se cierra la cubierta y se crea una pequeña cámara sellada para evitar la evaporación y asegurar la termostatización de la muestra. Una fuente de luz amarilla en forma de cono y con una longitud de onda de 589.3 nm, que se corresponde con la línea amarilla D del sodio, la cual ilumina la muestra desde la parte inferior bajo diferentes ángulos de reflexión. Usando esta luz reflejada tenemos la ventaja de que el color y la opacidad de la muestra no influyen significativamente en el resultado. La longitud de onda de 589.3 nm de la línea amarilla D del sodio y temperaturas de 293.15 K o 298.15 K se adoptaron internacionalmente como estándar. Por tanto, $n_{D293.15}$ e $n_{D298.15}$ son designaciones correctas del índice de refracción en condiciones estándar.

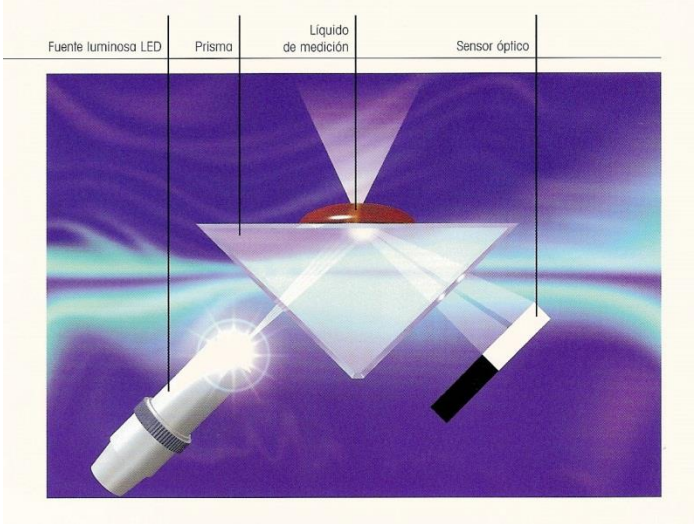


Figura 3-6. Esquema de la celda del refractómetro.

El calibrado del refractómetro se hace periódicamente y siempre que se cambie la temperatura de trabajo utilizando agua de calidad Millipore y aire. Los índices de refracción a 298.15 K para el aire y el agua son 1.31367 e 1.33250 respectivamente. Los valores de las propiedades medidas se muestran en las tablas del Anexo A para todos los sistemas binarios se miden en el intervalo 288.15-318.15 K, para todos los sistemas ternarios orgánico - orgánico y orgánico - acuoso, la densidad y la velocidad del sonido se mide en el intervalo 288.15-323.15 K, en el caso de sistemas acuoso – acuoso, la densidad y la velocidad del sonido se mide en el intervalo 288.15-318.15 K.

Para realizar las medidas de tensión superficial se utiliza un tensiómetro de gota colgante LAUDA TVT2 que está formado por dos partes diferenciadas, una unidad electrónica o de control y una parte mecánica, ambas están conectadas a un ordenador como se muestra en la Figura 4.1. La unidad electrónica controla las medidas que se hacen en la parte mecánica y recibe los datos, que posteriormente se recogen en el software instalado en un ordenador. La unidad mecánica es la parte del tensiómetro que permite la determinación del volumen de gota preciso que cae desde el capilar.

El principio de medida según el método del volumen de gota consiste en la determinación exacta del volumen de una gota que se desprende de un capilar, de diámetro conocido que va unido a una jeringa que contiene la mezcla que se estudia.

El embolo de la jeringa es empujado mecánicamente en pequeños intervalos con una precisión de ± 0.1μm, hasta formar una gota en la punta del capilar. Si aumenta el volumen de la gota, su peso aumenta hasta que alcanza un valor crítico que puede ser compensado por la tensión superficial y provoca el desprendimiento de la gota.

Debido al balance de fuerzas entre la aceleración de la gravedad y la tensión superficial, el volumen crítico *V*, de la gota se relaciona directamente con la tensión superficial σ y la diferencia de la densidad de las dos fases adyacentes de la siguiente forma:

$$2\pi r_{cap}\sigma \approx V\Delta\rho g()$$

El factor $2\pi r_{cap}$ es la circunferencia de la gota en la cual actúa σ y se compensa con $V\Delta\rho g$. Como la gota no cae directamente de la punta del capilar sino que va cayendo a lo largo del cuello, la ecuación anterior necesita un factor de corrección *f*, que es función de σ , $\Delta\rho$, *g* y r_{cap} y que ha sido determinado experimental y teóricamente.

La relación obtenida finalmente para calcular la tensión superficial es:

$$\sigma = \frac{V \cdot \Delta\rho \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r_{cap} \cdot f}$$

Donde *g* es la aceleración de la gravedad, es $\Delta\rho$ la diferencia de densidad entre las dos fases y r_{cap} es el radio interno del capilar. Para asegurar el equilibrio de fases, se introduce 1 ml de la muestra correspondiente en la cubeta de medida, esto minimiza los posibles cambios locales de temperatura y composición de la mezcla que se producen por efecto de la evaporación de la superficie de la gota. Tanto la jeringa, como la cubeta de medida han sido termostatizadas por medio de un baño de recirculación externo programable PolyScience, con una estabilidad de 0.01 K. Para determinar la tensión superficial de las muestras estudiadas, se trabaja con una jeringa de 2.5 ml y un capilar de acero de radio interno de 1.08 mm, realizándose varias medidas de la misma muestra y despreciando aquellos valores de tensión superficial cuya desviación estándar sea mayor que ± 0.05 $mN \cdot m^{-1}$.



Figura 3.7. Tensiómetro de gota colgante Lauda TVT2

Las medidas de densidad a presión se realizan en un equipo de densidad de oscilación mecánica Anton Paar DMA 4500, que se conecta a una célula externa de alta presión DMA 512 P de un volumen de llenado de 1 mL. Es imprescindible utilizar esta célula externa porque se miden densidades a presiones superiores a 1 MPa, ya que en este trabajo se llega hasta los 40 MPa, este valor se encuentra por debajo del límite máximo del DMA 512 P, de vidrio borosilicatado rodeado de un cilindro de acero , de 70 MPa.

El densímetro garantiza una repetitividad para la determinación de la densidad de 10^{-5} $g \cdot cm^{-3}$, por tanto, solo da el resultado valido cuando la diferencia entre las medidas tomadas en la misma muestra en un pequeño intervalo de tiempo es inferior a 10^{-5} $g \cdot cm^{-3}$.

La temperatura se mantiene conectando la célula de presión a un baño termostático PolyScience 9510, que tiene una estabilidad térmica de ±0.01 K. Como en este circuito hay una sensible pérdida de calor, a pesar del aislamiento térmico de las conducciones, que hace que la diferencia de temperatura sea superior a la requerida para la precisión necesaria en la toma de medidas. Con el fin de evitar esto, se mide la temperatura con un termómetro digital Anton Paar CKT 100 que tiene una sonda de medida de platino insertada en la célula de presión y su incertidumbre es ±0.05 K.

La presión del sistema se controla mediante un presostato digital Ruska 7610, que proporciona una estabilidad de presión de $2 \cdot 10^{-3}$ MPa. El fluido que se utiliza es aceite, su finalidad es ejercer la presión sobre el sistema a través de un separador provisto de una membrana de teflón. Para comprobar si la presión a ambos lados de la membrana es la misma, esto hace que se garantice una correcta transmisión a través de la membrana y descarta la existencia de fugasen esa zona del circuito, se conecta al otro lado de ella, un manómetro digital PC6-250-I-2 con una incertidumbre de medida de ±0.02 MPa. La incertidumbre estimada en las medidas de densidad es del orden de $\pm 10^{-4}$ $g \cdot cm^{-3}$, hay que considerar que la mayor contribución proviene de la incertidumbre en la densidad del líquido utilizado para el calibrado del densímetro que es agua.

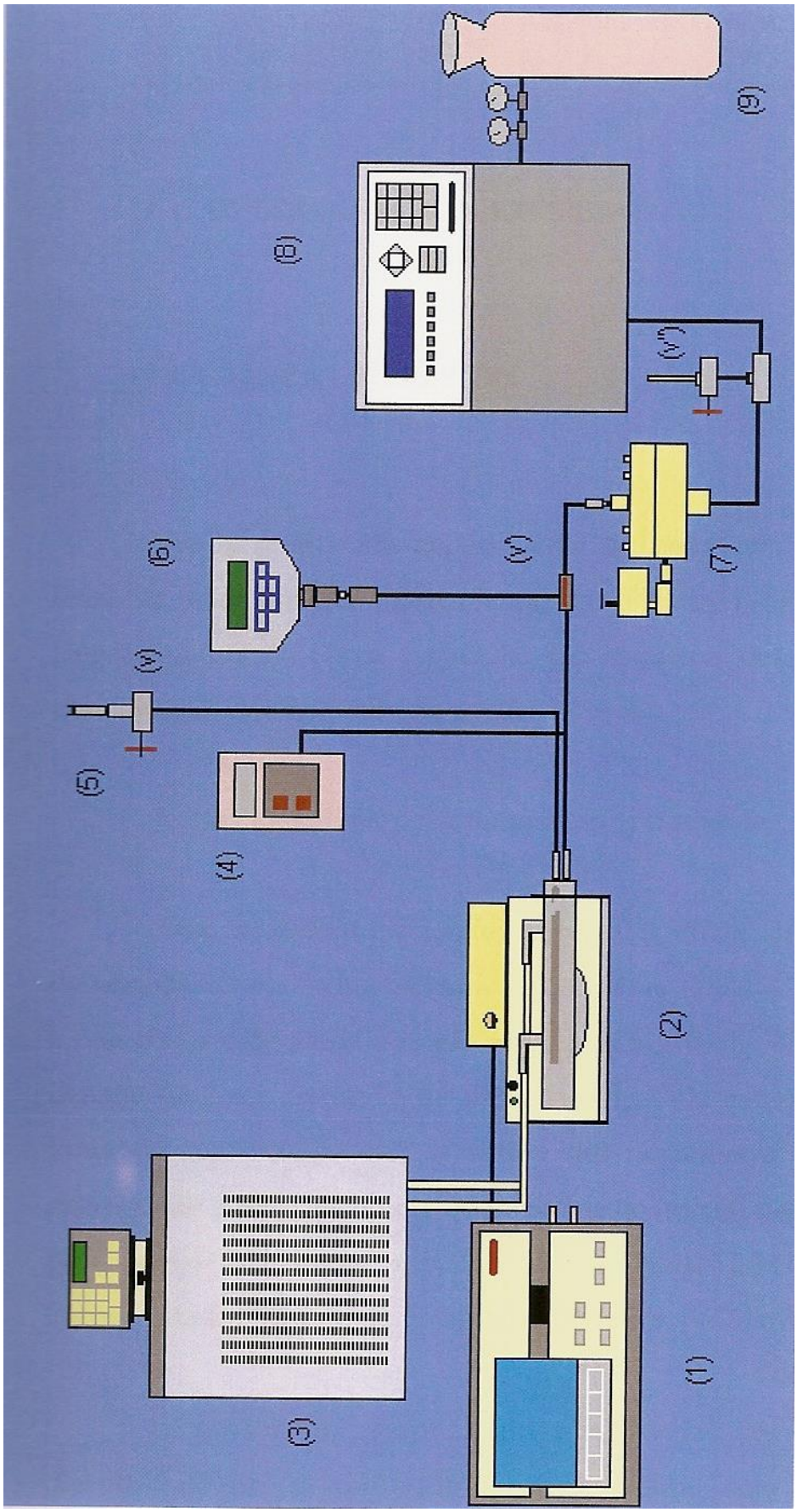


Figura 3.8. Esquema de la línea de presión

(1) Densímetro Anton Paar DMA 4500, (2) Celda de medida a altas presiones Anton Paar DMA 512 P, (3) Baño termostático PolyScience 9510, (4) Termómetro CKT 100, (5) Entrada y salida de muestras, (6) Manómetro digital PC6-250A, (7) Separador de membrana, (8) Presostato digital Ruska 7610, (9) Botella de aire comprimido (v,v'v'') Válvulas.



Figura 3.9. Célula externa de altas presiones Anton Paar DMA 512 P



Figura 3.10. Presostato digital RUSCA 7610



Figura 3.11. Termómetro con sonda CKT-100



Figura 3.12. Manómetro PC6 250A-I-2 digital RUSCA 7610

3.2.Metodología empleada.

Este trabajo se realiza dentro de las líneas de investigación del Departamento de Ingeniería Química, en el grupo de Propiedades Físicas y Procesos de Transferencia (GI-1621) de la Universidad de Santiago de Compostela.

En el estudio experimental se procedió a la determinación de las propiedades físicas como los índices de refracción, las densidades, las velocidades del sonido, de los diferentes sistemas preparados (tablas 3.2.3 y 3.2.4), sistemas binarios, y ternarios, de carácter orgánico-orgánico, orgánico – acuoso y acuoso –acuoso. Para los sistemas binarios y todos los sistemas orgánico - orgánico y acuoso –acuoso, las propiedades se han estudiado en un rango de temperatura entre 288.15 – 318.15 K y a presión atmosférica. En los sistemas ternarios orgánico-acuoso el índice de refracción se ha estudiado en rango anteriormente mencionado, y la densidad y la velocidad del sonido en el rango 288.15-323.15 K y a presión atmosférica.

A partir de las propiedades anteriormente descritas se han calculado las propiedades derivadas, la compresibilidad isoentrópica en todos los sistemas. También se han obtenido el incremento del índice de refracción, los volúmenes de exceso y el incremento de la compresibilidad isotrópica. Los datos experimentales en los sistemas orgánicos - orgánicos y orgánicos - acuosos para sistemas binarios se han correlacionado a través de la ecuación de Redlich-Kister[6] y en los sistemas ternarios homogéneos se utilizó la ecuación de Cibulka[7] (1982). En los sistemas ternarios heterogéneos se utilizó la ecuación de Nagata y Tamura[8] (1990).

[6] Redlich, O. and Kister, A.T. (1948), Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, Ind. Eng. Chem., 40, 2, 345-348.

[7] Cibulka, I.(1982), Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data, Collec. Czech. Chem. C., 47, 1414-1419.

[8] Nagata, I and Tamura, J.(1990), Excess molar enthalpies of methanol or ethanol + (2-butanone + benzene) at 298.15 K, J. Chem. Thermodyn., 22,3, 279-283.

Los resultados experimentales se representan sobre escalas lineales y posteriormente se decide sobre el tipo de curva que conviene para la representación gráfica, en este caso lo que se representan son propiedades de exceso de sistemas líquidos, según una serie de criterios, que aparecen a continuación:

El primer paso es realizar un estudio estructural con los parámetros que están en la representación (hay que comprobar que estos valores se ajustan a los experimentales), también hay que analizar cuál es su significado físico. Dicho procedimiento fue estudiado por Scatchard[9] (1931), Hildebrand[10] (1927-1929), Huggins[11] (1942).

Se intenta encontrar una representación analítica que incluya una serie de parámetros con un significado físico de modo que incluyan alguna correlación según las funciones de exceso estudiadas por Wolf (1946-1953), Wilson (1964) y Renon y Prausnitz[12] (1968).

Por último se realiza una representación algebraica, m = m(x) y m = mE(x), donde se analiza propiedad (*m*), propiedad de exceso (*mE*) y fracción molar (x). En esta representación los datos experimentales tienen que representarse con la mayor precisión posible. Este método fue investigado por Redlich – Kister[6] (1948), Cibulka[7] (1982)

Estos métodos, Redlich – Kister[6] (1948), Cibulka[7] (1982) y Nagata-Tamura[8] (1990) son utilizados en esta tesis doctoral, para realizar el análisis de correlación de datos de las diferentes propiedades y de los volúmenes de exceso para sistemas binarios y ternarios orgánico - orgánico. Para sistemas ternarios orgánico - acuoso se aplica el método de Nagata-Tamura[8].

[9] Scatchard, G. (1931) Interatonic forces in binary alloys, J. Am. Chem. Soc., 53, 3186-3188.

[10] Hildebrand, J.H. (1929), Intermolecular forces in liquids, Phys. Rev.,34, 984-993.

[11] Huggins, M.L. (1942), Some Properties of solutions of long chain compounds, J. Phys. Chem., 46, 151-158.

[12] Renon, H., Praustnitz, J.M. (1968) Liquid-liquid and vapor liquid equilibria for binary and ternary systems with dibutyl ketone, dimethyl sulfoxide, n-hexane, and 1-hexene, Ind. Eng. Chem. Fund., 6, 619.

Tabla 3.3. Sistemas binarios

Sistemas binarios			Propiedades	T/K
Etanol	+	agua *n*-hexano *n*-heptano *n*-octano *n*-nonano	$n_D, \delta n_D, V^E, u, \kappa_S, \delta\kappa_S$	288.15 - 318.15
n-hexano	+	*n*-heptano *n*-octano *n*-nonano	$n_D, \delta n_D, V^E, u, \kappa_S, \delta\kappa_S$	288.15 - 318.15
Tween 20	+	Agua	$n_D, \delta n_D, V^E, u, \kappa_S, \delta\kappa_S$	288.15 - 318.15
Na_2SO_4	+	Agua	n_D, u, κ_S	288.15 - 318.15
$Na_2S_2O_3$	+	Agua	n_D, u, κ_S	288.15 - 318.15
K_3PO_4	+	Agua	n_D, u, κ_S	288.15 - 318.15
K_2HPO_4	+	Agua	n_D, u, κ_S	288.15 - 318.15
Tritón X-102	+	Agua	$n_D, \delta n_D, V^E, u, \kappa_S, \delta\kappa_S$	288.15 - 318.15

Tabla 3.4. Sistemas ternarios

Sistemas ternarios					Propiedades	T/K
Etanol	+	*n*-hexano	+	*n*-heptano *n*-octano *n*-nonano	$n_D, \delta n_D, \rho, V^E,\ u, \kappa_S, \delta\kappa_S$	288.15 - 318.15
Etanol	+	agua	+	*n*-hexano *n*-heptano *n*-octano *n*-nonano	$n_D, \delta n_D, \rho, V^E,\ u, \kappa_S, \delta\kappa_S$	288.15 - 318.15
Tween 20	+	Na_2SO_4	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Tween 20	+	$Na_2S_2O_3$	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Tween 20	+	K_2HPO_4	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Tween 20	+	K_3PO_4	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Triton X-102	+	Na_2SO_4	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Triton X-102	+	$Na_2S_2O_3$	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Triton X-102	+	K_2HPO_4	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15
Triton X-102	+	K_3PO_4	+	agua	n_D, ρ, u, κ_S	288.15 - 318.15

3.3 Estudio de las propiedades físicas.

En este capítulo se presentan que tipo de propiedades se estudian: índice de refracción, n_D, densidad, ρ y velocidad del sonido, u, así como las técnicas experimentales utilizadas para el cálculo de las propiedades físicas en el rango de temperaturas que se ha determinado 288.15 – 318.15 K y a presión atmosférica.

3.4 Calculo de las propiedades derivadas.

Se realiza un estudio termodinámico, en el cual se determinan las variaciones de las mezclas resultantes de los sistemas binarios y ternarios estudiados, con respecto al comportamiento ideal, estas variaciones se conocen como propiedades de exceso, son muy interesantes , ya que a partir de ellas se obtiene información de las mezclas, tanto a nivel macroscópico que trata el comportamiento termodinámico, como a nivel microscópico, que trata las interacciones moleculares entre los diferentes componentes del sistema.

A partir de las propiedades medidas experimentalmente, que han sido mencionadas en el apartado anterior, se obtienen las denominadas propiedades derivadas, mediante cálculos, como es el caso de la desviación del índice de refracción, δn_D,

volumen de exceso, V^E, compresibilidad isoentrópica, κ_s, y desviación de la compresibilidad isoentrópica, $\delta\kappa_s$.

La compresibilidad isoentrópica se calcula a partir de datos de densidad y velocidad del sonido, según la ecuación de Laplace:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \tag{3.7}$$

Se han medido las propiedades para los catorce sistemas binarios y quince sistemas ternarios, y se han realizado las magnitudes de exceso en diez sistemas binarios y ocho sistemas ternarios, según la siguiente expresión:

$$Q^E = Q - Q^i \tag{3.8}$$

Donde se calcula una magnitud molar de exceso, Q^E, que es la diferencia que hay entre la magnitud molar Q y la magnitud de la mezcla ideal, Q^i.

La importancia de la obtención de magnitudes derivadas mediante ecuaciones de estado está en el interés que estas tienen en el campo de la termodinámica, así como la desviación de las mismas, Q^E, porque dan una medida de la no idealidad de los sistemas que se estudian. Otro factor a considerar es la bondad de los datos para realizar buenos ajustes de magnitudes derivadas.

Se calculan las propiedades derivadas para los componentes líquidos puros y para las mezclas, a partir de los valores de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. Se han calculado la desviación del índice de refracción, δn_D, volumen de exceso, V^E, compresibilidad isoentrópica, κ_s, y desviación de la compresibilidad isoentrópica, $\delta\kappa_s$, según las siguientes ecuaciones:

$$V^E = x_i \cdot M_i \cdot \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \tag{3.9}$$

$$\delta n_D = n_D - x_i \cdot n_{Di} \tag{3.10}$$

$$\delta\kappa_s = \kappa_s - x_i \cdot \kappa_{si} \tag{3.11}$$

donde x_i es la fracción molar, M_i es el peso molecular, ρ es la densidad de la muestra, ρ_i es la densidad del componente puro, n_D es el índice de refracción de la muestra, n_{Di} es el índice de refracción del componente puro, κ_s es la compresibilidad isoentrópica, κ_{si} es la compresibilidad isoentrópica del componente puro

3.5 Bibliografía.

- Blanco, A., García-Abuín, A, Gómez-Díaz, D., Navaza, J.M., (2012), Density, speed of sound, and viscosity of n-methyl-2-pyrrolidone + ethanolamine + water from T=(293.15 to 323.15) K, J. Chem.l Eng. Data., 57, 3136-3141.
- Cibulka, I.(1982), Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data, Collec. Czech. Chem. C., 47, 1414-1419.
- Hildebrand, J.H. (1929), Intermolecular forces in liquids, Phys. Rev.,34, 984-993.
- Huggins, M.L. (1942), Some Properties of solutions of long chain compounds, J. Phys. Chem., 46, 151-158.
- Nagata, I and Tamura, J.(1990), Excess molar enthalpies of methanol or ethanol + (2-butanone + benzene) at 298.15 K, J. Chem. Thermodyn., 22,3, 279-283.
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 2001.
- Redlich, O. and Kister, A.T. (1948), Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, Ind. Eng. Chem., 40, 2, 345-348.
- Renon, H., Praustnitz, J.M. (1968) Liquid-liquid and vapor liquid equilibria for binary and ternary systems with dibutyl ketone, dimethyl sulfoxide, n-hexane, and 1-hexene, Ind. Eng. Chem. Fund., 6, 619.
- Resa, J.M., Gonzalez, C., Goenaga, J.M., Iglesias (2005), M., Influence of temperature on ultrasonic velocity measurements of etanol + water + ethyl acetate mixtures, Phys. Chem. Liq., 43 ,1, 65-89.
- Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, 4th ed.Wiley-Interscience, New York, 1986.
- Scatchard, G. (1931) Interatonic forces in binary alloys, J. Am. Chem. Soc., 53, 3186-3188.
- TRC Thermodynamics Tables (1994).

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



Capítulo 4

Sistemas de extracción orgánico - acuoso

4 SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ORGÁNICO - ACUOSO. 55
4.1 Determinación de las propiedades físicas de los n-alcanos..... 55
4.2 Procesos de extracción líquido – líquido con compuestos orgánicos. 59
4.2.1 Sistemas orgánico – acuoso. 60
4.2.1.1 Sistemas binarios 60
4.2.1.1.1 Sistema etanol – agua 62
4.2.1.1.2 Sistema etanol – n-hexano 65
4.2.1.1.3 Sistema etanol – n-heptano 68
4.2.1.1.4 Sistema etanol – n-octano 69
4.2.1.1.5 Sistema etanol – n-nonano 71
4.2.1.1.6 Sistema n-hexano – n-heptano 74
4.2.1.1.7 Sistema n-hexano – n-octano 75
4.2.1.1.8 Sistema n-hexano – n-nonano 77
4.2.1.2 Sistemas ternarios 80
4.2.1.2.1 Sistemas Homogéneos 82
4.2.1.2.1.1 Sistema etanol - *n*-hexano - *n*-heptano 82
4.2.1.2.1.2 Sistema etanol - *n*-hexano - *n*-octano 84
4.2.1.2.1.3 Sistema etanol - *n*-hexano – *n*-nonano 86
4.2.1.2.2 Sistemas Heterogéneos 89
4.2.1.2.2.1 Sistema etanol - *n*-hexano - agua 91
4.2.1.2.2.2 Sistema etanol - *n*-heptano - agua 93
4.2.1.2.2.3 Sistema etanol - *n*-octano - agua 95
4.2.1.2.2.4 Sistema etanol - *n*-nonano - agua 98
4.3 Bibliografía. 101

4 SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ORGÁNICO - ACUOSO.

En esta Tesis Doctoral se han realizado estudios de sistemas binarios y ternarios, empleando distintos compuestos orgánicos y agua, los cuales se muestran en la tabla 4-1:

Tabla 4-1: Reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas orgánico - orgánico y orgánico-acuoso.

Reactivo	Suministrador	Número CAS	Pureza
Etanol	Merck	64-17-5	≥99.9%
n-hexano	Merck	110-54-3	≥99.5%
n-heptano	Merck	142-82-5	≥99.5%
n-octano	Merck	111-65-9	≥99.0%
n-nonano	Merck	111-84-2	≥99.9%

4.1 Determinación de las propiedades físicas de los n-alcanos.

Durante la realización de este trabajo de investigación se han determinado las propiedades físicas de los *n*-alcanos, es de destacar, el estudio previo, que se realiza con *n*-octano. Se decide realizar el trabajo con este alcano, ya que su longitud de cadena es intermedia entre de los *n*-alcanos utilizados, es decir, es un tamaño medio de cadena alifática.

Utilizando *n*-octano se mide la densidad a distintos valores de presión y la tensión superficial, en el rango de temperaturas 288.15 K a 308.15 K, obteniéndose los siguientes resultados que se muestran a continuación. Posteriormente se compara con la bibliografía, considerando que los datos de referencia bibliográficos son a una temperatura de 283,15 K , 293.15 K y 303.15 K, que se indican en la Tabla 4.1 con A, B,C respectivamente para cada temperatura, observándose una buena concordancia entre ellos.

La tensión superficial mide la energía de cohexión entre las moléculas que se encuentran dentro de un líquido, las moléculas tienen la misma fuerza de atracción en todas las direcciones por sus moléculas vecinas. El efecto se debe a la presencia de un exceso de energía libre en la superficie, se cuantifica como medida por unidad de área. Las unidades más comunes de tensión superficial son $mN \cdot m^{-1}$, ó $Dinas \cdot cm^{-1}$, ambas unidades son equivalentes.

Se procede a realizar un estudio de la densidad a presión del *n*-octano a las temperaturas 288.15 K, 298.15 K y 308.15 K, en el rango de presión anteriormente

descrito 0.1-40 MPa. Los resultados obtenidos que se muestran en la tabla 4.2, se pueden comparar con la bibliografía[1,2,3,4]

Tabla 4-2: *n*-Octano densidad (ρ) a Presión en el intervalo 0.1 MPa - 40 MPa.

T (K)	0.1 MPa		5 MPa		10 MPa		20 MPa		30 MPa		40 MPa	
	ρ Exp.	ρ Bibl[5].	ρ Exp.	ρ Bibl[1].	ρ Exp.	ρ Bibl[1].	ρ Exp.	ρ Bibl[1].	ρ Exp.	ρ Bibl.	ρ Exp.	ρ Bibl.
288.15	0.7066	0.7107[A]	0.7109	0.7146[A]	0.7147	0.7183[A]	0.7217	0.7252[A]	0.7281		0.7343	
298.15	0.6986	0.7027[B]	0.7034	0.7068[B]	0.7070	0.7146[B]	0.7146	0.7180[B]	0.7214		0.7277	
308.15	0.6905	0.6945[C]	0.6950	0.6989[C]	0.6994	0.7031[C]	0.7073	0.7109[C]	0.7145		0.7208	

[A] T=283.15 K ; [B] T=293.15 K ; [C] T=303.15 K

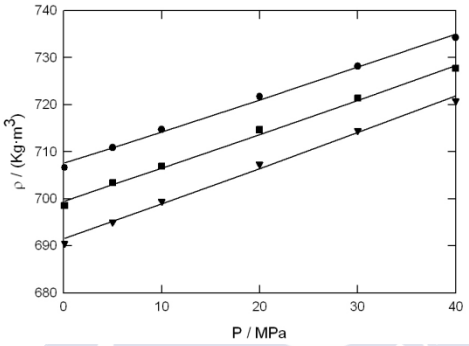


Figura 4-1: Densidad a presión para el *n*-octano a, ● *T*=288.15 K; ■, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K en el rango de Presión 0.1 MPa a 40 MPa.

Las medidas de densidad a presión se ajustan mediante la ecuación de Tait modificada[6,7]. La ecuación de Tait[8] (1888), se desarrolla con la finalidad de ajustar los datos de presión y volumen del agua salada, la ecuación original es:

[1] Gayol, A., Casás, L.M., Martini, R.E., Andreatta, A.E., Legido, J.L., (2013), Volumetric properties of (dialkyl carbonate + n-alkane) mixtures at high pressures: Experimental measurement and Nitta-Chao model prediction, J. Chem. Thermodyn., 58, 245-253.

[2] Yang, C., Xu, W., Ma, P., (2004), Thermodynamic properties of binary mixtures of p-xylene with cyclohexane, heptane, octane, and N-metyhl-2-pyrrolidone at several temperatures, J. Chem. Eng. Data 49, 1794-1801.

[3] Qin, A., Hoffman, D.E., Munk, P.,(1992), Excess volumes of mixtures of alkanes with carbonyl compounds, J. Chem. Eng. Data., 37, 61-65.

[4] Caceres Alonso, M., Nuñez Delgado, J., (1981), Excess volumes of binary mixtures of o-xylene + *n*-alkanes, J. Chem. Thermodyn., 13, 1133-1137.

[5] Lugo, L., Comuñas, M.J.P., López, E.R., Fernández, J.,(2001), (p, V_m, T, x) measurements of dimethyl carbonate + octane binary mixtures. I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures, Fluid Phase Equilibr., 186, 1-2, 235-255.

[6] Widowati, E, Lee, M.J., (2013), P-V-T properties of binary mixtures of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imide with anisole or acetophenone at elevated pressures, J. Chem. Thermodyn., 63, 95-101.

[7] Bamgbade,B.A., Wu, Y, Baled, H.O., Eick, R.M., Burguess, W.A., Tapriyal, D., McHugh, M.A.,(2013), Experimental density measurements of bis(2-ethylhexyl)phthalate at elevated temperatures and pressures, J. Chem. Thermodyn., 63, 102-107.

$$\frac{-1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{C}{P + B(T)} \tag{4.1}$$

En la que V_0 es un volumen de referencia y C y B(T) parámetros propios de la sustancia estudiada , concretamente el *n*-octano. C es independiente de la temperatura y B(T) es función decreciente de esta.

Las posteriores modificaciones de la ecuación dieron lugar a la forma actual, que es la ecuación modificada de Tait, la cual permite correlacionar las medidas de densidad de un líquido a distintas presiones como función exclusiva de la temperatura y de la presión, una vez conocida la densidad a presión atmosférica a cada temperatura.

La ecuación modificada de Tait es de la forma:

$$\rho\left(T, P, \vec{c}, \vec{b}\right) = \frac{\rho_0(T, P, P_{ref}(T))}{1 - C(T, \vec{c}) ln\left(\frac{B\left(T, \vec{b}\right) + P}{B\left(T, \vec{b}\right) + P_{ref}(T)}\right)} \tag{4.2}$$

En la que el numerador es una función que ajusta los valores de la densidad a una presión de referencia, que suele ser la atmosférica. Esta función depende del rango de temperatura en el que se trabaja. La función ajusta viene a un polinomio de grado variable, en este caso de grado dos, siendo ρ_{0i} los distintos parámetros de ajuste:

$$\rho_0\left(T, P_{ref}(T)\right) = \sum_{i=0}^{2} \rho_{0i} T^i \tag{4.3}$$

En el denominador de la ecuación de Tait modificada aparecen dos funciones $C(T, \vec{c})\ y\ B(T, \vec{b})$, que se expresan como una expansión polinómica en la temperatura de la siguiente forma:

$$C(T, \vec{c}) = \sum_{i=0}^{N_C} c_i \left(\frac{T - T_0}{100}\right)^i \tag{4.4}$$

$$B\left(T, \vec{b}\right) = \sum_{i=0}^{N_B} b_i \left(\frac{T - T_0}{100}\right)^i \tag{4.5}$$

Como la dependencia de T de $C(T, \vec{c})$ es muy pequeña se puede considerar constante, de esta manera se necesitan siete parámetros de ajuste para todo el rango de temperatura y presiones para el *n*-octano, obteniéndose los siguientes resultados, que se muestran en la Tabla 4-3:

[8] Alaoui,F.E.M., Montero, E.A., Qiu, G., Aguilar, F, Wu, J, (2013), Liquid density of biofuel mixtures: 1-Heptanol + heptane system at pressures up to 140 MPa and temperatures from 298.15 to 393.15 K, J. Chem. Thermodyn., 65, 174-183.

Tabla 4-3: Parámetros de la ecuación de Tait modificada y desviaciones para la correlación de la densidad obtenidas en el intervalo (288.15-308.15) K , para *n*-octano,

ρ_{00} g.cm^{-3}	ρ_{01} g.cm^{-3}.K^{-1}	ρ_{02} g.cm^{-3}.K^{-2}	c_0	b_0 MPa	b_1 MPa.K^{-1}	b_2 MPa.K^{-2}	*AAD*	*APD*
818.45	$8.50\cdot10^{-3}$	$-1.38\cdot10^{-3}$	0.079	399.48	-1.8072	$2.25\cdot10^{-3}$	$1.1\cdot10^{-4}$	$1.3\cdot10^{-2}$

No se consideró de interés incluir estos datos en la presente tesis porque las demás propiedades han sido medidas a presión atmosférica y la variación de la densidad a bajas presiones es mínima.

Posteriormente se realiza el estudio de tensión superficial[9,10,11,12,13,14,15,16] del *n*-octano a la temperatura de en el rango de temperaturas de 288.15 K a 318.15 K, con los resultados que se muestran en la Tabla 4-4.

[9] Mosteiro, L.; Mariano, A.B.; Casás, L.M.; Piñeiro, M.M.; Legido, J.L., (2009), Analysis of Surface Tension, Density, and Speed of Sound for the Ternary Mixture Dimethyl Carbonate + p-Xylene + n-Octane., J. Chem. Eng. Data., 54, 1056-1062.

[10] Jasper, J.J. The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. (1972), J. Phys. Chem. Ref. Data., 1, 841-1010.

[11] Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K., Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. John Wiley. New York. 4th ed. 1986.

[12] Richards, T.W.; Speyers, C.L.; Carver, E.K., (1924), The Determination of Surface Tension with Very Small Volumens of Liquid, and the Surface Tensions of Octanes and Xylenes at Several Temperatures., J. Am. Chem. Soc., 46, 1196-1207.

[13] Segade, L.; Jiménez de Llano, J.; Domínguez-Pérez, M.; Cabeza, Ó.; Cabanas, M.; Jiménez, E.,(2003), Density, Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T = 298.15 K., J. Chem. Eng. Data., 48, 1251-1255.

[14] Penas, A.; Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R., (2000), Refractive Indices and Surface Tensions of Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + n-Alkanes at 298.15 K., J. Chem. Eng. Data., 45, 682-685.

[15] Jasper, J.J.; Kring, E.V., (1955), The Isobaric Surface Tensions and Thermodynamic Properties of the Surfaces of a Series of n-Alkanes, C_5 to C_{18}, 1-Alkenes, C_6 to C_{16}, and of n-Decylcyclopentane, n-Decylcyclohexane and n-Decylbenzene., J. Phys. Chem., 59, 1019-1021.

[16] Jasper, J.J.; Kerr, E.R.; Gregorich, F., (1953), The Orthobaric Surface Tensions and Thermodynamic Properties of the Liquid Surfaces of the n—Alkanes, C_5 to C_{28}, J. Am. Chem. Soc., 75, 5252-5254.

Tabla 4-4: *n*-Octano tensión superficial (σ)

T (K)	σ experimental	σ Bibliografía
288.15	22.14	22.57[17]
298.15	20.99	21.14[18]
		21.18[19]
		21.17[20]
		21.19[21]
308.15	19.90	20.67[17]
318.15	18.91	19.71[17]

Las medidas de tensión superficial se realizan a las temperaturas de 288.15 K, 298.15 K y 308.15 K, siempre a presión atmosférica.

En el caso de la tensión superficial, no se consideraron de interés estos datos en la esta tesis porque las comparaciones con las bibliografía no se considera fiable, ya que no existen datos bibliográficos medidos a las mismas temperaturas que se ha trabajado.

4.2 Procesos de extracción líquido – líquido con compuestos orgánicos.

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se emplean mezclas de distintas sustancias que forman sistemas con potencial uso en procesos de extracción líquido –líquido. Este es el caso de los sistemas heterogéneos, ya que por medio del contacto entre varios líquidos que son insolubles entre sí, se procede a la separación. Por ejemplo, el caso de n-alcanos con agua, como las sustancias que se utilizan se distribuyen entre las dos fases, ya que el etanol es soluble con el agua y con el *n*-alcano, pero el *n*-alcano es insoluble en agua. Se produce una separación de fases dando lugar a las denominadas fase orgánica y fase acuosa. Estas fases se separan por decantación.

[17] Jasper, J.J., Kerr, E.R., Gregorich, F., (1953), The orthobaric surface tensions and thermodynamic properties of the liquid surfaces of *n*-alkanes, C_5 to C_{28}, J. Am. Chem. Soc, 75, 21, 5139-5454

[18] Jasper, J.J., (1972), The surface tension of pure liquids compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 841-1009.

[19] Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., Organic Solvents Techniques of Chemistry. Wiley: New York. (1986)

[20] Segade, L., Jiménez de Llano, J., Domínguez-Pérez, M., Cabeza, O., Cabanas, M., Jiménez, E., (2003), Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T=298.15 K J. Chem. Eng. Data., 48, 1251-1255.

[21] Penas, A., Calvo, E., Pintos, M., Amigo, A., Bravo, R., (2000), Refractive Indices and Surface Tensions of Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + n-Alkanes at 298.15 K, J. Chem. Eng. Data., 45, 682-685.

4.2.1 Sistemas orgánico – acuoso.

4.2.1.1 Sistemas binarios

A partir de los datos de las distintas propiedades físicas mencionadas en la sección de materiales y métodos, y obtenidas experimentalmente, se procede a realizar una representación gráfica sobre escalas lineales, lo cual permite analizar la influencia tanto de la composición como de la temperatura, sobre las distintas propiedades y magnitudes derivadas.

La ecuación con la cual se obtienen los mejores ajustes es la ecuación desarrollada por Redlich y Kister[22] para sistemas binarios, tanto para sistemas orgánico - orgánico, como orgánico – acuoso. La mencionada ecuación se empleó en este estudio para realizar la correlación de las variaciones de las propiedades físicas y de los volúmenes molares de exceso de las mezclas binarias.

Como se ha indicado para las distintas mezclas binarias, las variaciones de las propiedades de mezcla se ajustaron mediante la expresión propuesta por Redlich-Kister, y relaciona cualquier variación de magnitud o de magnitudes de exceso de un sistema multicomponente con las fracciones molares. Para un sistema de n componentes (ecuación 4.6):

$$\delta Q = \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\left(x_i x_j \sum_{p=0}^{m} D_{ij,p}(x_i - x_j)^p \right) +$$
$$\sum_{i=1}^{n-2}\sum_{j=i+1}^{n-1}\sum_{k=j+1}^{n} x_i x_j x_k \left\{ A_{ijk} + \sum_{p=1}^{m} B_{ijk,p}(x_i - x_j)^p + \sum_{p=1}^{m} C_{ijk,p}(x_i - x_k)^p + \sum_{p=1}^{m} D_{ijk,p}(x_j - x_k)^p \right\} +$$
$$\left[\sum_{i=1}^{n-3}\sum_{j=i+1}^{n-2}\sum_{k=j+1}^{n-1}\sum_{r=k+1}^{n} x_i x_j x_k x_r \left\{ A_{ijkr} + \sum_{p=1}^{m} B_{ijkr,p}(x_i - x_j)^p + \sum_{p=1}^{m} C_{ijkr,p}(x_i - x_k)^p + \right.\right.$$
$$\left.\left. \sum_{p=1}^{m} D_{ijkr,p}(x_i - x_r)^p + \sum_{p=1}^{m} E_{ijkr,p}(x_j - x_k)^p + \sum_{p=1}^{m} F_{ijkr,p}(x_j - x_r)^p \right\} \right] + \qquad (4.6)$$
$$x_1 x_2 x_3 ,\ldots, x_N \left\{ A + \sum_{p=1}^{m} \left| \sum_{i=2}^{n} B_{i,p}(x_1 - x_i)^p + \sum_{i=3}^{n} C_{i,p}(x_2 - x_i)^p + \sum_{i=4}^{n} D_{i,p}(x_3 - x_i)^p + \right.\right.$$
$$\left.\left. \ldots z_p (x_{N-1} - x_N)^p \right| \right\}$$

Los parámetros correspondientes a los subíndices *ij*, *ijk*, *ijk,q*, *ijkr*, son constantes binarias, y ternarias respectivamente. Los parámetros binarios se determinan a partir de la forma binaria de la ecuación general de Redlich-Kister y de forma análoga se procede al cálculo de los parámetros restantes. Las constantes de índice *q* son constantes

[22] Redlich, O. and Kister, A.T. (1948) Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, Ind. Eng. Chem., 40, 2, 345-348.

características del sistema n-componente, *p* es el grado del polinomio. El número de parámetros que se debe emplear para la representación de los datos experimentales depende de la complejidad molecular de la disolución, de la calidad de los datos, y del número de datos experimentales disponibles. Según la ecuación anterior, aplicada a una mezcla binaria quedaría (ecuación 4.7):

$$\delta Q_{ij} = x_i \cdot x_j \cdot \sum_{p=0}^{m} D_p \cdot (x_i - x_j)^p \qquad (4.7)$$

donde δQ_{ij} es la variación de la propiedad o propiedad de exceso para la mezcla binaria *ij*, x_i, x_j son las fracciones molares de los componentes *i* y *j* en la mezcla, m es el grado del polinomio de Redlich-Kister y D_p son los parámetros de ajuste de Redlich-Kister.

Los coeficientes del polinomio de Redlich-Kister, D_0, D_1,..., D_p se determinan mediante el método de mínimos cuadrados no ponderados, en el cual se supone que las fracciones molares están libres de error y que los datos de δQ_{ij} tienen el mismo peso estadístico. El primer término de la expansión de la ecuación representa una parábola, los términos impares D_1, D_3, generan la simetría de la curva inclinándola a la izquierda o a la derecha y los términos pares D_2, D_4, representan curvas simétricas respecto a la fracción equimolar y tienden a ensanchar o adelgazar la forma parabólica básica. Generalmente la ecuación de Redlich-Kister da buenos resultados sobre todo si los datos experimentales se ajustan bien a una representación simétrica. Sin embargo, la calidad del ajuste disminuye al aumentar la asimetría de la representación.

El número de coeficientes que hay que emplear en un ajuste mediante la ecuación de Redlich - Kister depende da forma de la curva, así como de la cantidad y calidad de los datos disponibles. Un criterio muy útil a la hora de determinar el grado óptimo del polinomio de Redlich-Kister mediante el test-F de Bevington[23].

Los sistemas binarios orgánico - orgánico y orgánico - acuoso estudiados, son miscibles en todo el rango de concentraciones. Se realizaron medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y a partir de estas propiedades experimentales se han calculado las propiedades derivadas, desviación del índice de refracción, volumen de exceso[24,25], compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica.

[23] Bevington, P.R. (1996) Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York.

[24] Treszczanowicz, A.J., Treszczanowicz, T., Benson, G., (1993), Review of experimental and recommended data for the excess molar volumes of 1-alkanol + *n*-alkane binary mixtures, Fluid Phase Equilibr., 89, 1, 31-56.

[25] Treszczanowicz, A.J., Treszczanowicz, T., (1997), Prediction of the excess molar volumes for 1-alkanol + *n*-alkane systems in terms of an association model with a Flory contribution term, Fluid Phase Equilibr., 135, 2, 179-192.

Los parámetros de Redlich - Kister para cada sistema binario y para cada propiedad derivada aparecen en el anexo A. En las figuras de las propiedades derivadas, se representan los datos de volúmenes molares de exceso, variación de índice de refracción y variación de compresibilidad isoentrópica respectivamente, y la curva de ajuste de Redlich - Kister para las mezclas binarias etanol + (*n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano), etanol + agua y *n*-hexano + (*n*-heptano, *n*-octano, *n*-nonano).

La ecuación anterior da una representación adecuada para las magnitudes de exceso correspondientes a los sistemas binarios orgánico – orgánico y orgánico – acuoso, ya que son mezclas binarias simétricas.

4.2.1.1.1 Sistema etanol – agua

Se ha realizado la caracterización del sistema etanol – agua, el cual es miscible en todo el rango de concentraciones. Se realizaron medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y a partir de estas propiedades experimentales se han calculado las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso26, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Dichos datos se muestran en las tablas A.1 –A.2 del anexo A.

A partir de los datos de propiedad obtenidos experimentalmente, se calculan las propiedades derivadas. Se utiliza la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.7) para realizar el ajuste de la desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica- Se puede observar en los parámetros de ajuste que el comportamiento de este sistema se ajusta satisfactoriamente al modelo de Redlich-Kister, obteniéndose los parámetros de ajuste que se observan en la tabla 4-5.

[26] Wang, J., Ewing, M.B., McGlashan, M.L.,(1996), Excess molar volumes of *n*-hexane + ethanol, +(ethanol + water) and +(ethanol + water + sodium chloride) at 303.15 K, Fluid Phase Equilibr., 124 , 1-2, 251-256.

Tabla 4-5: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema etanol (1) - agua (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	-11.087	0.4669	-3815.9
B_{01}	0.035	-0.0022	26.6
B_{02}	0.000	0.0000	-0.0
B_{10}	26.194	-0.2490	863.3
B_{11}	-0.152	0.0023	-6.7
B_{12}	0.0001	0.00001	0.0
B_{20}	-42.189	1.3157	-3019.8
B_{21}	0.238	-0.0078	21.2
B_{22}	0.0001	0.00001	-0.0
B_{30}	-24.335	-0.5229	13802.6
B_{31}	0.139	0.0035	-94.7
B_{32}	0.0001	0.00001	0.1
B_{40}	80.380	-2.4868	-7054.9
B_{41}	-0.465	0.0157	49.2
B_{42}	0.001	0.00001	-0.0
σ	0.010	0.0001	1.4

A continuación se muestran las figuras de n_D, δn_D, ρ, u , κ_s y $\delta\kappa_s$:

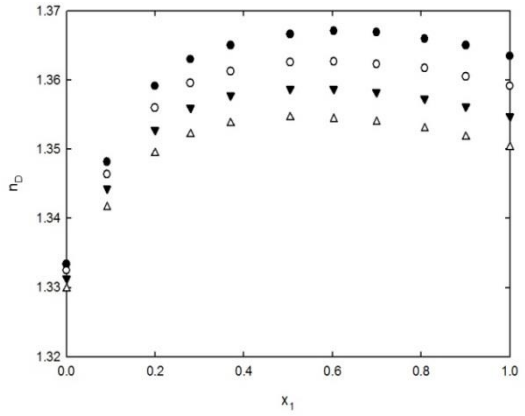


Figura 4-2: Índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

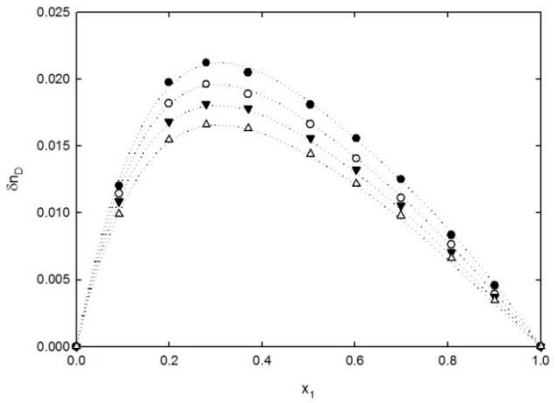


Figura 4-3: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

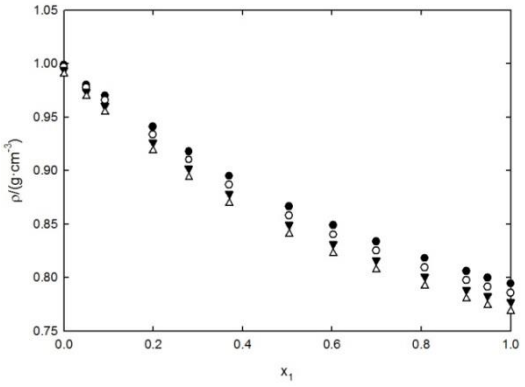


Figura 4-4: Densidad para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

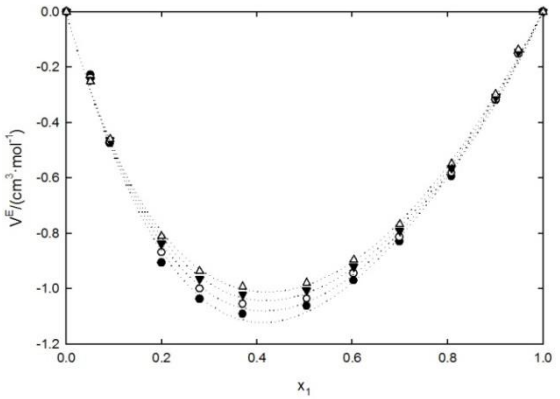


Figura 4-5: Volumen de exceso para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

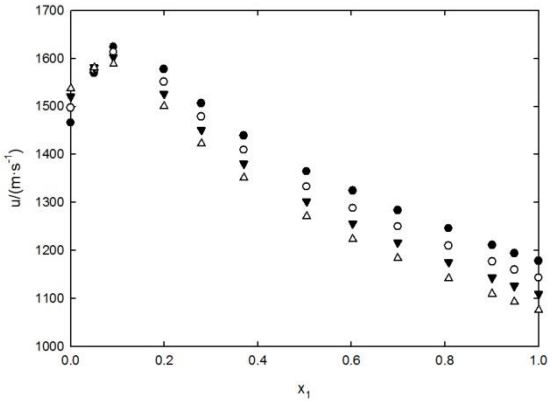


Figura 4-6: Velocidad del sonido para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

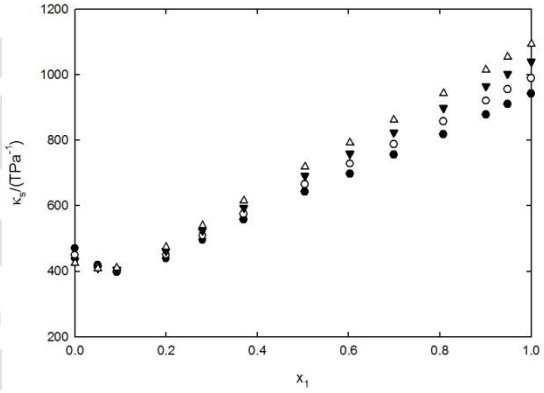


Figura 4-7: Compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

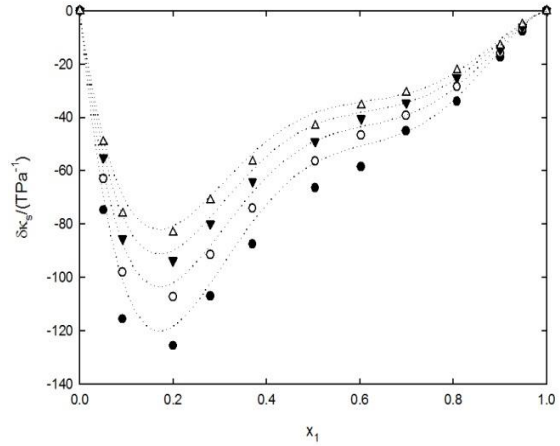


Figura 4-8: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – agua (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

Para el sistema etanol- agua se ha observado un aumento en el valor del índice de refracción a medida que la cantidad de etanol aumenta en la mezcla. Dicho aumento continua hasta alcanzar un valor máximo alrededor de una fracción molar de etanol de 0.6.

Para sistemas aún más ricos en etanol se observa una ligera disminución del valor de esta propiedad. En relación a la densidad el comportamiento observado es más sencillo y consiste en una disminución continuada al aumentar la fracción molar del etanol.

Para ambas propiedades físicas (densidad e índice de refracción) el efecto causado por la temperatura es el mismo, o sea, una disminución al aumentar la temperatura.

En el caso de la influencia de la composición y temperatura sobre la velocidad del sonido y el índice de compresibilidad isoentrópico, los comportamientos, son más complejos.

En el caso de la velocidad del sonido se observa el paso por un máximo en la región pobre en etanol, mientras que para el índice de compresibilidad isoentrópico se observa el paso por un mínimo.

Este tipo de comportamiento indica que se forma algún tipo de estructura rígida en esa zona de concentraciones. Este hecho se encuentra apoyado al analizar el efecto de la temperatura, ya que la influencia de esta propiedad es distinta en la región pobre y en la rica de etanol. Cerca de la zona donde se alcanza el máximo para u y el mínimo para k_s se observa una composición en la cual, el valor de estas propiedades es independiente de la temperatura empleada. Este comportamiento es debido a la formación de una estructura entre el agua y el etanol resistente a la temperatura.

4.2.1.1.2 Sistema etanol – n-hexano

Se procede a hacer el estudio de las propiedades físicas del sistema binario etanol – *n*-hexano, se caracteriza porque es miscible en todo el rango de concentraciones. Se miden las siguientes propiedades experimentales[27,28,29]: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y a partir de estas se han calculado las propiedades derivadas de

[27] Orge, B., Rodríguez, A., Canosa, J.M., Marino, G., Iglesias, M., Tojo, J., (1999), Variation of densities, refractive, and speeds of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane, and octane, J. Chem. Eng. Data., 44, 5, 1041-1047.

[28] Orge, B., Iglesias, M., Rodríguez, A., Canosa, J.M., Tojo, J.,(1997), Mixing properties of (methanol, ethanol or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane, and n-octane) at 298.15 K., Fluid Phase Equilibr., 133. 1-2, 213-227.

[29] Ormanoudis, C., Dakos, C., Panayiotou, C.,(1991), Volumetric properties of binary mixtures.2. Mixtures of *n*-hexane with ethanol and 1-propanol, J. Chem. Eng. Data.,36, 1, 39-42

ellas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso[4], compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, como se muestra en las tablas A.3 –A.4 del anexo A.

En base a los datos de propiedad medidos experimentalmente, se calculan las propiedades derivadas y se hace el ajuste de: desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica mediante la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.2). Alcanzándose los parámetros de ajuste que se muestran en la tabla 4-6.

Tabla 4-6: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema etanol (1) - *n*-hexano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K.

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta\kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	25.803	0.22515	7398.7
B_{01}	-0.181	-0.00126	-53.5
B_{02}	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$	0.10
B_{10}	-12.0404	-0.47934	-7088.5
B_{11}	0.097	$3\cdot10^{-3}$	46.2
B_{12}	$-1\cdot10^{-4}$	$-5.\cdot10^{-6}$	-0.07
B_{20}	-0.017	0.34344	14012.9
B_{21}	-0.008	$-2\cdot10^{-3}$	-90.2
B_{22}	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-6}$	0.15
B_{30}	-26.527	0.67502	3203.2
B_{31}	0.189	$-4\cdot10^{-3}$	-19.9
B_{32}	$-3\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-6}$	0.03
B_{40}	35.338	0.67873	-18797.2
B_{41}	-0.230	$-4\cdot10^{-3}$	121.8
B_{42}	$3\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-6}$	-0.20
σ	0.012	0.00010	1.7

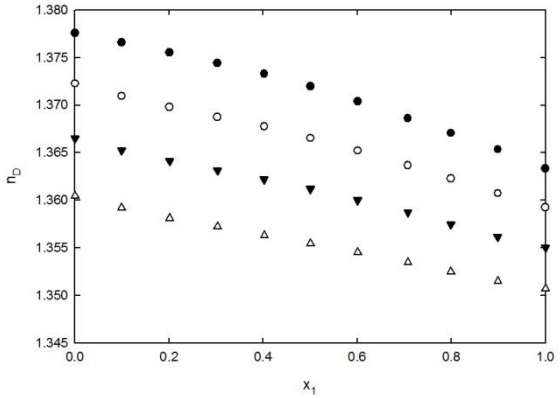


Figura 4-9: Índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

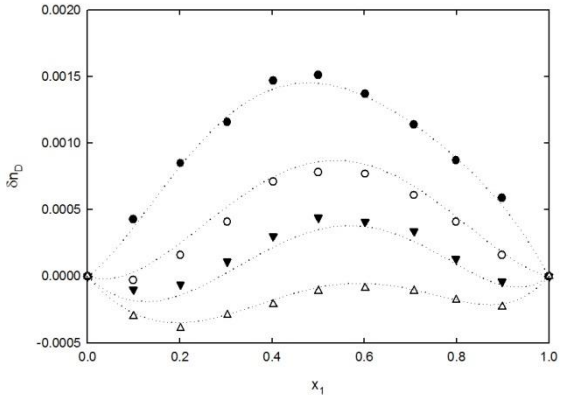


Figura 4-10: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

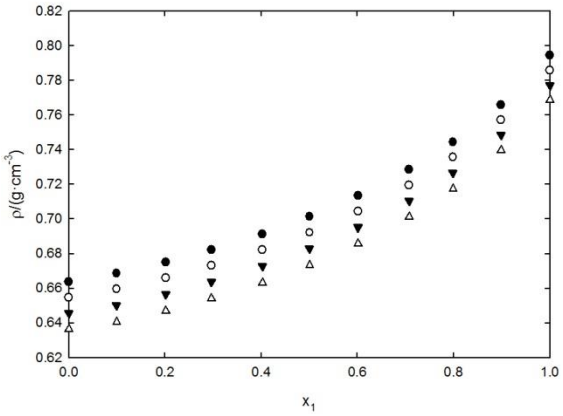


Figura 4-11: Densidad para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

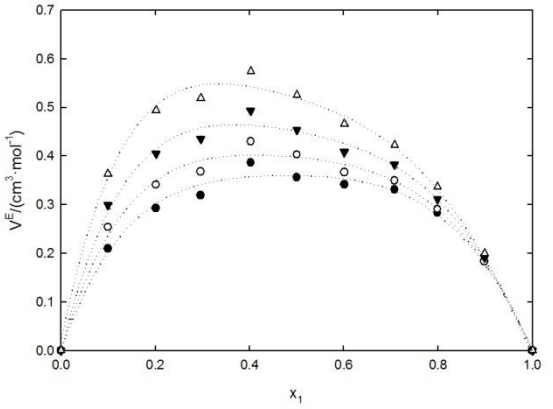


Figura 4-12: Volumen de exceso para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

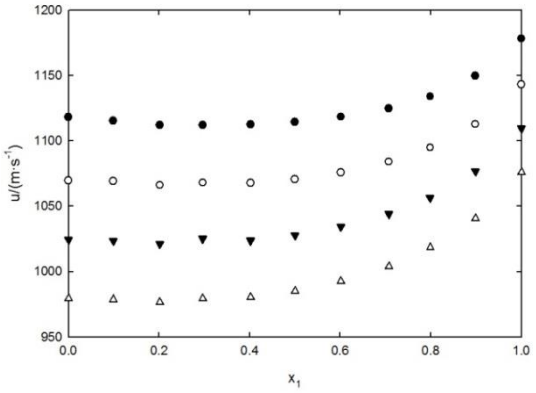


Figura 4-13: Velocidad del sonido para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

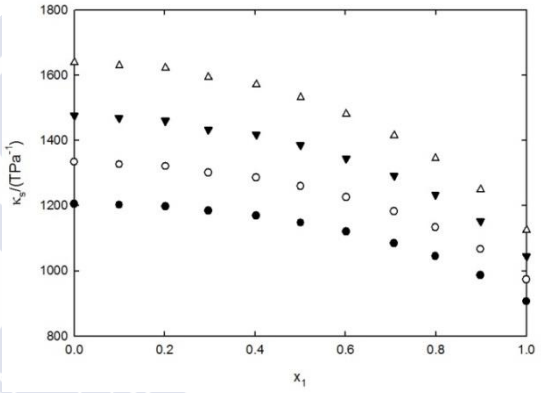


Figura 4-14: Compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.

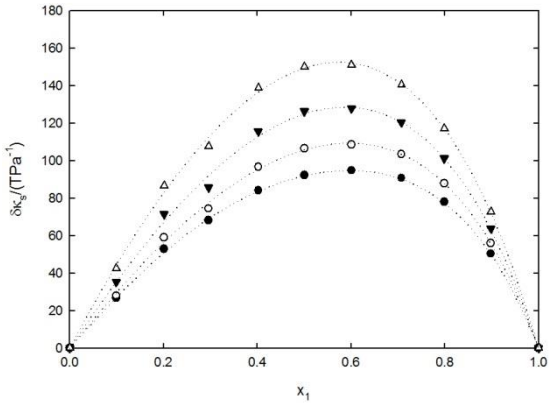


Figura 4-15: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – *n*-hexano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

En este sistema se puede observar en las distintas figuras dedicadas a las propiedades físicas de las mezclas etanol - *n*-hexano, el comportamiento es significativamente diferente que para el previamente discutido etanol – agua. Para este sistema el índice

de refracción sufre una disminución continua a medida que la mezcla se enriquece en etanol. El efecto contrario ha sido observado para la densidad y la velocidad del sonido. En este último caso, en el rango de bajas concentraciones de etanol incluso se produce una muy ligera disminución de la velocidad del sonido hasta alcanzar un mínimo seguido de un incremento mucho más significativo.

El efecto de la temperatura es el mismo en todos los casos, o sea, una disminución de la magnitud al aumentar la temperatura.

El comportamiento para el sistema etanol – *n*-hexano es tan diferente al sistema etanol – agua debido a la distinta naturaleza polar del disolvente usado.

4.2.1.1.3 Sistema etanol – n-heptano

Del mismo modo que en los sistemas anteriores, se caracteriza el sistema etanol – n-heptano, el cual, es homogéneo al igual que los anteriores y por lo tanto miscible en todo el rango de concentraciones. Tomando como origen las propiedades físicas medidas[3,4,30], se calculan las propiedades derivadas, que se muestran en las tablas A.5 – A-6 del anexo A.

Como se muestra a continuación, utilizando la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.7) se hace el ajuste de las propiedades derivadas. En la Tabla 4-7 se exponen los parámetros de ajuste obtenidos para este sistema.

Tabla 4-7: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema Etanol (1) - *n*-heptano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	27.851	-0.31601	3038.4
B_{01}	-0.198	$2 \cdot 10^{-3}$	-24.3
B_{02}	$3 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-6}$	0.05
B_{10}	-11.650	-0.87283	-4870.3
B_{11}	0.093	$5 \cdot 10^{-3}$	32.1
B_{12}	$-1 \cdot 10^{-4}$	$-9 \cdot 10^{-6}$	-0.05
B_{20}	-2.283	0.43343	18207.5
B_{21}	-0.004	$-2 \cdot 10^{-3}$	-121.3
B_{22}	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	0.20
B_{30}	-11.198	2.32599	21272.4
B_{31}	0.086	-0.01510	-141.9
B_{32}	$-1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.24
B_{40}	26.276	-0.37545	-40006.7
B_{41}	-0.152	$2 \cdot 10^{-3}$	268.1
B_{42}	$2 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-6}$	-0.45
σ	0.007	0.00010	0.5

[30] Papaloannou, D., Ziakas, D., Panayiotou, C., (1991), Volumetric properties of binary mixtures.1. 2-Propanone + 2,2,4-trimethylpentane and *n*-heptane + ethanol mixtures, J. Chem. Eng. Data., 36, 1, 35-39.

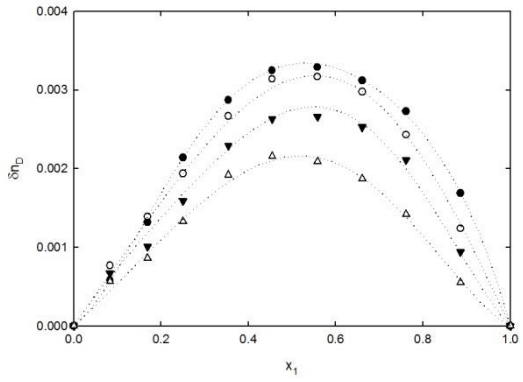


Figura 4-16: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – *n*-heptano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

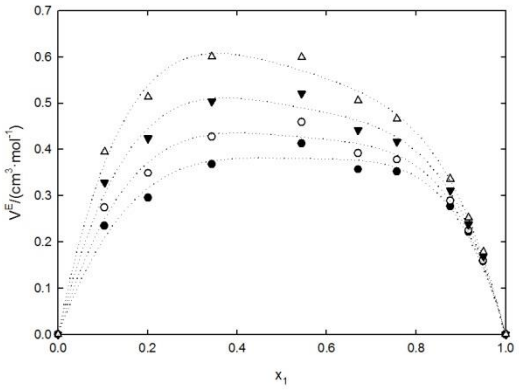


Figura 4-17: Volumen de exceso para el sistema binario etanol (1) – *n*-heptano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

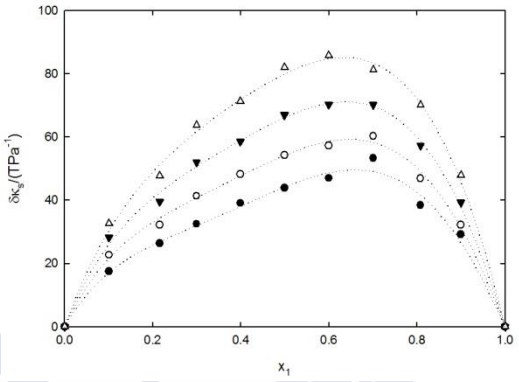


Figura 4-18: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – *n*-heptano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

Como se ven en las figuras anteriores que corresponden a las propiedades físicas derivadas de las mezclas etanol- *n*-heptano, el comportamiento es similar al del sistema etanol – *n*-hexano.

4.2.1.1.4 Sistema etanol – n-octano

Se realiza el estudio de caracterización del sistema etanol – *n*-octano, este sistema es homogéneo, por lo tanto, es completamente miscible, mediante el estudio de las propiedades físicas[3,4] que se miden: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. Fundamentándose, en estos datos obtenidos de forma experimental, posteriormente se procede al cálculo de las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Los datos de las propiedades anteriormente mencionadas aparecen en las tablas A.7 –A.8 del anexo A.

En base a los datos que se obtienen de forma experimental, de las medidas de propiedad, se realiza el cálculo de las propiedades derivadas. A partir de estas últimas se hace el ajuste mediante la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.7). Los parámetros de ajuste obtenidos se muestran en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema etanol (1) - *n*-octano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta\kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	29.616	-0.27191	2568.8
B_{01}	-0.211	$2 \cdot 10^{-3}$	-20.3
B_{02}	$3 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-6}$	0.04
B_{10}	-17.716	0.16775	1840.6
B_{11}	0.126	$-9 \cdot 10^{-4}$	-12.0
B_{12}	$-2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0.02
B_{20}	0.837	-0.84670	-4176.9
B_{21}	-0.012	$5 \cdot 10^{-3}$	29.7
B_{22}	$3 \cdot 10^{-5}$	$-9 \cdot 10^{-6}$	-0.05
B_{30}	0.293	1.44015	5578.8
B_{31}	0.024	$-9 \cdot 10^{-4}$	-38.4
B_{32}	$-8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.07
B_{40}	37.291	-0.06023	8730.0
B_{41}	-0.262	$8 \cdot 10^{-4}$	-63.7
B_{42}	$4 \cdot 10^{-4}$	$-2 \cdot 10^{-6}$	0.12
σ	0.005	0.00032	3.3

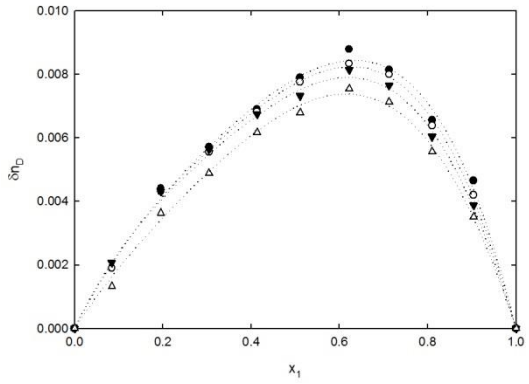


Figura 4-19: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – n-octano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister**.**

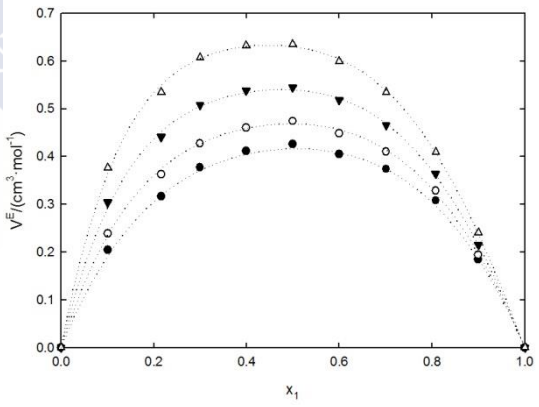


Figura 4-20: Volumen de exceso para el sistema binario etanol (1) – n-octano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

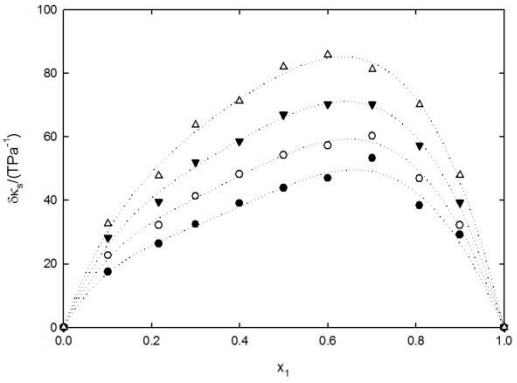


Figura 4-21: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – n-octano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

4.2.1.1.5 Sistema etanol – n-nonano

Se hace el estudio de las propiedades físicas, del sistema binario etanol – *n*-nonano, las cuales se miden en todo el rango de concentraciones. Estas se miden experimentalmente: de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y tomando como referencia, estos datos mencionados anteriormente, se calculan las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Todos los datos concernientes, tanto a propiedades medidas, como a propiedades derivadas se pueden ver en las tablas A.9 –A.10 del anexo A.

Posteriormente, en base a los datos de propiedad experimentales, se realiza, el cálculo y posterior ajuste de las propiedades derivadas, mediante la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.7). Los parámetros que se obtienen se muestran en la siguiente Tabla 4-9.

Tabla 4-9: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema etanol (1) - *n*-nonano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	28.138	-0.76251	2278.8
B_{01}	-0.199	0.00544	-16.8
B_{02}	$3 \cdot 10^{-4}$	$-9 \cdot 10^{-6}$	0.03
B_{10}	-21.773	-0.44604	-227.4
B_{11}	0.156	$3 \cdot 10^{-3}$	1.1
B_{12}	$-2 \cdot 10^{-4}$	$-5 \cdot 10^{-6}$	-1·10-3
B_{20}	7.199	3.85322	1858.7
B_{21}	-0.060	-0.02535	-12.7
B_{22}	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0.02
B_{30}	45.426	6.35312	2204.6
B_{31}	-0.297	-0.04234	-15.3
B_{32}	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	0.03
B_{40}	38.461	-15.19765	-1636.2
B_{41}	-0.211	0.10105	11.4
B_{42}	$3 \cdot 10^{-4}$	$-1 \cdot 10^{-4}$	-0.02
σ	0.021	0.00030	1.0

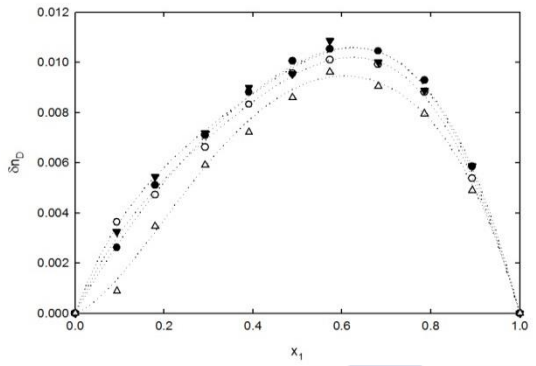


Figura 4-22: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario etanol (1) – *n*-nonano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

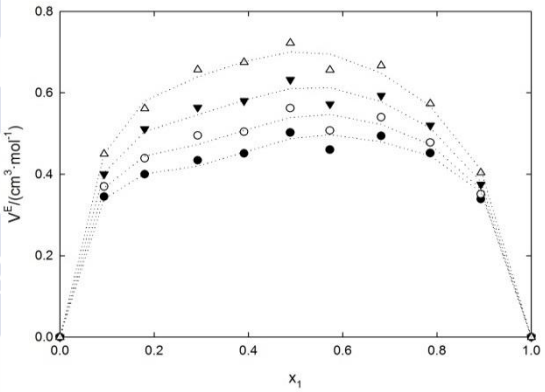


Figura 4-23: Volumen de exceso para el sistema binario etanol (1) – *n*-nonano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister.

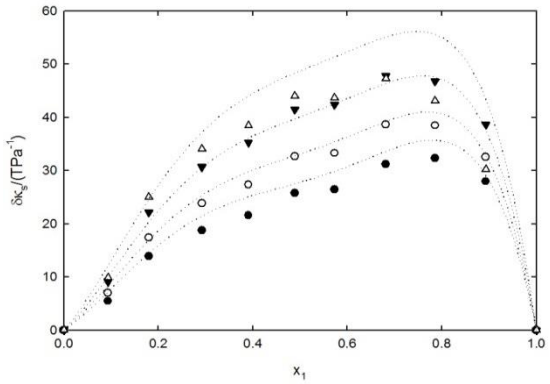


Figura 4-24: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario etanol (1) – *n*-nonano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

En las figuras anteriores se muestran los datos experimentales de las mezclas binarias de etanol - n-alcano y en ellas se representan los datos experimentales obtenidos para el índice de refracción, densidad y velocidad del sonido, las cuales se miden en el intervalo de temperaturas de 288.15 a 323.15 K. A posteriori se calculan las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, y para estas últimas propiedades se lleva a cabo la aplicación de la correlación de Redlich–Kister.

Gráficamente se puede observar que las muestras correspondientes a los sistemas etanol - n-alcano, muestran un proceso de expansión que aumenta según aumenta la cadena alifática y por lo tanto el peso molecular. Además el impedimento estérico del *n*-alcano influye notablemente cuando la longitud de la cadena tiene un tamaño considerable. En las mezclas resultantes de etanol – *n*-alcano hay una tendencia a la expansibilidad que depende de dos factores, de la variación de las fuerzas intermoleculares que se producen al entrar los componentes en contacto y producirse la mezcla, y también depende de la variación en el empaquetamiento molecular que se causa debido a la diferencia de tamaño y la forma de las moléculas de los componentes en este caso etanol, con cada uno de los *n*-alcanos estudiados.

Si las interacciones entre las moléculas de dos componentes puros que han sido mezclados son más débiles que las del componente puro, entonces el exceso de peso será positivo, que es lo que ocurre en los sistemas estudiados. Generalmente esto ocurre cuando uno de los componentes tiene un grupo polar, el otro, un efecto no polar o débilmente polar que es el caso de los *n*-alcanos: Por tanto, es necesario aumentar la temperatura para que se produzca un efecto expansivo, que hace que se rompan los enlaces puente hidrógeno del etanol y se crean nuevas interacciones. La diferencia entre las moléculas es menor a bajas temperaturas o si se trabaja con compuestos alifáticos de cadena corta. Como se puede observar, en este estudio, se trabaja con alcanos que tienen estructuras similares, ya que todos son de cadena lineal, y solamente cambia la longitud de la cadena, lo que implica un aumento de la masa molecular. En base a las figuras previamente mostradas, se puede concluir que existe un comportamiento cercano a la idealidad. En el caso del uso de n-hexano o n-heptano se observa un menor efecto expansivo, lo cual se debe a la mayor auto-asociación del grupo hidroxilo del etanol con el alcano, por lo tanto, se produce una reducción de la longitud del enlace de hidrogeno.

Si se mezclan los compuestos puros, los hidrocarburos apolares (*n*-hexano y *n*-octano) se intercalan entre las moléculas de etanol, por lo que se observa como resultado una disminución de la interacción entre los grupos hidroxilo del etanol con los *n*-alcanos.

4.2.1.1.6 Sistema n-hexano – n-heptano

Se procede a realizar un estudio del sistema n-hexano – n-heptano que es completamente miscible, en función de las propiedades físicas. Por tanto se hacen las medidas de: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y se realiza el cálculo de las propiedades derivadas desviación del índice de refracción, volumen de exceso[31], compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Los datos de las propiedades anteriormente mencionadas aparecen en las tablas A.11 – A.12 del anexo A

Según los datos de propiedad obtenidos experimentalmente, se calculan las propiedades derivadas y se ajustan mediante la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.2), obteniendo los parámetros que se muestran en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema *n*-hexano (1) - *n*-heptano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K.

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	$-1.06 \cdot 10^{1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	-1144.2
B_{01}	$6.82 \cdot 10^{-2}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	9.8
B_{02}	$-1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-7}$	-0.022
B_{10}	-7.28	$-1 \cdot 10^{-1}$	1059.3
B_{11}	$4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	-6.1
B_{12}	$-7 \cdot 10^{-5}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0.008
B_{20}	$4 \cdot 10^{-1}$	$-6 \cdot 10^{-1}$	-4048.6
B_{21}	$-6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	26.7
B_{22}	$1 \cdot 10^{-5}$	$-7 \cdot 10^{-6}$	-0.044
B_{30}	2.66	$7 \cdot 10^{-2}$	3768.3
B_{31}	$-9 \cdot 10^{-3}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	-22.3
B_{32}	$-1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0.032
B_{40}	-1.67	1.21	9601.3
B_{41}	$2 \cdot 10^{-2}$	$-8 \cdot 10^{-3}$	-58.6
B_{42}	$-4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.087
σ	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.832

[31] Goates, J.R., Ott, J.B., Griggj, R.B., (1981), Excess volumes of *n*-hexane +*n*-heptane, + *n*-octane, +*n*-nonane and *n*-decane at 283.15, 298.15 and 313.15 K., J. Chem. Thermodyn., 13, 907-913.

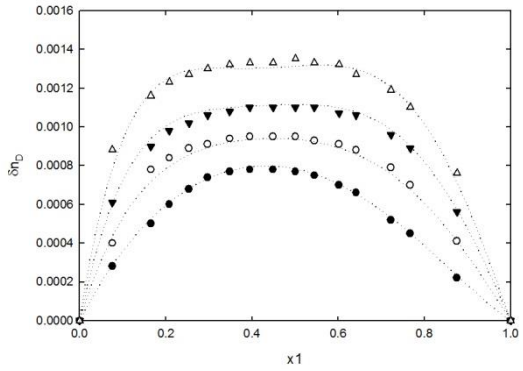


Figura 4-25: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-heptano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

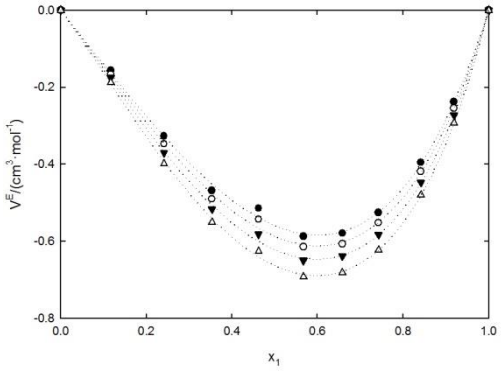


Figura 4-26: Volumen de exceso para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-heptano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

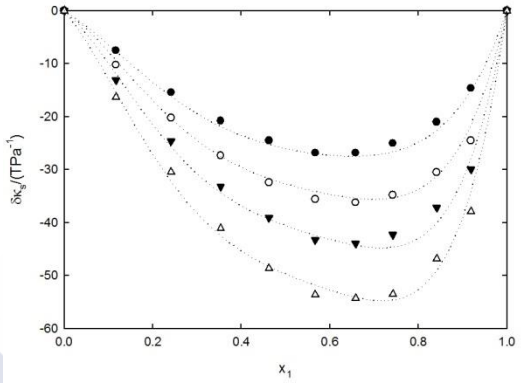


Figura 4-27: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-heptano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

4.2.1.1.7 Sistema n-hexano – n-octano

Se estudia el sistema n-hexano – n-octano, al igual que los anteriores es completamente miscible, y se procede a la medida de las siguientes propiedades físicas: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. Según los datos experimentales, se procede a calcular las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso[10], compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Como se pueden observar en las tablas A.13 –A.14 del anexo A.

Empleando los datos de propiedad medidos en el laboratorio, y según las ecuaciones (3.9), (3.10) y (3.11) se determinan las propiedades derivadas, posteriormente según

la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.7), se hace el ajuste de dichas propiedades derivadas y se obtienen los parámetros de ajuste, que se presentan en la Tabla 4-11.

Tabla 4-11: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema n-hexano (1) - n-octano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K.

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	1.41	$1.63 \cdot 10^{-3}$	-2148.139
B_{01}	$-5 \cdot 10^{-3}$	$-9 \cdot 10^{-5}$	16.834
B_{02}	$-2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	-0.034
B_{10}	$-3 \cdot 10^{1}$	$-4 \cdot 10^{-1}$	569.727
B_{11}	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-3.382
B_{12}	$-4 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-6}$	0.005
B_{20}	$-2 \cdot 10^{1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	-1490.988
B_{21}	$1 \cdot 10^{-1}$	$-1 \cdot 10^{-3}$	10.524
B_{22}	$-3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-0.019
B_{30}	$3 \cdot 10^{2}$	1.00	9833.109
B_{31}	-2.54	$-6 \cdot 10^{-3}$	-60.708
B_{32}	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0.091
B_{40}	$-4 \cdot 10^{2}$	$-8 \cdot 10^{-1}$	-5472.988
B_{41}	2.87	$5 \cdot 10^{-3}$	36.600
B_{42}	$-4 \cdot 10^{-3}$	$-8 \cdot 10^{-6}$	-0.060
σ	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0.579

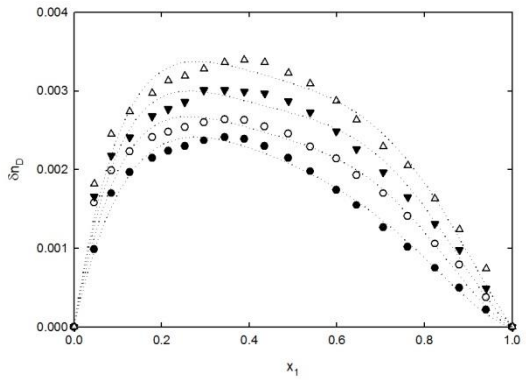


Figura 4-28: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-octano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

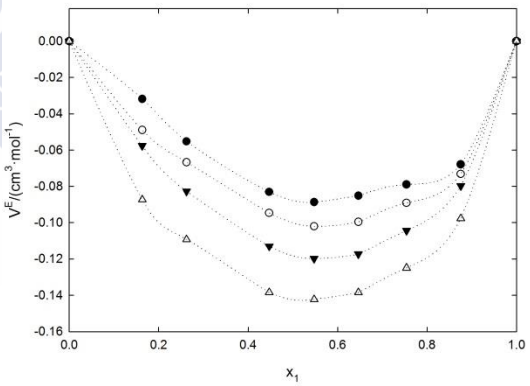


Figura 4-29: Volumen de exceso para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-octano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

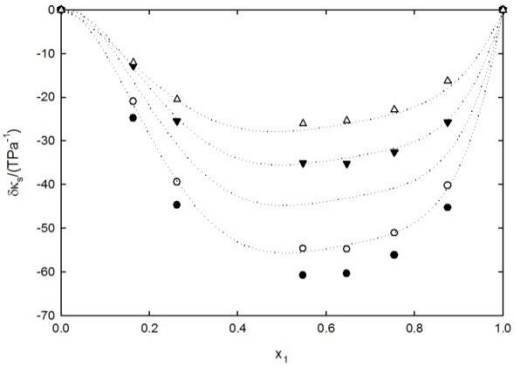


Figura 4-30: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-octano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15 K.La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

4.2.1.1.8 Sistema n-hexano – n-nonano

Se examina el sistema *n*-hexano – *n*-nonano, en todo el rango de concentración, para lo cual se miden las siguientes propiedades físicas: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. A continuación, se calculan las propiedades derivadas tomando como referencia los datos de las propiedades medidas. Las propiedades derivadas son: la desviación del índice de refracción, el volumen de exceso[10], la compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Los resultados de todas las propiedades tanto medidas como calculadas se muestran en las tablas A.15 –A.16 del anexo A.

Como se menciona anteriormente, a partir de los datos experimentales, se hace el cálculo y el ajuste de las propiedades derivadas. Para este último, se utiliza la ecuación de Redlich-Kister (ecuación 4.7), y se obtienen los parámetros que de ajuste de este sistema, que se exponen en la Tabla 4-12.

Tabla 4-12: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema *n*-hexano (1) - *n*-nonano (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K.

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta\kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	-8.78	$2 \cdot 10^{-2}$	-1648.0
B_{01}	$6 \cdot 10^{-2}$	$-2 \cdot 10^{-4}$	14.7
B_{02}	$-1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-0.032
B_{10}	-5.44	$-1 \cdot 10^{-1}$	-622.1
B_{11}	$3 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	5.5
B_{12}	$-6 \cdot 10^{-5}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	-0.012
B_{20}	-7.47	$-5 \cdot 10^{-1}$	-668.5
B_{21}	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	5.4
B_{22}	$-6 \cdot 10^{-6}$	$-5 \cdot 10^{-6}$	-0.011
B_{30}	6.84	$-1 \cdot 10^{-1}$	4612.1
B_{31}	$-5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-28.8
B_{32}	$8 \cdot 10^{-5}$	$-1 \cdot 10^{-6}$	0.044
B_{40}	6.76	$6 \cdot 10^{-1}$	7730.2
B_{41}	$9 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	-48.8
B_{42}	$-9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	0.076
σ	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0.456

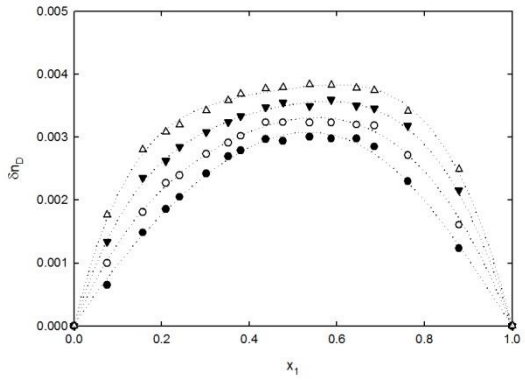


Figura 4-31: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-nonano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

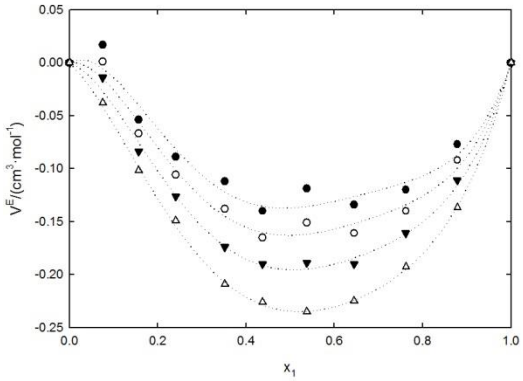


Figura 4-32: Volumen de exceso para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-nonano (2) a● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

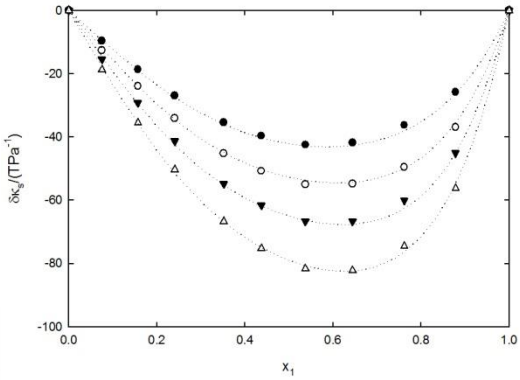


Figura 4-33: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario *n*-hexano (1) – *n*-nonano (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15. La línea corresponde al modelo de Redlich-Kister

Como se observa en las gráficas correspondientes a volumen de exceso molar, las cuales se muestran en las figuras 4-25, 4-28 y 4-31, en función de la composición de la mezcla, se pudo observar que los valores de los volúmenes molares en exceso están influenciados por el tamaño del alcano alifático, por ejemplo, el comportamiento en la mezcla de *n* -hexano - *n*-nonano es muy contractivo, ya que el exceso de volumen tienen valores mucho más negativos que para los otros sistemas. Este es el resultado de mezclar moléculas débilmente polares y apolares, porque cuando se mezclan compuestos puros, las moléculas de hidrocarburos apolares se intercalan entre las moléculas de n-hexano, por lo tanto hay una disminución de la interacción que se produce entre los grupos metilo del *n*-alcano.

Cuando la fracción molar alcanza valores medios, las moléculas muestran comportamiento de contracción. Este fenómeno es conocido como efecto de empaquetamiento y normalmente se produce cuando los componentes tienen las mismas características moleculares, por ejemplo respecto a la polaridad o son apolares o débilmente polares. Concretamente en los sistemas etanol-*n*-alcano son débilmente polares y en los sistemas *n*-hexano -*n*-alcano, son apolares o débilmente polares,

dependiendo de que el *n*-alcano tenga numero par de carbonos o impar, respectivamente.

En los tres sistemas estudiados se observa que existe una tendencia a la contractibilidad de la mezcla, que es función de la variación del empaquetamiento molecular por motivo de las diferencias de tamaño de las moléculas. Si las interacciones entre las moléculas que forman la mezcla son más débiles que las del componente puro el volumen de exceso es negativo. Generalmente esto ocurre cuando uno de los componentes tiene grupos apolares o un comportamiento débilmente polar. Según la estructura molecular de los productos químicos y de la temperatura, inicialmente las moléculas alifáticas muestran un cambio moderado de magnitud por las interacciones que ocurren entre las diferentes moléculas. La influencia es progresiva, en función del aumento del tamaño molecular. También hay que considerar que todos los sistemas son sensibles a la temperatura, por lo que se observa un efecto de contracción en los alcanos alifáticos de cadena larga. El efecto contractivo de enlaces por puente de hidrogeno en *n*-alcanos, crea nuevas interacciones entre moléculas, que disminuyen cuando la temperatura es baja o la longitud de la cadena alifática es menor. Como consecuencia de todo lo anteriormente mencionado se observa un comportamiento muy contractivo cuando se incrementa la masa molecular del *n*-alcano presente en la mezcla. Cuando se mezclan los compuestos puros, las moléculas *de n*-alcano no polares se intercalan entre las moléculas de n-hexano, y esto da como resultado una disminución en la interacción entre el grupo metilo del *n*-alcano. Debido a esto se observan las diferencias en las propiedades derivadas de unos hidrocarburos a otros.

Se llega a la conclusión de que para los alcanos el comportamiento es similar al del n-hexano, por lo cual solo se mostró para el sistema etanol – *n*-hexano. Como se puede observar a continuación para las propiedades experimentales se ve que es un comportamiento prácticamente idéntico de etanol + *n*-alcanos. En las siguientes figuras (4.33 -4.35), se muestra una comparación entre tres sistemas binarios etanol – agua, etanol - *n*-hexano y etanol - *n*-octano, para las propiedades experimentales. Como se puede observar a continuación para las propiedades experimentales, el sistema que se diferencia es el binario etanol – agua, en este caso hay se trata de un sistema polar, en lo que respecta a ambos componentes, por lo tanto el comportamiento es diferente.

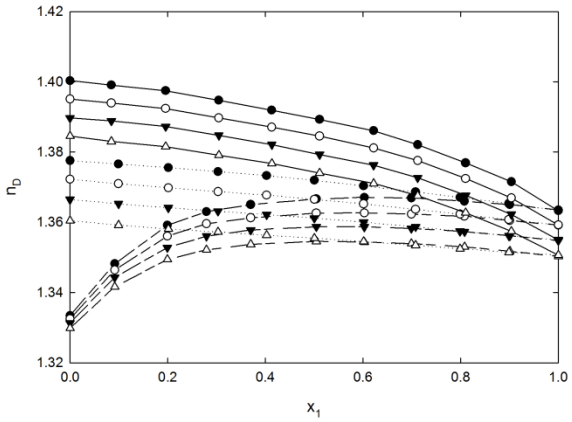


Figura 4-34: Comparaciones de la desviación del índice de refracción para los sistemas binarios etanol (1) – componente (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15. (------) agua (2), (····) *n*-hexano (2), (-----) *n-oct*ano (2).

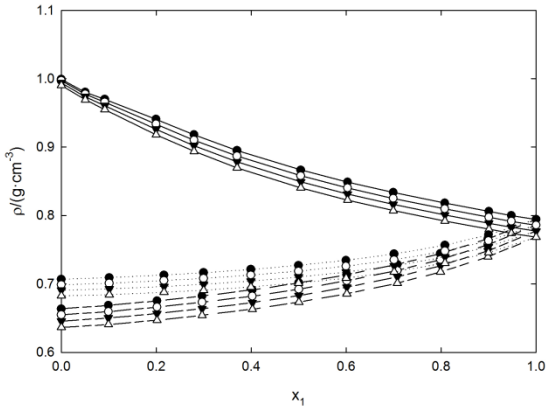


Figura 4-35: Comparación de la densidad para los sistemas binarios etanol (1) – componente (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15. (------) agua (2), (····) *n*-hexano (2), (-----) *n-oct*ano (2).

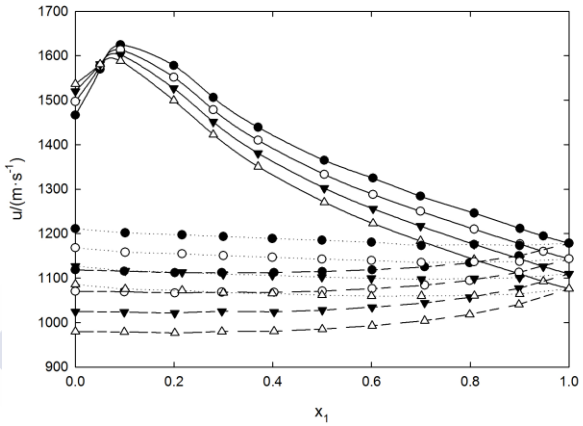


Figura 4-36: Comparación de la velocidad del sonido para los sistemas binarios etanol (1) – componente (2) a, ● *T*=288.15 K; ○, *T* = 298.15 K; ▼, *T* = 308.15 K; Δ, *T* = 318.15. (------) agua (2), (····) *n*-hexano (2), (-----) *n-oct*ano (2).

4.2.1.2 Sistemas ternarios

Usando los compuestos previamente empleados en la formulación de sistemas binarios se han realizado sistemas ternarios de tipo homogéneo (orgánico – orgánico) y heterogéneos (orgánico – acuoso).

Las ecuaciones con las cuales se obtienen los mejores resultados de ajuste son las ecuaciones desarrolladas por Cibulka[32] en el caso de sistemas ternarios homogéneos orgánico - orgánico y Nagata-Tamura[33] para sistemas ternarios heterogéneos orgánico – acuoso. Las mencionadas ecuaciones se emplearon en este trabajo para realizar la

[32]Cibulka, I. (1982) Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data, Collect. Czech. Chem. Commun., 47, 1414-1419.

[33] Nagata, I and Tamura, J. (1990) Excess molar enthalpies of methanol or ethanol + (2-butanone + benzene) at 298.15 K, J. Chem. Thermodyn., 22, 3, 279-283.

correlación de las variaciones de las propiedades y de los volúmenes molares de exceso de las mezclas binarias y ternarias respectivamente. En las mezclas ternarias homogéneas para correlacionar los datos se empleó la ecuación de Cibulka (ecuación 4.8), que se muestra a continuación:

$$\delta Q_{ijk} = \delta Q_{ij} + \delta Q_{ik} + \delta Q_{jk} + x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot \Delta_{ijk} \quad (4.8)$$

donde δQ_{ijk} es el exceso de la mezcla ternaria, δQ_{ij}, δQ_{ik}, δQ_{jk} son las contribuciones binarias ajustadas mediante la ecuación de Redlich – Kister, x_i , x_j ,x_k , son las fracciones molares de los diferentes componentes *i*,*j*,*k* del sistema ternario, Δ_{ijk} es la contribución ternaria que se ha correlacionado según la ecuación de Cibulka (ecuación 4.9):

$$\Delta_{ijk} = C_0 + C_1 \cdot x_1 + C_2 \cdot x_2 \quad (4.9)$$

En el caso de las mezclas ternarias heterogéneas se empleó la ecuación de Nagata – Tamura[4] (ecuación 4.10) para ajustar la contribución ternaria de las magnitudes derivadas:

$$\delta Q_{ijk} = \delta Q_{ij} + \delta Q_{ik} + \delta Q_{jk} + x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot \Delta_{ijk} \quad (4.10)$$

$$\delta Q_{ijk} = \delta Q_{ij} + \delta Q_{ik} + \delta Q_{jk} + \Delta_{ijk} \quad (4.11)$$

$$\Delta_{ijk} = x_i x_j x_k \cdot RT \cdot (B_0 - B_1 \cdot x_1 - B_2 \cdot x_2 - B_3 \cdot x_1^2 - B_4 \cdot x_2^2 - B_5 \cdot x_1 \cdot x_2 - B_6 \cdot x_1^3 - B_7 \cdot x_2^3 - B_8 \cdot x_1^2 \cdot x_2 \quad (4.12)$$

Donde δQ_{ijk} es la magnitud ternaria derivada de la mezcla ternaria *ijk* (ecuación 4.11), δQ_{ij}, δQ_{ik}, δQ_{jk} son las contribuciones binarias ajustadas con la ecuación de Redlich - Kister, Δ_{ijk} es la contribución ternaria (ecuación 4.7) que ajusta a la ecuación de Nagata – Tamura, x_i, x_j, x_k son las fracciones molares de los componentes *i*, *j*, *k* en la mezcla, R es la constante de los gases ideales 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}, T es la temperatura en la escala absoluta, B_0, B_1, ..., B_8 son los parámetros de ajuste de la ecuación de Nagata – Tamura.

Para todos los ajustes, se realizó una evaluación del ajuste en base a la desviación cuadrática media según la siguiente ecuación (ecuación 4.13). En las figuras x-y se muestran las isolíneas de las propiedades derivadas.

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{I=1}^{n} \left(z_{exp} - z_{pred} \right)^2}{n} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

donde σ es la desviación cuadrática media, z_{exp} y z_{pred} son los valores de la propiedad experimental y del valor estimado de la propiedad mediante el ajuste, respectivamente y n es el número de datos experimentales.

4.2.1.2.1 Sistemas Homogéneos

Los sistemas homogéneos se prepararon a partir de etanol - *n*-hexano - *n*-alcano, siendo el *n*-alcano: *n*-heptano, *n*-octano y *n*-nonano. Obteniéndose los siguientes sistemas:

- ✓ Etanol - *n*-hexano - *n*-heptano
- ✓ Etanol - *n*-hexano - *n*-octano
- ✓ Etanol - *n*-hexano - *n*-nonano

Los ajustes de los sistemas ternarios homogéneos se realizan con la ecuación de Cibulka, previamente descrita (ecuación 4.8) y se obtienen los parámetros que se muestran, en la tabla correspondiente a cada sistema.

4.2.1.2.1.1 Sistema etanol - *n*-hexano - *n*-heptano

Se realiza la caracterización para sistema etanol - *n*-hexano – *n*-heptano, que es completamente miscible, se han hecho medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y a partir ellas, se han calculado las propiedades derivadas, desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, como se muestran en las tablas A.17 – A.18 del anexo A.

En base a los datos experimentales de propiedad, se calculan las propiedades derivadas, para lo cual se utiliza la ecuación de Cibulka, y se realiza el ajuste de las desviaciones del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica. De este modo, se consiguen los parámetros de ajuste, que aparecen en la Tabla 4.13 que se muestra a continuación.

Tabla 4-13: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del sistema Etanol + *n* - hexano + *n* - heptano

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	32600.31	393.219	138104.64
B_{01}	313.66	-3.875	-1109.14
B_{02}	1.006	0.012	2.672
B_{03}	-0.001	$1 \cdot 10^{-5}$	0.001
B_{10}	-122118.30	-457.306	48563.39
B_{11}	1192.24	4.485	-635.15
B_{12}	-3.879	-0.014	2.578
B_{13}	0.004	$1 \cdot 10^{-5}$	-0.003
B_{20}	-12895.49	-455.949	-7234.08
B_{21}	120.74	4.495	427.26
B_{22}	-0.379	-0.014	3.265
B_{23}	0.0004	$1 \cdot 10^{-5}$	-0.006
σ	2.77	$5 \cdot 10^{-3}$	2.87

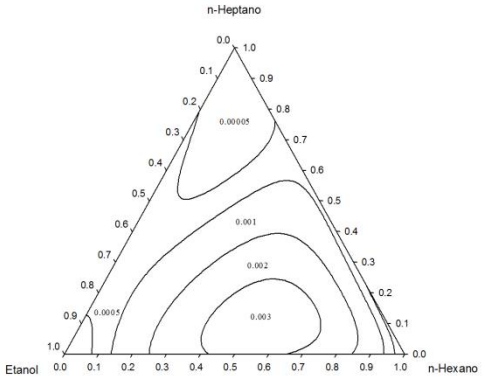


Figura 4-37: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-heptano (3) a *T* = 298.15 K.

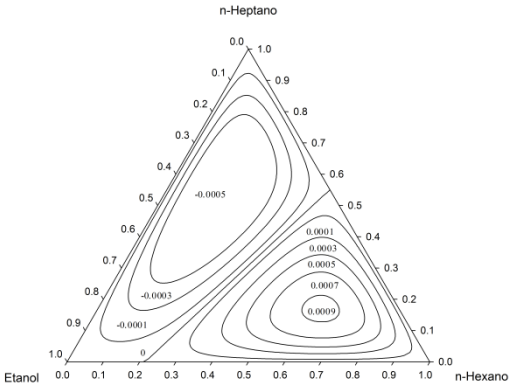


Figura 4-38: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-heptano (3) a *T* = 298.15 K.

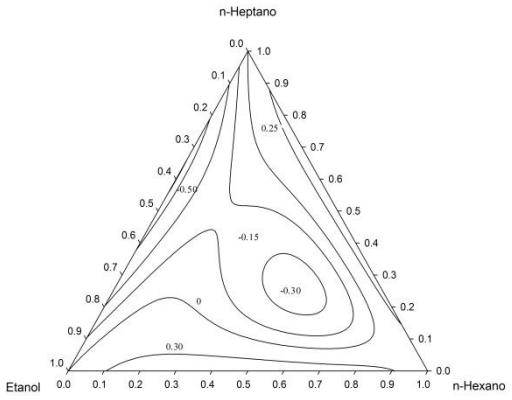


Figura 4-39: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-heptano (3) a *T* = 298.15 K

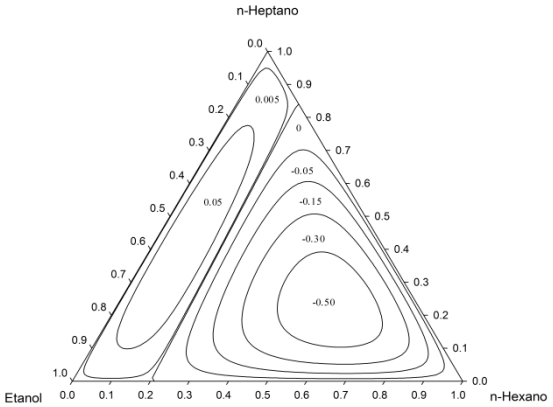


Figura 4-40: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-heptano (3) a *T* = 298.15 K

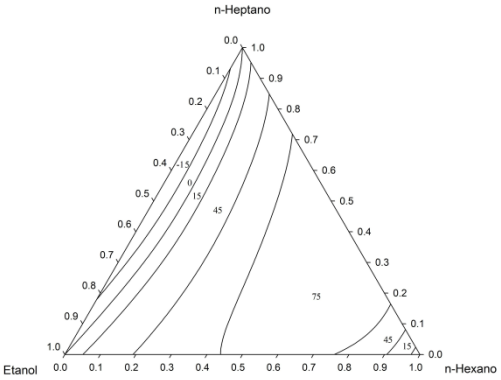


Figura 4-41: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-heptano (3) a *T* = 298.15 K

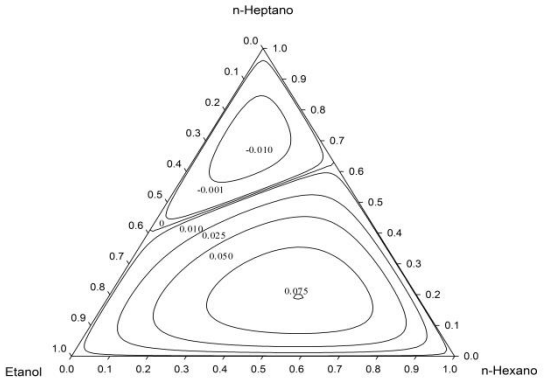


Figura 4-42: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) - *n*-hexano (2) – *n*-heptano (3) a *T* = 298.15 K

4.2.1.2.1.2 Sistema etanol - *n*-hexano - *n*-octano

Se realiza el estudio de las propiedades físicas en todo el rango de concentraciones, del sistema ternario etanol - *n*-hexano – *n*-octano. Se miden experimentalmente, las siguientes propiedades físicas: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. Posteriormente, en función de los resultados de las medidas, se calculan las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, que se aparecen en las tablas A.19 –A.20 del anexo A.

Según los datos de propiedad obtenidos experimentalmente, se calculan las propiedades derivadas, que posteriormente se ajustan mediante la ecuación de Cibulka (ecuación 4.8). Así se calculan los parámetros de ajuste que aparecen en la Tabla 4-14.

Tabla 4-14: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medias(σ) del sistema Etanol + *n* - hexano + *n* - octano

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	46824.39	1524.403	4034799.60
B_{01}	-443.61	-15.173	38592.07
B_{02}	1.400	0.050	122.97
B_{03}	-0.001	$-5 \cdot 10^{-5}$	-0.130
B_{10}	-177221.79	-1969.327	-9171055.7
B_{11}	1693.87	19.544	87637.76
B_{12}	-5.395	-0.064	-279.02
B_{13}	0.005	$7 \cdot 10^{-5}$	0.295
B_{20}	81.96	-754.291	-2231598.5
B_{21}	-4.89	7.376	21330.96
B_{22}	0.027	-0.024	-67.87
B_{23}	-0.000	$2 \cdot 10^{-5}$	0.071
σ	2.09	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{1}$

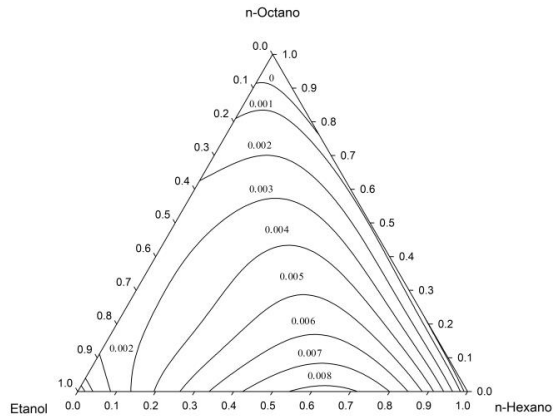


Figura 4-43: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- octano (3) a *T* = 298.15 K.

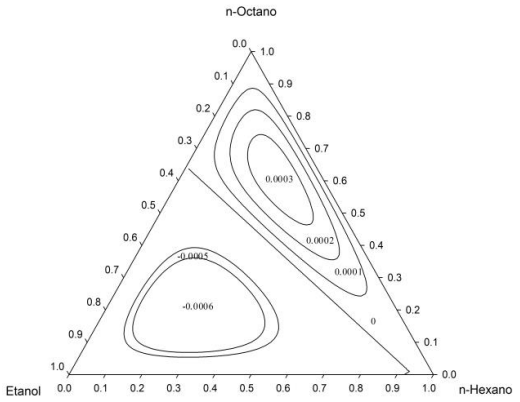


Figura 4-44: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-octano (3) a *T* = 298.15 K

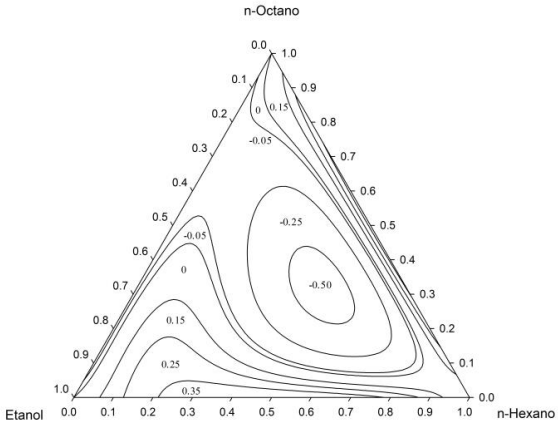


Figura 4-45: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-octano (3) a *T* = 298.15 K

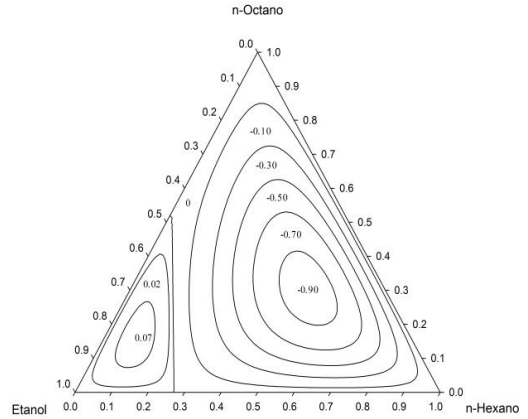


Figura 4-46: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- octano (3) a *T* = 298.15 K

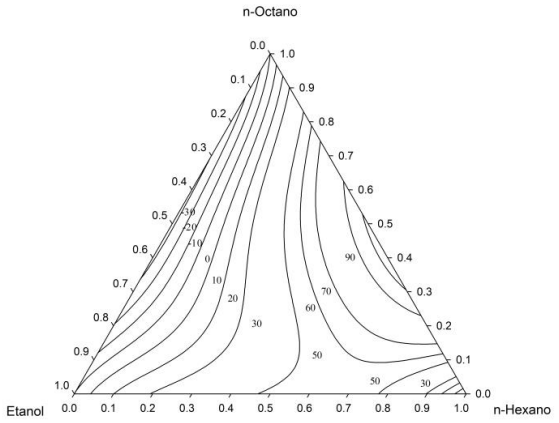


Figura 4-47: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- octano (3) a *T* = 298.15 K

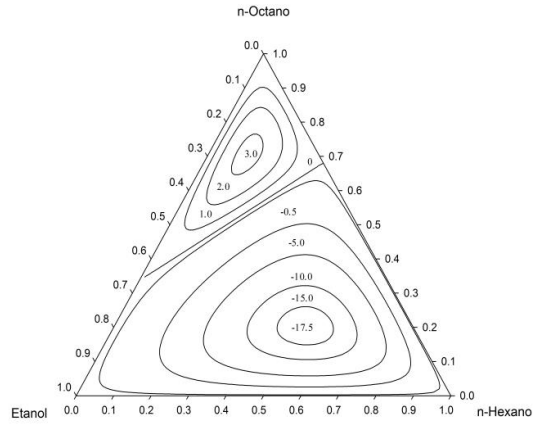


Figura 4-48: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- octano (3) a *T* = 298.15 K

4.2.1.2.1.3 Sistema etanol - *n*-hexano – *n*-nonano

Se realiza la caracterización del sistema miscible etanol - *n*-hexano – *n*-nonano, mediante las medidas experimentales de las siguientes propiedades físicas: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. A partir de ellas, se calculan las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Todas estas propiedades se muestran en las tablas A.21 –A.22 del anexo A.

Para realizar el ajuste de las propiedades derivadas, es necesario tomar como origen los datos experimentales de propiedad. A posteriori, se procede al cálculo de las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica, y finalmente, estas últimas se ajustan mediante la ecuación de Cibulka (ecuación 4.8), y obteniéndose los parámetros que aparecen en la tabla 4-15.

Tabla 4-15: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medias(σ) del sistema Etanol + *n* - hexano + *n* - nonano

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	225906.83	855.900	13214732.7
B_{01}	-2261.16	-8.450	131749.65
B_{02}	7.542	0.027	437.62
B_{03}	-0.008	$-3 \cdot 10^{-5}$	-0.484
B_{10}	-651412.72	-283.006	-37664779
B_{11}	6508.97	2.743	376004.04
B_{12}	-21.67	-0.008	-1250.67
B_{13}	0.024	$9 \cdot 10^{-5}$	1.385
B_{20}	-333522.23	-1134.75	-15777092
B_{21}	3329.37	11.270	156979.48
B_{22}	-11.07	-0.037	-520.29
B_{23}	0.012	$4 \cdot 10^{-5}$	0.574
σ	5.83	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{2}$

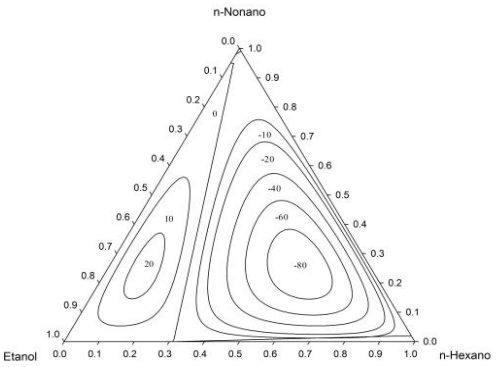


Figura 4-49: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- nonano (3) a *T* = 298.15 K.

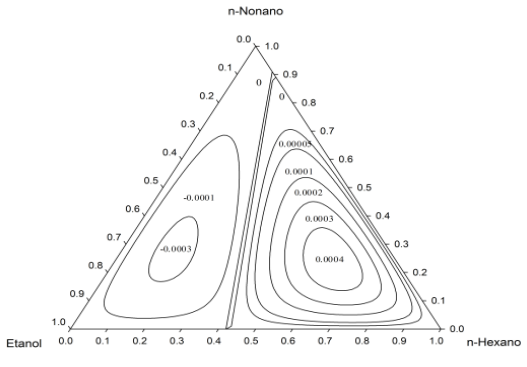


Figura 4-50: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- nonano (3) a *T* = 298.15 K.

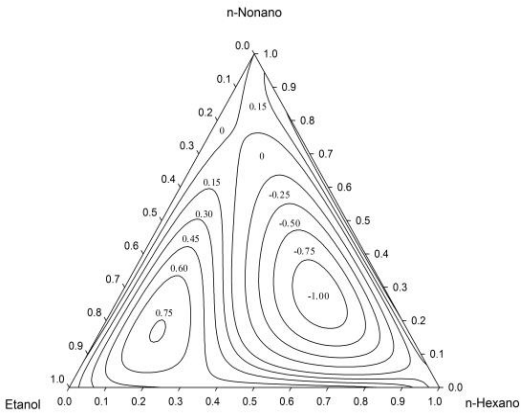


Figura 4-51: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*-nonano (3) a *T* = 298.15 K.

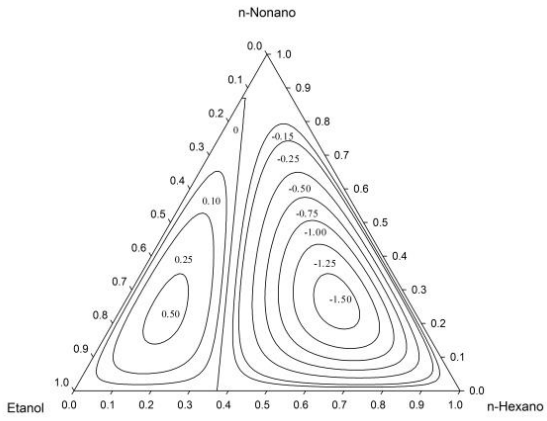


Figura 4-52: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- nonano (3) a *T* = 298.15 K.

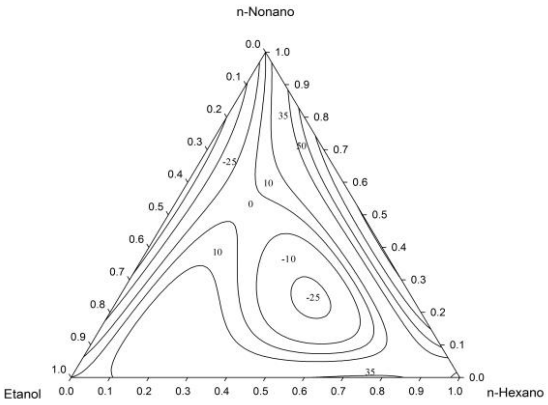


Figura 4-53: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- nonano (3) a *T* = 298.15 K.

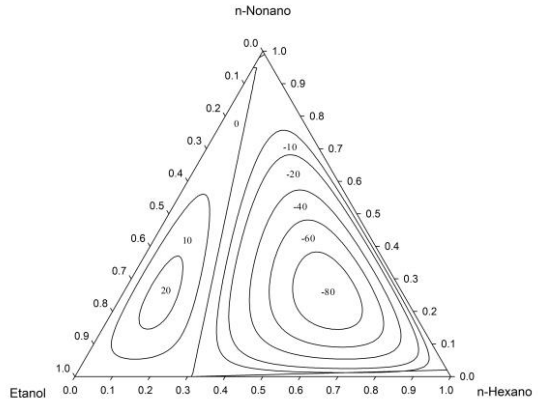


Figura 4-54: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – *n*- nonano (3) a *T* = 298.15 K.

En las figuras 4-33, 4-39, 4-45 se observan las isolíneas para el incremento del índice de refracción en función de la composición de la mezcla para los distintos sistemas. Este incremento depende de los efectos de la variación de las fuerzas intermoleculares, cuando los componentes del sistema entran en contacto y de la variación del empaquetamiento molecular debido a la diferencia del tamaño y de la forma de los componentes de la mezcla. En las figuras anteriormente mencionadas se puede observar que las interacciones existentes entre las moléculas de los componentes de la mezcla, son más fuertes que en el componente puro, por lo tanto hay una tendencia expansiva en las fracciones molares medias y una tendencia contractiva en las proximidades de los componentes puros.

En las figuras 4-34, 4-40, 4-46 se observan las isolíneas para la contribución ternaria de la variación del índice de refracción en función de la composición de la mezcla, esta variación depende del tamaño del *n*-alcano, ya que el comportamiento de la fuerza intermolecular y de las fuerzas de interacción es muy importante en las mezclas ternarias, pero aumenta con la longitud de la cadena del *n*-alcano. También se observa

que el número de átomos de carbono de la cadena alifática influye en el comportamiento. En el caso que sea un *n*-alcano apolar, es decir el número de carbonos es par, la superficie negativa de la contribución ternarias es menor que en las cadenas alifáticas con numero de carbonos impar y la pendiente de la isolínea de valor cero es negativa, mientras que en uno positivo está presente en los *n*-alcanos, con número impar de átomos de carbono. Por lo tanto, hay un efecto más importante de empaquetamiento en las mezclas donde los *n*-alcanos tienen un número impar de carbonos, debido a la interacción con el n-hexano que tiene un número par de carbonos.

En las figuras 4-35, 4-41 y 4-47 se observa el comportamiento del volumen en exceso en función de la composición de la mezcla. El valor de esta magnitud depende del tamaño del *n*-alcano, y en este caso es negativo, es decir, hay un comportamiento contractivo y es más importante cuanto mayor sea la cadena de *n*-alcano. Concretamente para el *n*-nonano el volumen de exceso tiene valores mucho más negativos que en los otros sistemas.

En las figuras 4-36, 4-42 y 4-48 se muestran las contribuciones ternarias de los volúmenes de exceso en función de la composición de la mezcla. Esta variación depende del tamaño de *n*-alcano, y para el *n*-nonano las contribuciones ternarias de volumen de exceso toman valores altamente negativos. En estas figuras se observa que la superficie con valores negativos es en los tres casos muy grandes, y concretamente en el caso del *n*-nonano es la mayor.

En las figuras 4-37, 4-43 y 4-49 se observa el valor de la compresibilidad isoentrópica en función de la composición de la mezcla para los distintos sistemas analizados. En dichas figuras se muestra que los valores son función de la longitud de *n*-alcano. Esta propiedad depende del tamaño de *n*-alcano, y para el *n*-nonano la compresibilidad es muy negativa y la superficie de los valores negativos es muy grande, y para el *n*-nonano es la mayor.

En las figuras 4-38, 4-44 y 4-50 se observan las contribuciones ternarias de las compresibilidades isoentrópicas en función de la composición de la mezcla. En las figuras se muestra que los valores son mayores para el *n*-nonano y la superficie de los valores negativos son los más importantes para el ternario incluyendo el caso del *n*-nonano, que es la mayor.

Las propiedades físicas como el índice de refracción, el volumen de exceso y la compresibilidad isoentrópica, así como para el volumen de exceso se produce una tendencia inversa con la temperatura, porque hay un efecto contractivo. Se ha podido observar que hay una interacción entre el etanol (que es polar) con los *n*-alcanos apolares o débilmente polares. De este modo la mezcla etanol - *n*- alcanos tiene una fuerza de interacción importante, por la electronegatividad de los compuestos. Las

fuerzas de interacción que hay entre las moléculas de la mezcla resultante son más fuertes que en los componentes puros. Al realizarse la mezcla, las moléculas de etanol se intercalan con las de *n*-alcano, lo que da lugar a una disminución de la interacción entre el grupo hidroxilo y la cadena alifática. Este efecto se observa en las distintas contribuciones ternarias.

Sin embargo el efecto que produce la longitud de la cadena es evidente porque los valores negativos, se hacen más negativos cuanto mayor es la longitud de la cadena. A partir del *n*-nonano se muestran efectos del empaquetamiento producidos por la diferencia de las fuerzas intermoleculares. Esto se confirma debido a los altos valores de contracción que hay cuando se están estudiando propiedades en valores medios de la fracción molar.

4.2.1.2.2 Sistemas Heterogéneos

Los sistemas heterogéneos se prepararon a partir de etanol - *n*-alcano - agua, siendo el *n*-alcano, *n*-hexano[34], *n*-heptano[35], *n*-octano y *n*-nonano. Obteniéndose los siguientes sistemas:

- ✓ Etanol - *n*-hexano - agua
- ✓ Etanol - *n*-heptano - agua
- ✓ Etanol - *n*-octano - agua
- ✓ Etanol - *n*-nonano - agua

Se ha realizado el ajuste de las propiedades de exceso mediante las ecuaciones de Cibulka y Nagata, como se puede observar en las Tablas 4-16 a 4-23. El comportamiento de este tipo de sistemas se ajusta mejor a la ecuación de Nagata (ecuación 4.10), ya que la desviación es menor. Para llevar a cabo este estudio ha sido necesario determinar la zona homogénea del sistema. Esta zona está delimitada por la curva binodal. En el interior de la curva binodal se encuentran las rectas de reparto[36] y es la zona donde se hace el estudio de equilibrio, pero este trabajo se centra, en la parte homogénea, que es donde se miden la propiedades físicas.

Como se puede ver en las figuras 4-54 a 4-57 de la curva binodal de los cuatro sistemas, concuerda perfectamente los datos obtenidos experimentalmente con los

[34] Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D.,(2007), Isobaric vapour-liquid and vapor liquid-liquid equilibrium, data for the water – ethanol – hexane system, Fluid Phase Equilibr., 259, 1, 66-70.

[35] Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D.,(2006), Vapour-liquid-liquid and vapour liquid equilibrium of the system water + ethanol – heptane, Fluid Phase Equilibr., 248, 2, 206-210.

[36] Sorensen, J.M. (1979) Artl, W., Liquid – Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, DECHEMA.

datos bibliográficos, para los cuatro sistemas, teniendo en cuenta que los datos experimentales se hacen una temperatura superior a los bibliográficos[37,38,39,40]. Los datos concuerdan perfectamente con la bibliografía, ya que las binodales experimentales se realizan a mayor temperatura que las referencias, esto implica que las binodales experimentales tienen que delimitar un área de medida de propiedad mayor que la bibliografía. Porque a mayor temperatura, es más miscible el sistema, por lo tanto, la zona homogénea es mayor.

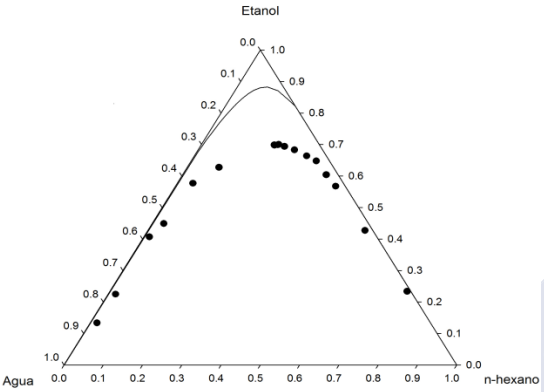


Figura 4-55: Curva binodal para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua *T* = 318.15 K, (●) experimental, (----) bibliografía[37]

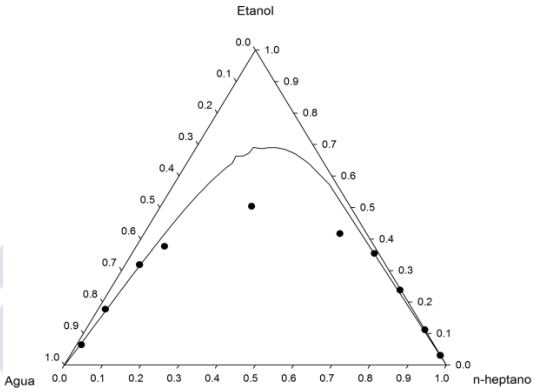


Figura 4-56: Curva binodal para el sistema ternario etanol (1) – *n*-heptano (2) – agua *T* = 318.15 K, (●) experimental, (----) bibliografía[38]

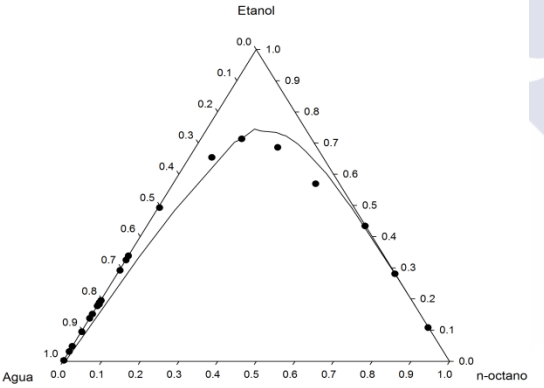


Figura 4-57: Curva binodal para el sistema ternario etanol (1) – *n*-octano (2) – agua *T* = 318.15 K, (●) experimental, (----) bibliografía[39]

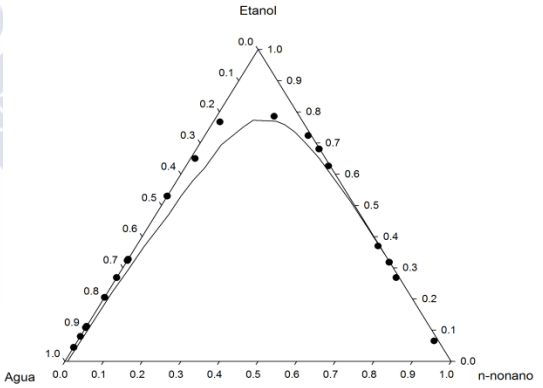


Figura 4-58: Curva binodal para el sistema ternario etanol (1) – *n*-nonano (2) – agua *T* = 318.15 K, (●) experimental, (----) bibliografía[39]

[37] Skezecz, A. (1997.04) Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, WarsaW, Poland

[38] Skezecz, A. (1997.03) Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, WarsaW, Poland

[39] Vorobeka, A.I., Karapetyants, M. (1966) Kh. Zh. Fiz. Khim. 40, 3018.

4.2.1.2.2.1 Sistema etanol - *n*-hexano - agua

Se realiza la caracterización del sistema etanol - *n*-hexano – agua, que es parcialmente miscible. Se procede al estudio de la zona homogénea que es, la zona en la cual se estudian las propiedades físicas, para lo cual es necesario delimitar la parte miscible de la inmiscible, que está delimitada por la curva binodal, cuyos puntos se muestran en la tabla B-1 del anexo B.

Se procede a la medida de las propiedades físicas de la parte miscible y posteriormente se calculan las propiedades derivadas, desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica que se muestran en las tablas A.23 –A.24 del anexo A.

Según los datos de propiedad que se han medido experimentalmente, se obtienen las propiedades derivadas mediante las ecuaciones (4.8), (4.9) y (4.10), para lo cual se utilizan las ecuaciones de Cibulka y Nagata para realizar el ajuste de la desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica. En las tablas 4-16 y 4-17 se muestran los parámetros de las ecuaciones de Cibulka y Nagata, respectivamente. Se puede ver que este sistema se ajusta mejor al modelo de Nagata, ya que la desviación es menor Tabla 4-16.

Tabla 4-16: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medias(σ) del sistema etanol + *n* - hexano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	67578.698	-444.9520	664060.579
B_{01}	-664.363	4.2609	-2095.103
B_{02}	2.148	-0.0135	-0.731
B_{03}	-0.002	$1 \cdot 10^{-5}$	0.009
B_{10}	-97440.820	-7961.1283	779600.192
B_{11}	948.760	77.6390	-4117.484
B_{12}	-3.052	-0.2523	-5.967
B_{13}	0.003	$3 \cdot 10^{-4}$	0.029
B_{20}	160603.371	-6405.1679	821962.091
B_{21}	-1549.044	63.3910	-4419.317
B_{22}	5.005	-0.2093	-6.824
B_{23}	-0.005	$2 \cdot 10^{-4}$	0.032
σ	9.39	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{3}$

Tabla 4-17: Parámetros de ajuste de la ecuación de Nagata y las desviaciones cuadráticas medias(σ) del sistema etanol + *n* - hexano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
D_{00}	-7.215	$8 \cdot 10^{-6}$	-840.59
D_{01}	294.636	$2 \cdot 10^{-2}$	45664.66
D_{02}	-116.994	$-2 \cdot 10^{-3}$	-21829.99
D_{10}	-592.375	$-5 \cdot 10^{-2}$	-90165.59
D_{11}	260.810	$1 \cdot 10^{-2}$	50034.81
D_{12}	-302.587	$-3 \cdot 10^{-2}$	-49211.80
D_{20}	305.341	$2 \cdot 10^{-2}$	45382.95
D_{21}	-135.794	$-1 \cdot 10^{-2}$	-27520.85
D_{22}	445.284	$4 \cdot 10^{-2}$	72403.33
σ	6.43	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{3}$

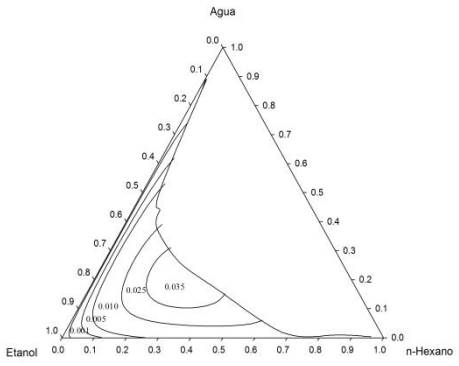


Figura 4-59: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua *T* = 298.15 K.

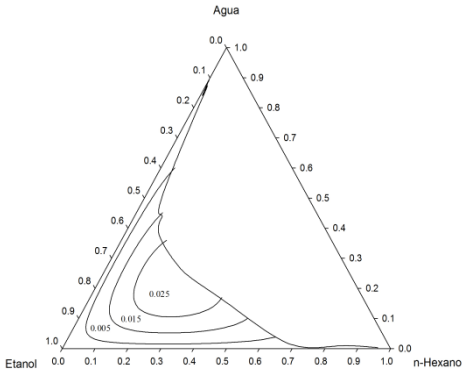


Figura 4-60: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua (3) a *T* = 298.15 K.

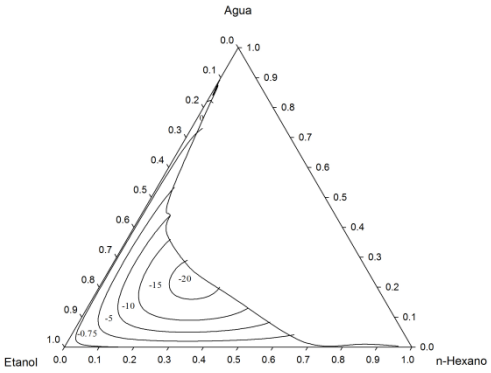


Figura 4-61: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua (3) a *T* = 298.15 K.

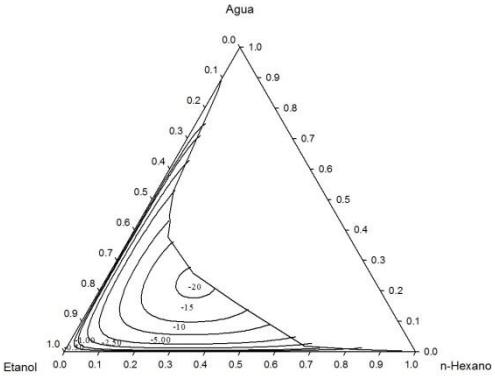


Figura 4-62: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua (3) a *T* = 298.15 K

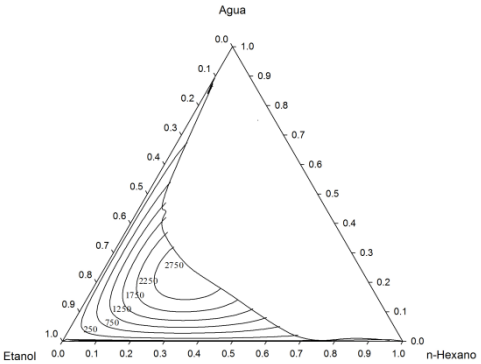


Figura 4-63: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua (3) a *T* = 298.15 K.

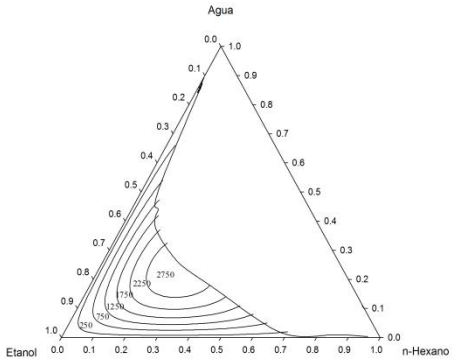


Figura 4-64: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-hexano (2) – agua (3) a *T* = 298.15 K.

4.2.1.2.2.2Sistema etanol - *n*-heptano - agua

En el sistema etanol - *n*-heptano – agua, se estudian las propiedades físicas, para lo cual es necesario conocer previamente la curva binodal. Por lo tanto, se determina dicha curva a una temperatura de 318.15 K, como se muestra en la Figura 4.52, y los datos se muestran en la tabla B-1 del Anexo B. En la zona de miscibilidad se hacen las medidas propiedad, concretamente: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. En base a las propiedades anteriormente mencionadas, se calculan las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, que aparecen en las tablas A.25 –A.26 del anexo A.

Tomando como fundamento los datos de propiedad derivada calculados, se aplican las ecuaciones de Cibulka (ecuación 4.8) y Nagata (ecuación 4.10), para realizar el ajuste de: la desviación del índice de refracción, el volumen de exceso y la desviación de la compresibilidad isoentrópica. En las tablas 4-18 y 4-19 se observa que el modelo que mejor ajusta es Nagata, ya que obtiene desviaciones menores.

Tabla 4-18: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medias(σ) del sistema etanol + *n* - heptano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	-271176.11	27131.90	237099.50
B_{01}	695.80	-276.87	-373.49
B_{02}	4.31	0.94	6.12
B_{03}	-0.01	-0.001	0.001
B_{10}	362162.19	-24169.63	12443.32
B_{11}	-1530.42	247.96	-1901.77
B_{12}	-1.79	-0.846	1.02
B_{13}	0.009	0.001	-0.009
B_{20}	222946.81	-32100.49	-27673.14
B_{21}	-54.71	326.65	-1951.72
B_{22}	-6.97	-1.10	0.89
B_{23}	0.01	0.001	-0.009
σ	5.74	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{3}$

Tabla 4-19: Parámetros de ajuste de la ecuación de Nagata y las desviaciones cuadráticas medias(σ) del sistema etanol + *n* - heptano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
D_{00}	0.72	13.38	-976383.3
D_{01}	-0.65	-50.19	3703946.9
D_{02}	0.76	-17.04	1222091.0
D_{10}	-1.36	60.76	-4518763.9
D_{11}	-2.18	-10.47	809732.3
D_{12}	-1.35	54.64	-4030835.1
D_{20}	1.25	-23.96	1791818.2
D_{21}	0.70	14.34	-1070175.4
D_{22}	0.95	-38.14	2850568.9
σ	5.19	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{3}$

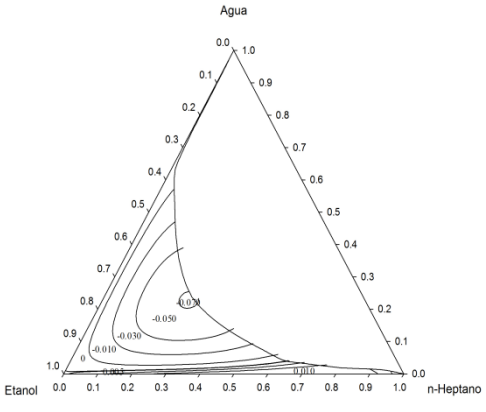


Figura 4-65: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-heptano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

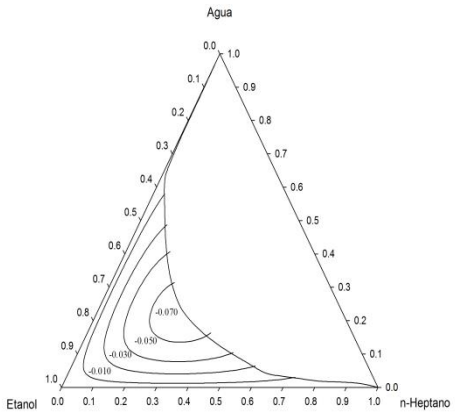


Figura 4-66: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-heptano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

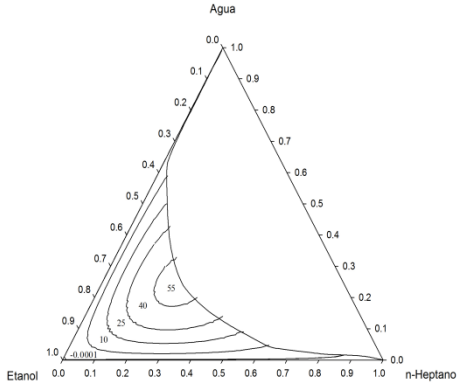


Figura 4-67: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-heptano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

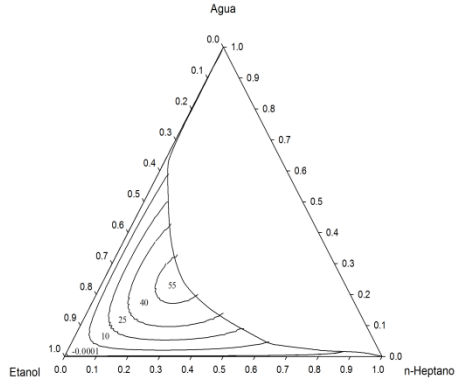


Figura 4-68: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) - *n*-heptano (2) – agua (3) a T = 298.15 K

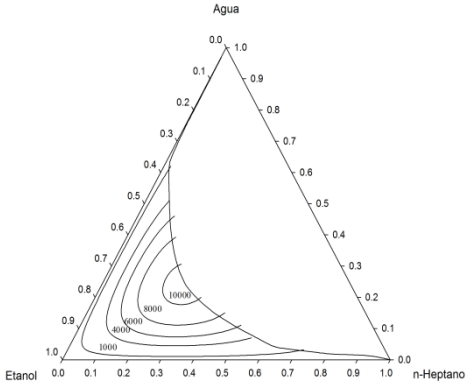


Figura 4-69: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-heptano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

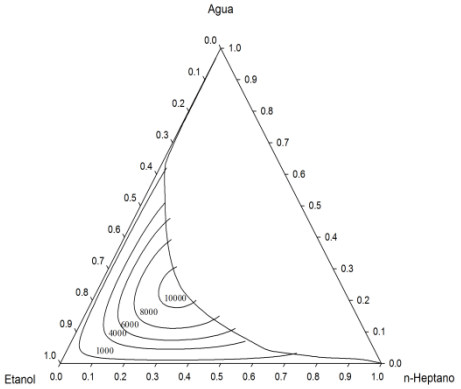


Figura 4-70: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-heptano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

4.2.1.2.2.3 Sistema etanol - *n*-octano - agua

En el sistema etanol - *n*-octano – agua, se estudia las propiedades físicas, que se miden experimentalmente: índice de refracción, la densidad y la velocidad del sonido. Del mismo modo que en los dos sistemas anteriores, este es parcialmente miscible. Por tanto, es necesario determinar la zona de miscibilidad, que está limitada por la curva binodal. Esta última se determina experimentalmente a una temperatura de 318.15 sus valores aparecen en la tabla B-1 del Anexo B y la representación gráfica se muestra en l figura 4-56. El estudio de las propiedades físicas, anteriormente mencionadas, se hace en la zona miscible, a partir de ellas, se procede al cálculo de las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, como se muestra en las tablas A.27 –A.28 del anexo A.

En función de los datos de propiedad experimentales, se calculan las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la

compresibilidad isoentrópica. Finalmente se hace el ajuste, para lo cual, se utilizan las ecuaciones de Cibulka (ecuación 4.8) y Nagata (ecuación 4.10). Se observa que al igual que en los casos anteriores de sistemas heterogéneos, ajusta mejor la ecuación de Nagata este tipo de sistemas. Los parámetros obtenidos con ambas ecuaciones, se muestran en las tablas 4-20 y 4-21.

Tabla 4-20: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medías(σ) del sistema etanol + *n* - octano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	71497.12	25180.36	-408457.99
B_{01}	-944.01	-251.79	-2234.42
B_{02}	4.11	0.84	0.41
B_{03}	-0.006	-0.0009	-0.018
B_{10}	152188.41	-26350.25	583767.84
B_{11}	-1271.42	263.90	427.53
B_{12}	3.18	-0.88	8.28
B_{13}	-0.002	0.0010	0.008
B_{20}	175464.74	-31051.50	876921.30
B_{21}	-1360.19	309.15	-923.37
B_{22}	2.99	-1.02	4.35
B_{23}	-0.002	0.0011	0.019
σ	2.20	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{3}$

Tabla 4-21: Parámetros de ajuste de la ecuación de Nagata y las desviaciones cuadráticas medías(σ) del sistema etanol + *n* - octano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
D_{00}	-1133.42	$1 \cdot 10^{-1}$	1205235.01
D_{01}	4798.56	$-1 \cdot 10^{-1}$-	-2537004.29
D_{02}	1234.53	$2 \cdot 10^{-1}$	-2703547.28
D_{10}	-6302.07	$-8 \cdot 10^{-2}$	1390448.43
D_{11}	1395.26	$5 \cdot 10^{-1}$	1557934.97
D_{12}	-5296.54	-1.44	2818723.27
D_{20}	2638.78	$9 \cdot 10^{-2}$	-57447.56
D_{21}	-1489.96	$-9 \cdot 10^{-1}$	-66969.74
D_{22}	4176.13	1.23	-37848.37
σ	2.00	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{2}$

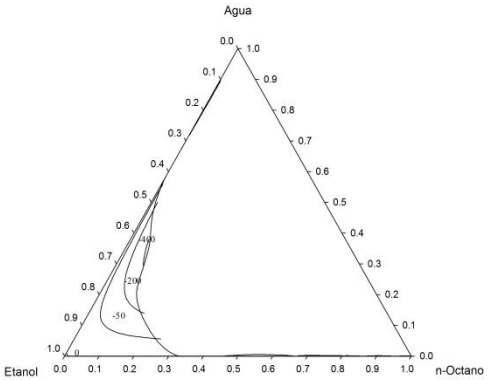


Figura 4-71: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-octano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

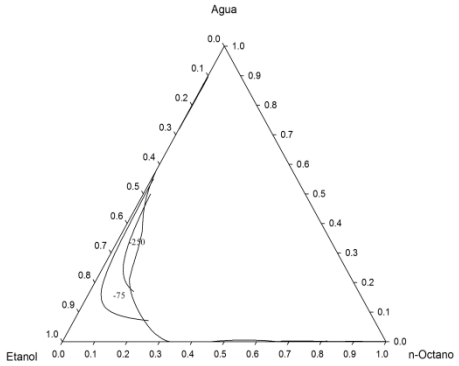


Figura 4-72: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-octano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

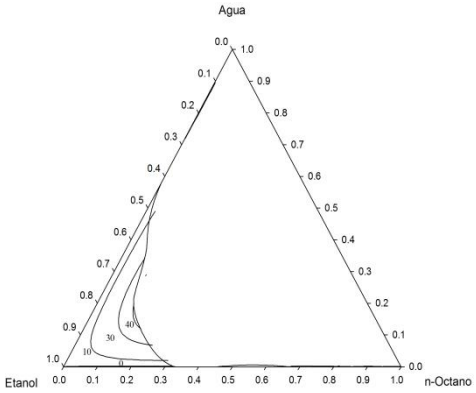


Figura 4-73: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-octano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

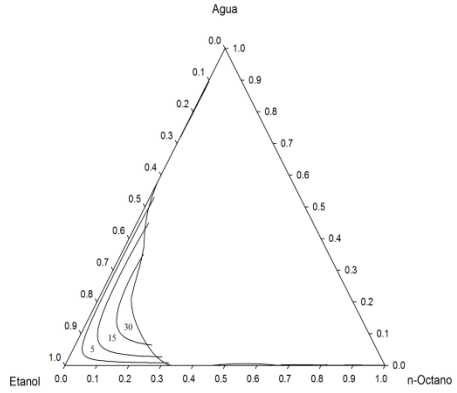


Figura 4-74: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) - *n*-octano (2) – agua (3) a T = 298.15 K

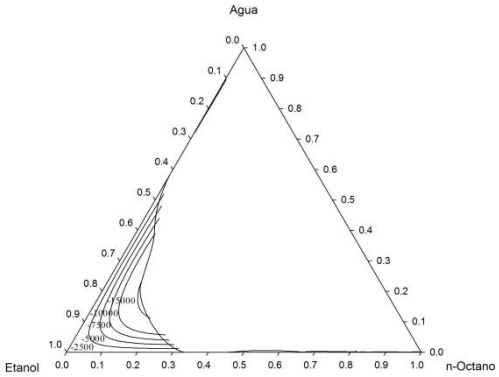


Figura 4-75: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-octano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

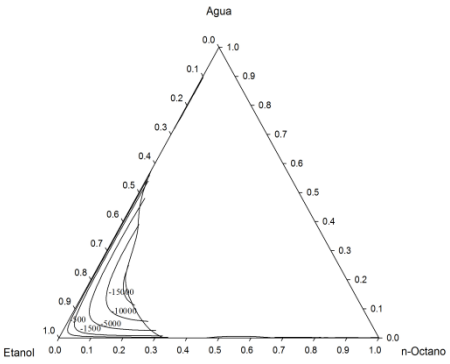


Figura 4-76: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-octano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

4.2.1.2.2.4Sistema etanol - *n*-nonano - agua

Se realiza el estudio, del último sistema de esta serie, para lo cual se caracteriza el sistema etanol - *n*-nonano – agua, que aunque es parcialmente miscible, es más inmiscible que los tres anteriores, ya que cuanto más larga es la cadena de *n*-alcano, mayor es el grado de inmiscibilidad y por tanto la zona homogénea, donde se determinan las propiedades físicas es más pequeña. Al igual que en los casos anteriores, esta zona está delimitada por la curva binodal, se determina a una temperatura de 318.15, como se observa en la figura 4.57, cuyos datos experimentales muestran en la Tabla B-1 del apéndice B. En la zona homogénea se hacen las medidas de propiedad: índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. Tomando como base estas propiedades experimentales, se procede al cálculo de las propiedades derivadas: desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica, que se muestran en las Tablas A.29 –A.30 del anexo A.

Después de medir los datos de propiedad, se calculan las propiedades derivadas y se realiza el ajuste de estas últimas mediante las ecuaciones de Cibulka (ecuación 4.8) y Nagata (ecuación 4.10), obteniéndose los parámetros de ajuste de ambas ecuaciones, que se observan en las tablas 4-22 y 4-23, se concluye con que el mejor modelo en estos casos es Nagata, porque es el que tiene desviaciones menores.

Tabla 4-22: Parámetros de ajuste de la ecuación de Cibulka y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del sistema etanol + *n* - nonano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta\kappa_s$ (TPa^{-1})
B_{00}	28667.37	-6388.88	-234695.40
B_{01}	-265.75	62.20	-1258.57
B_{02}	0.81	-0.20	4.08
B_{03}	-0.001	0.0002	-0.007
B_{10}	-13103.31	6457.69	447990.66
B_{11}	80.56	-63.35	321.26
B_{12}	-0.10	0.20	7.24
B_{13}	0.0001	-0.0002	-0.002
B_{20}	-3289922.82	65772.68	89334.10
B_{21}	33056.73	-625.44	-30042.44
B_{22}	-110.76	2.00	-81.79
B_{23}	0.12	-0.002	-0.04
σ	$7 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4-23: Parámetros de ajuste de la ecuación de Nagata y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del sistema etanol + *n* - nonano + agua

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta \kappa_s$ (TPa^{-1})
D_{00}	0.40	$4 \cdot 10^{-2}$	-564.98
D_{01}	0.23	$-2 \cdot 10^{-2}$	-389.19
D_{02}	-31.18	-3.08	31517.55
D_{10}	-0.06	$-4 \cdot 10^{-2}$	268.06
D_{11}	-702.83	$1 \cdot 10^{-2}$	1506275.33
D_{12}	-7.96	$-3 \cdot 10^{-1}$	-11009.06
D_{20}	-0.63	$2 \cdot 10^{-2}$	1806.24
D_{21}	44235.35	$-4 \cdot 10^{-3}$	-24620223.47
D_{22}	33.87	1.85	-81686.01
σ	$5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{2}$

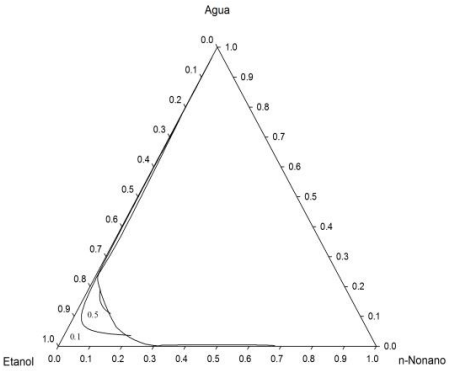


Figura 4-77: Isolíneas de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-nonano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

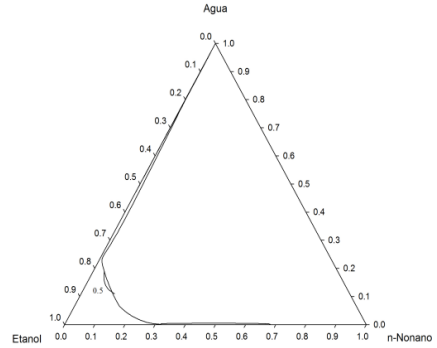


Figura 4-78: Isolíneas de la contribución ternaria de la variación del índice de refracción para el sistema ternario etanol (1) – *n*-nonano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

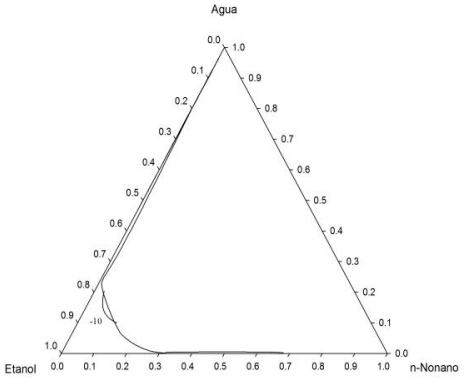


Figura 4-79: Isolíneas del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) – *n*-nonano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

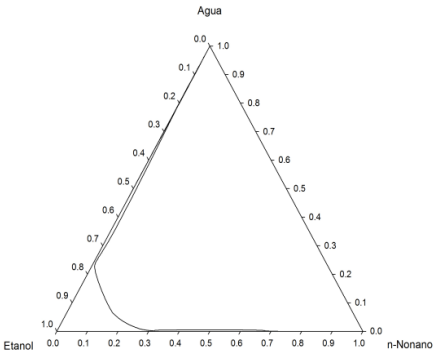


Figura 4-80: Isolíneas de la contribución ternaria del volumen de exceso para el sistema ternario etanol (1) - *n*-nonano (2) – agua (3) a T = 298.15 K

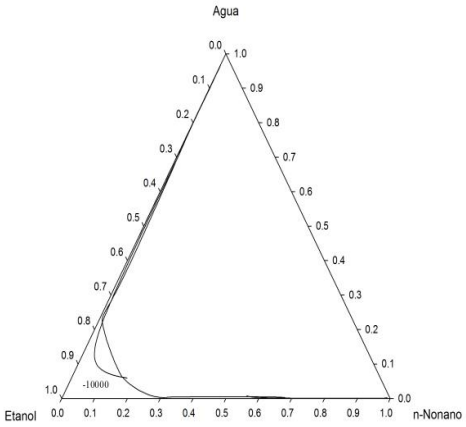


Figura 4-81: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-nonano (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

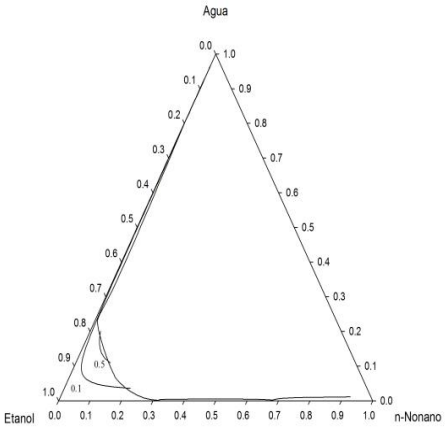


Figura 4-82: Isolíneas de la contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario etanol (1) – *n*-nonano (2) – agua a T = 298.15 K.

En las figuras 4-55, 4-61, 4-67 y 4-73 se observan las isolíneas para la variación del índice de refracción en función de la composición de la mezcla ternaria. Esta variación depende de las fuerzas intermoleculares, cuando los componentes del sistema entran en contacto y de la variación del empaquetamiento molecular debido a la diferencia del tamaño y de la forma de los componentes de la mezcla. Según aumenta la cadena de *n*-alcano, la parte miscible del sistema es menor y los valores de las isolíneas son cada vez más negativos, lo que indica que hay una contracción y por lo tanto existe un comportamiento contractivo.

En las figuras 4-56, 4-62, 4-68 y 4-74 se observan las isolíneas para la contribución ternaria de la variación del índice de refracción en función de la composición de la mezcla .En este caso se observa como las interacciones polares disminuyen, la contribución es menor.

En las figuras 4-57, 4-63, 4-69 y 4-75 se observan las isolíneas para el volumen de exceso en función de la composición de la mezcla. En este caso se observa con n-alcanos de cadena larga el volumen de exceso es más negativo, por lo tanto hay un carácter contractivo de la mezcla. Estos valores son más importantes según aumenta la longitud de la cadena alifática.

En las figuras 4-58, 4-64, 4-70 y 4-76 se observan las isolíneas de contribución ternaria para el volumen de exceso en función de la composición de la mezcla. Se observa que con n-alcanos de cadena larga la contribución del ternario es menor, prácticamente nula en el caso del *n*-nonano.

En las figuras 4-59, 4-65, 4-71 y 4-77 se observan las isolíneas de compresibilidad isoentrópica en función de la composición de la mezcla. En este caso se observa que con *n*-alcanos cortos como *n*-hexano la compresibilidad tiene una tendencia expansiva, a partir del *n*-octano esta tendencia cambia radicalmente y pasa a ser contractiva.

Además en los n-alcanos de cadena corta la superficie de la propiedad tiene valores positivos y en los de cadena larga la superficie es menor y con valores negativos.

En las figuras 4-60, 4-66, 4-72 y 4-78 se observan las isolíneas de contribución ternaria de la compresibilidad isoentrópica en función de la composición de la mezcla. En este caso se observa que para sistemas que usan n-alcanos de cadena larga la contribución del ternario es menor, prácticamente nula en el caso del *n*-nonano, y los valores con carácter contractivo más importantes son para los *n*-alcanos más cortos.

4.3 Bibliografía.

- Alaoui,F.E.M., Montero, E.A., Qiu, G., Aguilar, F, Wu, J, (2013), Liquid density of biofuel mixtures: 1-Heptanol + heptane system at pressures up to 140 MPa and temperatures from 298.15 to 393.15 K, J. Chem. Thermodyn., 65, 174-183.
- Bamgbade,B.A., Wu, Y, Baled, H.O., Eick, R.M., Burguess, W.A., Tapriyal, D., McHugh, M.A.,(2013), Experimental density measurements of bis(2-ethylhexyl)phthalate at elevated temperatures and pressures, J. Chem. Thermodyn., 63, 102-107.
- Bevington, P.R. (1996) Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw-Hill, New York.
- Caceres Alonso, M., Nuñez Delgado, J., (1981), Excess volumes of binary mixtures of o-xylene + n-alkanes, J. Chem. Thermodyn., 13, 1133-1137.
- Cibulka, I. (1982) Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data, Collect. Czech. Chem. C., 47, 1414-1419.
- Gayol, A., Casás, L.M., Martini, R.E., Andreatta, A.E., Legido, J.L., (2013), Volumetric properties of (dialkyl carbonate + n-alkane) mixtures at high pressures: Experimental measurement and Nitta-Chao model prediction, J. Chem. Thermodyn., 58, 245-253.
- Goates, J.R., Ott, J.B., Griggj, R.B., (1981), Excess volumes of n-hexane +n-heptane, + n-octane, +n-nonane and n-decane at 283.15, 298.15 and 313.15 K., J. Chem. Thermodyn., 13, 907-913.
- Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D.,(2006), Vapour-liquid-liquid and vapour liquid equilibrium of the system water + ethanol – heptane, Fluid Phase Equilibr., 248, 2, 206-210.
- Gomis, V., Font, A., Pedraza, R., Saquete, M.D.,(2007), Isobaric vapour-liquid and vapor liquid-liquid equilibrium, data for the water – ethanol – hexane system, Fluid Phase Equilibr., 259, 1, 66-70.

- Jasper, J.J., (1972), The Surface Tension of Pure Liquid Compounds., J. Phys. Chem. Ref. Data., 1, 841-1010.
- Jasper, J.J., Kerr, E.R., Gregorich, F., (1953), The orthobaric surface tensions and thermodynamic properties of the liquid surfaces of n-alkanes, C5 to C28, J. Am. Chem. Soc, 75, 21, 5139-5454
- Jasper, J.J.; Kerr, E.R.; Gregorich, F., (1953), The Orthobaric Surface Tensions and Thermodynamic Properties of the Liquid Surfaces of the n—Alkanes, C5 to C28, J. Am. Chem. Soc., 75, 5252-5254.
- Jasper, J.J.; Kring, E.V., (1955), The Isobaric Surface Tensions and Thermodynamic Properties of the Surfaces of a Series of n-Alkanes, C5 to C18, 1-Alkenes, C6 to C16, and of n-Decylcyclopentane, n-Decylcyclohexane and n-Decylbenzene., J. Phys. Chem., 59, 1019-1021.
- Lugo, L., Comuñas, M.J.P., López, E.R., Fernández, J.,(2001), (p, Vm, T, x) measurements of dimethyl carbonate + octane binary mixtures. I. Experimental results, isothermal compressibilities, isobaric expansivities and internal pressures, Fluid Phase Equilibr., 186, 1-2, 235-255.
- Mosteiro, L.; Mariano, A.B.; Casás, L.M.; Piñeiro, M.M.; Legido, J.L., (2009), Analysis of Surface Tension, Density, and Speed of Sound for the Ternary Mixture Dimethyl Carbonate + p-Xylene + n-Octane., J. Chem. Eng. Data., 54, 1056-1062.
- Nagata, I and Tamura, J. (1990) Excess molar enthalpies of methanol or ethanol + (2-butanone + benzene) at 298.15 K, J. Chem. Thermodyn., 22, 3, 279-283.
- Orge, B., Iglesias, M., Rodríguez, A., Canosa, J.M., Tojo, J.,(1997), Mixing properties of (methanol, ethanol or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane, and n-octane) at 298.15 K., Fluid Phase Equilibr., 133. 1-2, 213-227.
- Orge, B., Rodríguez, A., Canosa, J.M., Marino, G., Iglesias, M., Tojo, J., (1999), Variation of densities, refractive, and speeds of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane, and octane, J. Chem. Eng. Data., 44, 5, 1041-1047.
- Ormanoudis, C., Dakos, C., Panayiotou, C.,(1991), Volumetric properties of binary mixtures.2. Mixtures of n-hexane with ethanol and 1-propanol, J. Chem. Eng. Data.,36, 1, 39-42.
- Papaloannou, D., Ziakas, D., Panayiotou, C., (1991), Volumetric properties of binary mixtures.1. 2-Propanone + 2,2,4-trimethylpentane and n-heptane + ethanol mixtures, J. Chem. Eng. Data., 36, 1, 35-39.

- Penas, A., Calvo, E., Pintos, M., Amigo, A., Bravo, R., (2000), Refractive Indices and Surface Tensions of Binary Mixtures of 1,4-Dioxane + n-Alkanes at 298.15 K, J. Chem. Eng. Data., 45, 682-685.
- Qin, A., Hoffman, D.E., Munk, P.,(1992), Excess volumes of mixtures of alkanes with carbonyl compounds, J. Chem. Eng. Data., 37, 61-65.
- Redlich, O. and Kister, A.T. (1948) Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions, Ind. Eng. Chem., 40, 2, 345-348.
- Richards, T.W.; Speyers, C.L.; Carver, E.K., (1924), The Determination of Surface Tension with Very Small Volumens of Liquid, and the Surface Tensions of Octanes and Xylenes at Several Temperatures., J. Am. Chem. Soc., 46, 1196-1207.
- Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., Organic Solvents Techniques of Chemistry. Wiley: New York. (1986)
- Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K., Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. John Wiley. New York. 4th ed. 1986.
- Segade, L., Jiménez de Llano, J., Domínguez-Pérez, M., Cabeza, O., Cabanas, M., Jiménez, E., (2003), Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T=298.15 K J. Chem. Eng. Data., 48, 1251-1255.
- Skezecz, A. (1997.03) Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, WarsaW, Poland
- Skezecz, A. (1997.04) Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, WarsaW, Poland
- Sorensen, J.M. (1979) Artl, W., Liquid – Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series, DECHEMA.
- Treszczanowicz, A.J., Treszczanowicz, T., (1997), Prediction of the excess molar volumes for 1-alkanol + n-alkane systems in terms of an association model with a Flory contribution term, Fluid Phase Equilibr., 135, 2, 179-192.
- Treszczanowicz, A.J., Treszczanowicz, T., Benson, G., (1993), Review of experimental and recommended data for the excess molar volumes of 1-alkanol + n-alkane binary mixtures, Fluid Phase Equilibr., 89, 1, 31-56.
- Vorobeka, A.I., Karapetyants, M. (1966) Kh. Zh. Fiz. Khim. 40, 3018.
- Wang, J., Ewing, M.B., McGlashan, M.L.,(1996), Excess molar volumes of n-hexane + ethanol, +(ethanol + water) and +(ethanol + water + sodium chloride) at 303.15 K, Fluid Phase Equilibr., 124 , 1-2, 251-256.

- Widowati, E, Lee, M.J., (2013), P-V-T properties of binary mixtures of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imide with anisole or acetophenone at elevated pressures, J. Chem. Thermodyn., 63, 95-101.
- Yang, C., Xu, W., Ma, P., (2004), Thermodynamic properties of binary mixtures of p-xylene with cyclohexane, heptane, octane, and N-metyhl-2-pyrrolidone at several temperatures, J. Chem. Eng. Data., 49, 1794-1801.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Capítulo 5

Sistemas de extracción acuoso - acuoso

5. SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ACUOSO – ACUOSO 107

5.1. Binarios 108

5.1.1. Tween 20 – agua 110

5.1.2. Triton X-102 – agua 114

5.1.3. Na_2SO_4 – agua 117

5.1.4. $Na_2S_2O_3$ – agua 120

5.1.5. K_2HPO_4 – agua 122

5.1.6. K_3PO_4 – agua 124

5.2. Ternarios 127

5.2.1. Tween 20 - sal – agua 129

5.2.1.1. Tween 20 – Na_2SO_4 – agua 130

5.2.1.2. Tween 20 – $Na_2S_2O_3$ – agua 138

5.2.1.3. Tween 20 – K_2HPO_4 – agua 143

5.2.1.4. Tween 20 – K_3PO_4 – agua 147

5.2.2. Triton X-102 - sal - agua 152

5.2.2.1. Triton X-102 – Na_2SO_4 – agua 153

5.2.2.2. Triton X-102 – $Na_2S_2O_3$ – agua 159

5.2.2.3. Triton X-102 – K_2HPO4 – agua 167

5.2.2.4. Triton X-102 – K_3PO_4 - agua 171

5.3. Bibliografía 176

5. SISTEMAS DE EXTRACCIÓN ACUOSO – ACUOSO.

Los sistemas de dos fases acuosas[1,2,3] son mezclas de dos fases que tienen una composición mínima del 60% de agua, estos sistemas están formados por tres componentes un polímero (Tween 20 ó Triton X-102) que han sido utilizados como surfactantes, agua y sal (Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4). En el desarrollo de esta tesis doctoral se han medido las propiedades físicas en el rango de temperaturas de 288.15 -318.15 K, con un intervalo de 10 K y presión atmosférica. Sin embargo la curva binodal y las rectas de reparto se han determinado a 298.15 K y a presión atmosférica.

Para la determinación experimental[3] de la curva binodal, se preparan muestras de los diferentes sistemas ternarios, utilizando como referencia el punto de niebla, en ese momento se forman las dos fases, dando lugar a un sistema bifásico. Este procedimiento se hace repetidas veces con distintas muestras, de forma que se van obteniendo los puntos que forman la curva binodal.

En lo que respecta a las rectas de reparto, se procede a la preparación de muestras en función del % en peso de los diferentes componentes, se agitan, y se dejan durante 48 horas en un baño termostático PolyScience a 298.15 K. Posteriormente se procede a separar las fases, y se miden sus propiedades físicas, índice de refracción, densidad y velocidad del sonido.

En esta Tesis Doctoral se han realizado estudios de sistemas binarios y ternarios de dos fases acuosas, para lo cual se han utilizado los siguientes reactivos, como se observa en la tabla 5-1:

[1] Freire, M.G., Claudio, A.F.M., Araújo, J.M.M., Coutinho, J.A.P., Marrucho, I.M., Rebelo, L.P.N. (2012), Aqueous biphasic systems: Aboost brought about by using ionic liquids, Chem. Soc. Rev., 41, 14, 4966-4995.

[2] Deive, F.J., Rodríguez, A., Pereiro, A.B., Araújo, J.M.M., Longo, M.A., Coelho, M.A.Z., Canongia Lopes, J.N., EsperanÇa, J.M.S.S., Rebelo, L.P.N., Marrucho I.M., (2011), Ionic Liquid based aqueous biphasic system for lipase extraction, Green Chem., 54, 385-392.

[3] Silverio, S.C., Wegrzyn, A., Lladosa, E., Rodríguez, O., Macedo, E.A., (2012), Effect of Aqueous Two-Phase System Constituents in Different Poly(ethylene glycol)-Salt Phase Diagrams, J. Chem. Eng. Data., 57,4, 1203-1508.

Tabla 5-1: Reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas acuoso-acuoso.

Reactivo	Marca	Número CAS	Pureza
Tween 20	Panreac	9005-64-5	≥99.0%
Triton X-102	Sigma-Aldrich	9002-93-1	≥99.0%
Na_2SO_4 anhidro	Panreac	7757-82-6	≥99.0%
$Na_2S_2O_3$ anhidro	Panreac	7772-98-7	≥99.0%
K_2HPO_4 anhidro	Panreac	7758-11-4	≥99.0%
$K_3PO_4 \cdot 1.5\ H_2O$	Panreac	7758-53-2	≥95.0%

A partir de los reactivos mencionados en la tabla anterior, se procede a la caracterización de los sistemas binarios formados por polímero – agua y los sistemas sal – agua. Estos sistemas se caracterizan porque ambos polímeros con el agua son sistemas completamente miscibles, sin embargo el sistema sal – agua es miscible hasta el punto de saturación, alcanzado el cual, la sal precipita y ya no es miscible.

5.1 Sistemas binarios.

Los datos que propiedad que se obtienen experimentalmente en los sistemas binarios. A partir de estos datos de propiedad, se obtienen las propiedades derivadas. En este sistema se intenta ajustar mediante la ecuación de Redlich-Kister para realizar el ajuste de la de la desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica y la diferencia de que este tipo de sistemas es que no se ajusta con dicha ecuación, debido a la asimetría de las gráficas, ya que se forman emulsiones y se obtiene una concentración micelar critica. Por lo tanto se realiza el ajuste[4]del índice de refracción y densidad se ajustan según las siguientes ecuaciones:

$$n_D = A + B * x_1 + C * x_1^2 + D \cdot x_1^3 \qquad (5.1)$$

Donde A, B y C son los parámetros de ajuste, en sistemas polímero - agua, x_1 es la fracción másica del polímero, si se trata de un sistema sal - agua x_1 es la fracción másica de la sal y x_2 la fracción másica del agua. Si se trata de sistemas ternarios, polímero - sal -agua x_1 es la fracción másica del polímero y x_2 la fracción másica de la sal.

$$\ln \rho = A \cdot + B \cdot x_1 + C \cdot x_{1_1}^2 + D \cdot x_1^3 \qquad (5.2)$$

[4] Taboada, M.E., Galleguillos, H.R., Graber T.A., Alvarez-Benedí, J.,(2005), Density, viscosity, refractive index and electrical conductivity of saturated solutions of the lithium hydroxide + ethanol +water system at 298.15 K, and thermodynamic description of the solid–liquid equilibrium, Fluid Phase Equilibr., 235, 104-111.

Donde ρ es la densidad de la mezcla. Las constantes A, B, C, D son los parámetros de ajuste, en sistemas binarios y ternarios, donde, x_1 es la fracción másica del polímero y x_2 la fracción másica del agua para sistemas polímero- agua., si se trata de un sistema sal - agua x_1 es la fracción másica de la sal y x_2 la fracción másica del agua. Si se trata de sistemas ternarios, polímero - sal -agua x_1 es la fracción másica del polímero y x_2 la fracción másica de la sal.

Tanto en el caso de la velocidad del sonido u, como de la compresibilidad isoentrópica, se realiza un ajuste polinómica, con un polinomio de grado tres donde las constantes A, B y C son los coeficientes del polinomio de ajuste y donde D es el termino independiente, en sistemas binarios, donde , x_1 es la fracción másica del polímero y x_2 la fracción másica del agua para sistemas polímero- agua, si se trata de un sistema sal - agua x_1 es la fracción másica de la sal y x_2 la fracción másica del agua.

También se han encontrado otras ecuaciones de ajuste para este tipo de sistemas que se muestran a continuación para las diferentes propiedades físicas, en el caso del índice de refracción[5 6 7], se puede ajustar en función de la fracción molar de la sal agua x_p es la fracción másica del polímero y x_s la fracción másica de la sal, según los estudios hechos por Perumalsamy et al, ajusta según la siguiente ecuación:

$$n_D = A_0 + A_1 \cdot x_p + A_2 \cdot x_s \qquad (5.3)^{2,3}$$

Si se trata de ajustar la densidad, se encuentran ecuaciones en la bibliografía, se trata de un ajuste polinómico de la densidad[8], como se muestra a continuación:

$$\rho\ (kg \cdot m^3) = \rho_0 + A_1 \cdot x_p + A_2 \cdot x_s \qquad (5.4)^4$$

$$\rho\ (g \cdot cm^3) = A_0 + A_1 \cdot x_p + A_2 \cdot x_p^2 + A_3 \cdot x_p^3 \qquad (5.5)^6$$

Regupathi et al., realizan los ajustes mediante otras ecuaciones[9] que se muestran, donde es la ρ_0 densidad del agua:

[5] Govindarajan, r., Divya, K., Perumalsamy, M., (2013), Phase Behavior and Density for Binary and Ternary Solutions of PEG 4000 + Triammonium Citrate + Water Aqueous Two Phase Systems at Different Temeperatures, J. Chem. Eng. Data., 58, 315-321

[6] Perumalsamy, M., Murugesan, T., (2009), Phase Compositions, Molar Mass, and Temperature Effect on Densities, viscosities, and Liquid-Liquid Equilibrium of Polyethylene glycol and Salt-Based Aqueous Two Phase Systems, J. Chem. Eng. Data., 54, 1359-1366.

[7] Kalaivani, S., Srikanth, C.K., Regupathi, I.,(2012), Densities and Viscosities of Binary and Ternary Mixtures and Aqueous two-Phase System of Poly/ethylene glycol) 2000 + Diammonium hydrogen Citrate + Water at Different Temperatures, J. Chem. Eng. Data., 57, 2528-2534.

[8] Saravanan, S., Reena, J.A., Rao, J.R., Murugesan, T., Nair, B.U.,(2006), Phase Equilibrium compositions, Densities, and Viscosities of Aqueous Two-Phase Poly(ethylene glycol) + Poly(acrylic acid) System at Various Temperatures, J. Chem. Eng. Data, 51 1246-1249.

[9] Regupathi, I., Covindarajan, R., Amaresh, S.P., Murugesan. T.,(2009), Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol 6000 + Triammoniun Citrate + Water Systems, J. Chem, Eng. Data, 54, 3291-3295.

$$n_D = A_0 + A_1 \cdot x_p + A_2 \cdot x_s \quad (5.6)^{4,5}$$

$$\rho\ (g \cdot cm^3) = \rho_0 + A \cdot x_p \quad (5.7)^{7}$$

$$\rho\ (g \cdot cm^3) = \rho_0 + A \cdot x_p + B \cdot x_s \quad (5.8)^{5,7}$$

De todos los ajustes anteriormente mencionados, los sistemas que se tratan en esta tesis ajustan bien mediante el modelo de Taboada et al., ecuaciones (5.1) y (5.2), el resto de los ajustes bibliográficos no encajan en estos sistemas.

En todos los sistemas se procede al estudio de las siguientes propiedades físicas: índice de refracción, densidad, y velocidad del sonido. Si el sistema es totalmente miscible, se calculan las propiedades derivadas, que son desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica.

5.1.1 Sistema Tween 20 – agua.

Se caracteriza el sistema Tween 20 – agua, que es miscible en todo el rango de concentraciones. Se realizan las medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y a partir de estas propiedades experimentales se han calculado las propiedades derivadas, desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. (Tablas A.31 –A.32 del anexo A)

Tabla 5-2: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema Tween 20 (1) - agua (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K.

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta\kappa_s$ ($T \cdot Pa^{-1}$)
B_{00}	11291.2114	1.2498	-4933.9118
B_{01}	1.3081	-5.7063e-3	27.9615
B_{02}	-0.0421	8.4008·10-6	-0.0413
B_{10}	-150638.4938	0.3367	338.8178
B_{11}	931.7124	$3.7584 \cdot 10^{34}$	-3.9928
B_{12}	-1.4813	$-2.1841 \cdot 10^{-6}$	$7.8218 \cdot 10^{-3}$
B_{20}	-79287.3634	-2.5028	7177.9640
B_{21}	360.7918	0.0185	-40.8076
B_{22}	-0.4866	$-3.1492 \cdot 10^{-5}$	0.0592
B_{30}	364902.3320	3.2748	3440.4979
B_{31}	-2468.0000	-0.0165	-20.9759
B_{32}	4.1226	$2.6874 \cdot 10^{-5}$	0.0329
B_{40}	282198.2559	5.9999	-10103.8684
B_{41}	-1660.4541	-0.0340	58.3863
B_{42}	2.6146	$5.5236 \cdot 10^{-5}$	-0.0868
σ	$3.64 \cdot 10^{5}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{2}$

Como se observa en la Tabla 5.2, el sistema no se ajusta satisfactoriamente al modelo de Redlich – Kister, por lo tanto se opta por realizar el ajuste polinómico, según las ecuaciones (5.1) y (5.2) mostradas anteriormente, como se observa en las siguientes tablas:

Tabla 5-3: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 - agua

n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3346	0.0956	0.1874	-0.1461	6.32·10-5
298.15	1.3335	0.0963	0.1733	-0.1351	6.32·10-5
308.15	1.3321	0.0956	0.1638	-0.1271	6.32·10-5
318.15	1.3306	0.0955	0.1571	-0.1221	6.32·10-5

Tabla 5-4: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - agua

ln *ρ*					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9088	0.6547	4.3833	-18.8651	1.21·10-4
298.15	6.9067	0.6397	4.4008	-18.8031	1.21·10-4
308.15	6.9037	0.6269	4.4434	-18.8453	9.05·10-5
318.15	6.8999	0.6184	4.4865	-18.9515	9.05·10-5

Tabla 5-5: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 – agua.

n_D					
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3338	0.1455	2.0000	0.0000	2.16·10-4
298.15	1.3328	0.1425	2.0000	0.0000	1.84·10-4
308.15	1.3314	0.1399	2.0000	0.0000	1.59·10-4
318.15	1.3299	0.1376	2.0000	0.0000	1.57·10-4

Tabla 5-6: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 – agua.

ρ					
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	0.9997	0.1124	0.1214	-0.1255	2.89·10-6
298.15	0.9996	0.1068	0.1100	-0.1144	2.86·10-6
308.15	0.9946	0.1030	0.0971	-0.1027	3.31·10-6
318.15	0.9915	0.1027	0.0779	-0.0880	5.20·10-6

Tabla 5-7: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 – agua.

ρ					
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3338	0.1455	2.0000	0.0000	2.16·10-4
298.15	1.3328	0.1425	2.0000	0.0000	1.84·10-4
308.15	1.3314	0.1399	2.0000	0.0000	1.59·10-4
318.15	1.3299	0.1376	2.0000	0.0000	1.57·10-4

Tabla 5-8: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 – agua.

			ρ		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	0.1250	0.0000	0.0000	0.0000	5.27·10-4
298.15	0.1177	0.0000	0.0000	0.0000	4.49·10-4
308.15	0.1115	0.0000	0.0000	0.0000	3.83·10-4
318.15	0.1069	0.0000	0.0000	0.0000	3.76·10-4

En las gráficas 5-1 a 5-7, se muestran las tendencias tanto de las propiedades físicas, como de las desviaciones de las propiedades. Respecto al índice de refracción y la densidad, como se observa en las Figura 5-1 y 5-3, estas dos propiedades[10] aumentan a medida que aumenta el % de Tween 20 de la mezcla. Es de destacar en la desviación del índice de refracción, que este llega a un máximo en un porcentaje del 60% en peso de Tween 20 (Fig 5-2), sin embargo, por el contrario en el volumen de exceso se alcanza este valor máximo al 40% de Tween 20 (Fig 5-4), se observa en ambas figuras una asimetría, que se debe a la gran diferencia de pesos moleculares de ambos componentes del sistema Tween 20 - agua.

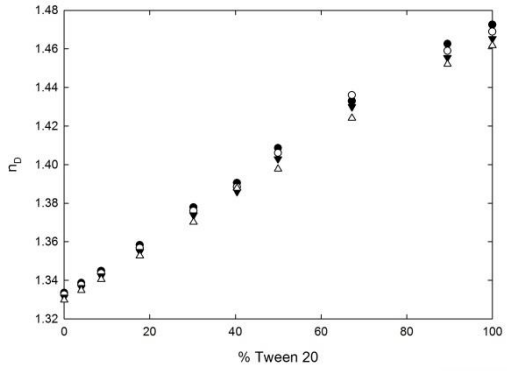


Figura 5-1: Índice de refracción para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15

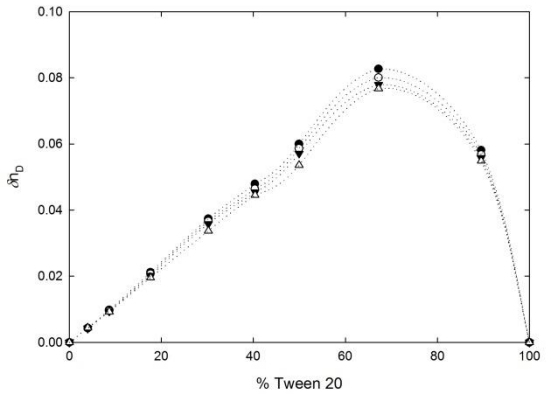


Figura 5-2: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

[10] Silverio, S.C., Wegrzyn, A., Lladosa, E., Rodriguez, O., Macedo. E.A., (2013), Effect of Aqueous Two-Phase System Constituents in Different Poly(ethylene glycol) – Salt Phase Diagrams, J. Chem. Eng. Data, 57,4, 4966-4995.

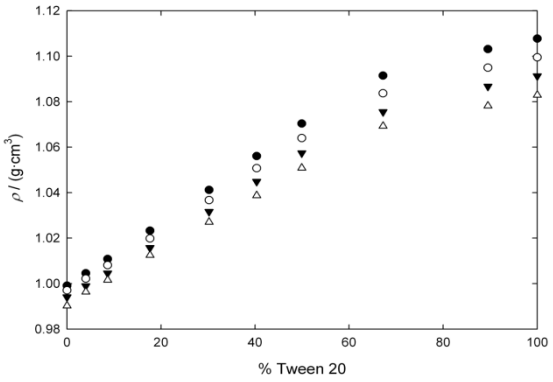


Figura 5-3: Densidad para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

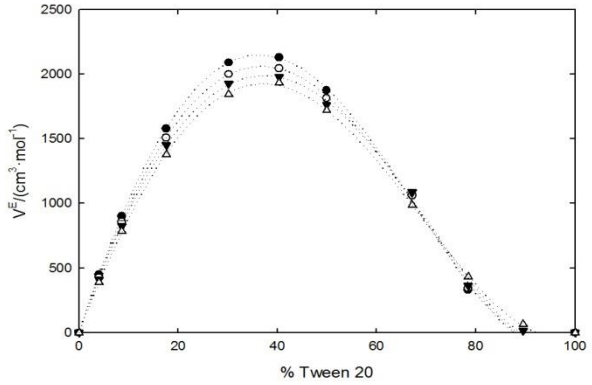


Figura 5-4: Volumen de exceso para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

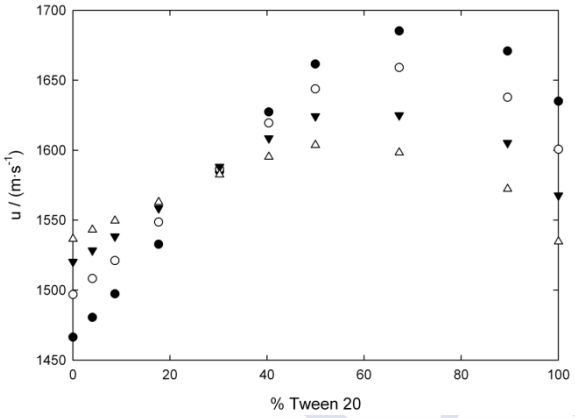


Figura 5-5: Velocidad del sonido para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

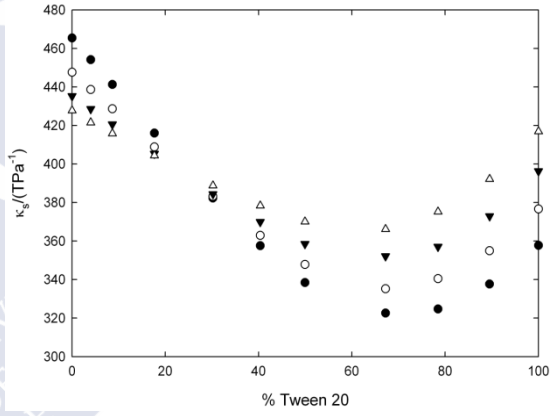


Figura 5-6: Compresibilidad isoentrópica para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

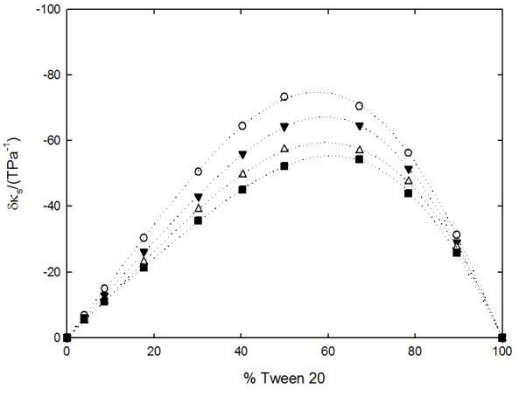


Figura 5-7: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario Tween 20 (1) – agua (2) a, T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ●288.15 K.

5.1.2 Sistema Triton X-102 – agua.

Se realiza la caracterización del sistema Triton X-102 – agua, que al igual que el anterior, es completamente miscible, se hacen las medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido y a partir de estas propiedades medidas experimentalmente, se calculan las propiedades derivadas, desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica. (Tablas A.33 –A.34 del anexo A)

En base a los datos de propiedad experimentales, se obtienen las propiedades derivadas. El sistema se intenta ajustar mediante la ecuación de Redlich-Kister, para proceder al ajuste de la desviación del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica. La diferencia de que este tipo de sistemas con respecto a los orgánico-orgánico y orgánico-acuosos, es que estos, no se ajustan con dicha ecuación, debido a la asimetría de las gráficas, ya que se forman emulsiones y se obtiene una concentración micelar critica. Se considera que esta asimetría tanto en este sistema como en el sistema binario Tween 20 – agua se debe a la diferencia de peso molecular entre ambos componentes.

Tabla 5-9: Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister para el sistema Tritón X-102 (1) - agua (2) y desviaciones cuadráticas medias (σ) obtenidas en el intervalo (288.15-318.15) K

	V^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	δn_D	$\delta\kappa_s$ ($T \cdot Pa^{-1}$)
B_{00}	15215.2252	0.3688	-3735.6875
B_{01}	-93.8412	$-5.8155 \cdot 10^{-4}$	20.5594
B_{02}	0.1510	$2.1453 \cdot 10^{-7}$	-0.0297
B_{10}	-918.0363	-0.2571	397.8977
B_{11}	-16.8023	$3.1767 \cdot 10^{-3}$	-4.2658
B_{12}	0.0491	$-5.8812 \cdot 10^{-6}$	$8.0863 \cdot 10^{-3}$
B_{20}	-48587.5761	0.1205	-1948.8002
B_{21}	313.8994	$-3.0370 \cdot 10^{-4}$	14.8667
B_{22}	-0.5136	$8.0861 \cdot 10^{-7}$	-0.0277
B_{30}	-11798.5763	0.8053	-1800.8550
B_{31}	87.6174	$-4.7756 \cdot 10^{-3}$	13.5331
B_{32}	-0.1585	$7.6308 \cdot 10^{-6}$	-0.0244
B_{40}	58269.4028	2.2181	4483.8220
B_{41}	-381.5336	-0.0140	-30.1754
B_{42}	0.6246	$2.2437 \cdot 10^{-5}$	0.0506
σ	$9.02 \cdot 10^{1}$	$8.99 \cdot 10^{-7}$	$4.85 \cdot 10^{-1}$

Como se expone anteriormente que no ajusta mediante el modelo de Redlich – Kister, se elige el ajuste polinómico para el índice de refracción y la densidad, según las ecuaciones (5.1) y (5.2) respectivamente.

Tabla 5-10: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tritón X-102 - agua

		n_D			
T (K)	A	B	C	D	σ
288.15	1.3343	0.1371	0.0800	-0.0601	8.00·10-7
298.15	1.3334	0.1342	0.0784	-0.0585	9.03·10-7
308.15	1.3321	0.1325	0.0746	-0.0555	1.00·10-6
318.15	1.3308	0.1309	0.0684	-0.0501	1.55·10-6

Tabla 5-11: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tritón X-102 - agua

		$ln\ \rho$			
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9078	0.0840	0.1109	-0.1210	$1.04\cdot10^{-6}$
298.15	6.9057	0.0786	0.1009	-0.1107	$9.16\cdot10^{-7}$
308.15	6.9026	0.0738	0.0933	-0.1025	$8.20\cdot10^{-7}$
318.15	6.8987	0.0703	0.0852	-0.0943	$7.10\cdot10^{-7}$

Tabla 5-12: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 – agua.

		n_D			
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3337	0.1613	2.0000	0.0000	$3.35\cdot10^{-5}$
298.15	1.3327	0.1583	2.0000	0.0000	$3.13\cdot10^{-5}$
308.15	1.3314	0.1556	2.0000	0.0000	$2.86\cdot10^{-5}$
318.15	1.3300	0.1528	2.0000	0.0000	$2.44\cdot10^{-5}$

Tabla 5-13: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 – agua.

		ρ			
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.0001	0.0810	0.1339	-0.1384	$6.45\cdot10^{-6}$
298.15	0.9980	0.0757	0.1215	-0.1264	$5.91\cdot10^{-6}$
308.15	0.9949	0.0711	0.1110	-0.1160	$5.35\cdot10^{-6}$
318.15	0.9910	0.0675	0.0985	-0.1038	$2.84\cdot10^{-6}$

Tabla 5-14: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 – agua.

		n_D			
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3337	0.1613	2.0000	0.0000	$3.35\cdot10^{-5}$
298.15	1.3327	0.1583	2.0000	0.0000	$3.13\cdot10^{-5}$
308.15	1.3314	0.1556	2.0000	0.0000	$2.86\cdot10^{-5}$
318.15	1.3300	0.1528	2.0000	0.0000	$2.44\cdot10^{-5}$

Tabla 5-15: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 – agua.

			P		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	0.0952	0.0000	0.0000	0.0000	$6.60 \cdot 10^{-4}$
298.15	0.0880	0.0000	0.0000	0.0000	$5.63 \cdot 10^{-4}$
308.15	0.0820	0.0000	0.0000	0.0000	$4.83 \cdot 10^{-4}$
318.15	0.0768	0.0000	0.0000	0.0000	$3.96 \cdot 10^{-4}$

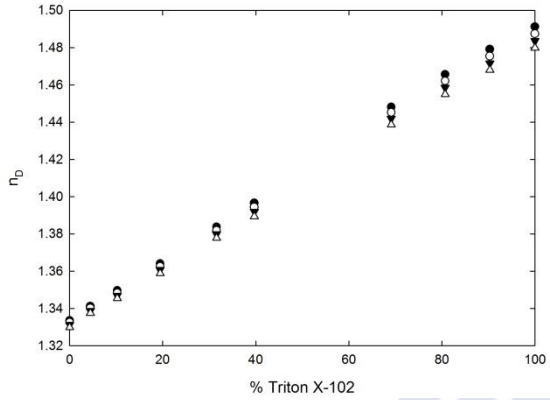


Figura 5-8: Índice de refracción para el sistema binario TritónX-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

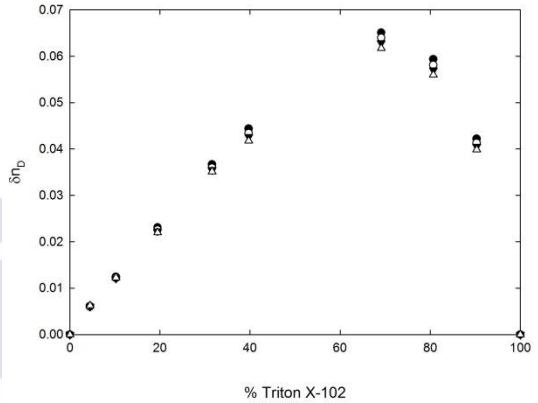


Figura 5-9: Variaciones de la desviación del índice de refracción para el sistema binario Tritón X-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

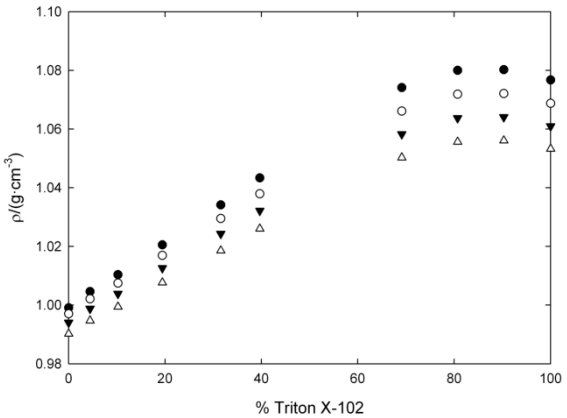


Figura 5-10: Densidad para el sistema binario Triton X-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

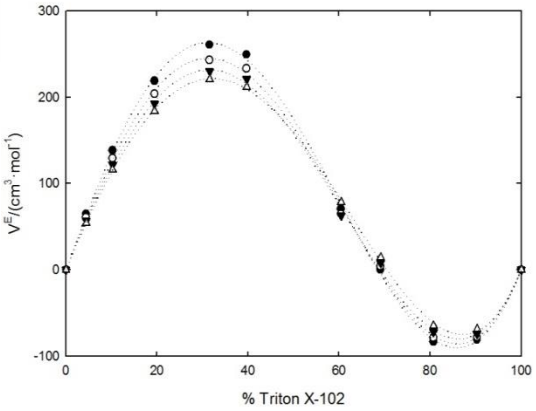


Figura 5-11: Volumen de exceso para el sistema binario Triton X-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

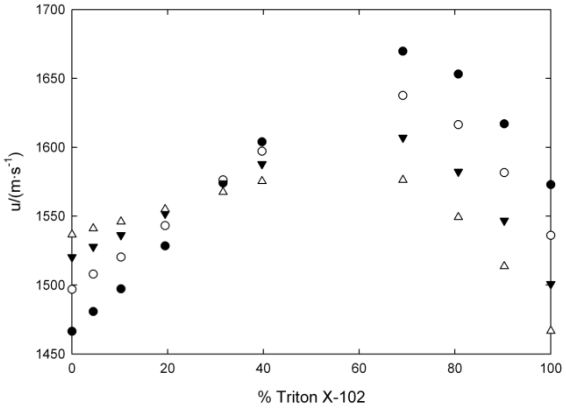


Figura 5-12: Velocidad del sonido para el sistema binario Tritón X-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

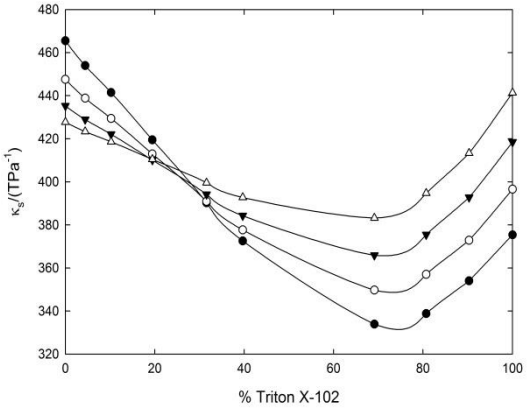


Figura 5-13: Compresibilidad isoentrópica para el sistema binario TritónX-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

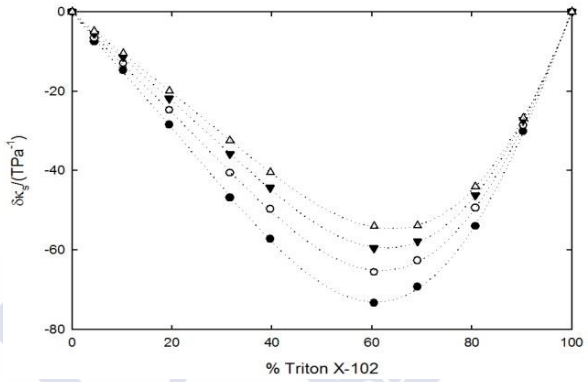


Figura 5-14: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema binario Tritón X-102 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K

En las figuras anteriores 5-8 a 5-14, se observa un rango de concentraciones, en el cual, no se realizan las medidas de propiedad, debido a que en el rango de concentraciones que oscila entre 40% al 60% de Triton X-102, hay una heterogeneidad que se debe a la proximidad a la concentración de agregación (cac).

5.1.3 Sistema Na_2SO_4 – agua.

Se procede a caracterizar sistemas sal – agua, en este caso, el sistema Na_2SO_4 – agua, que no es miscible en todo el rango de concentraciones, ya que se trata de una disolución de un sólido en un líquido, por lo tanto en el momento que la disolución se satura, finaliza el rango en el cual se pueden medir las propiedades físicas. Se toman medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido, en el rango de temperaturas de 288.15 a 318.15 K, con un intervalo de 10 K. En el caso de sistemas sal-agua no se pueden calcular las propiedades derivadas, debido a que no es posible

medir las propiedades físicas de la sal en estado puro, este es el motivo por el que, no se muestran el resto de las propiedades derivadas. Las propiedades físicas se muestran en las Tablas A.35 –A.36 del anexo A.

A partir de los datos de propiedad obtenidos experimentalmente, se realizan los ajustes mediante las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), para el índice de refracción y la densidad. Estos sistemas no se pueden ajustar mediante la ecuación de Redlich-Kister, porque al ser parcialmente miscibles, es imposible calcular las desviaciones del índice de refracción, volumen de exceso y desviación de la compresibilidad isoentrópica. Por lo tanto, los datos de ajuste que se muestran en las tablas son los obtenidos a partir de las ecuaciones anteriormente mencionadas.

Tabla 5-16: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Na_2SO_4 - agua

			ln ρ		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3332	0.2192	-1.2177	5.0044	$1.60 \cdot 10^{-6}$
298.15	1.3322	0.2130	-1.1967	4.9606	$1.57 \cdot 10^{-6}$
308.15	1.3309	0.2133	-1.2055	4.9328	$1.46 \cdot 10^{-6}$
318.15	1.3295	0.2157	-1.2072	4.8301	$1.02 \cdot 10^{-6}$

Tabla 5-17: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Na_2SO_4 – agua

			ln ρ		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9088	0.6547	4.3833	-18.8651	$2.33 \cdot 10^{-5}$
298.15	6.9067	0.6397	4.4008	-18.8031	$2.32 \cdot 10^{-5}$
308.15	6.9037	0.6269	4.4434	-18.8453	$2.29 \cdot 10^{-5}$
318.15	6.8999	0.6184	4.4865	-18.9515	$2.33 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5-18: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Na_2SO_4– agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3320	1.0000	0.1817	0.0000	$6.56 \cdot 10^{-5}$
298.15	1.3310	1.0000	0.1780	0.0000	$6.63 \cdot 10^{-5}$
308.15	1.3298	1.0000	0.1751	0.0000	$6.26 \cdot 10^{-5}$
318.15	1.3285	1.0000	0.1724	0.0000	$5.45 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5-19: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Na_2SO_4– agua.

			n_D		
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.0056	1.0000	0.8160	0.0000	$1.18\cdot10^{-3}$
298.15	1.0033	1.0000	0.8046	0.0000	$1.14\cdot10^{-3}$
308.15	1.0001	1.0000	0.7957	0.0000	$1.11\cdot10^{-3}$
318.15	0.9962	1.0000	0.7881	0.0000	$1.10\cdot10^{-3}$

Tabla 5-20: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Na_2SO_4– agua.

			ρ		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.3320	1.0000	0.1817	0.0000	$6.56\cdot10^{-5}$
298.15	1.3310	1.0000	0.1780	0.0000	$6.63\cdot10^{-5}$
308.15	1.3298	1.0000	0.1751	0.0000	$6.26\cdot10^{-5}$
318.15	1.3285	1.0000	0.1724	0.0000	$5.45\cdot10^{-5}$

Tabla 5-21: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Na_2SO_4- agua

			n_D		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	σ
288.15	1.0000	0.8584	0.0000	0.0000	$1.30\cdot10^{-3}$
298.15	1.0000	0.8453	0.0000	0.0000	$1.25\cdot10^{-3}$
308.15	1.0000	0.8352	0.0000	0.0000	$1.22\cdot10^{-3}$
318.15	1.0000	0.8271	0.0000	0.0000	$1.21\cdot10^{-3}$

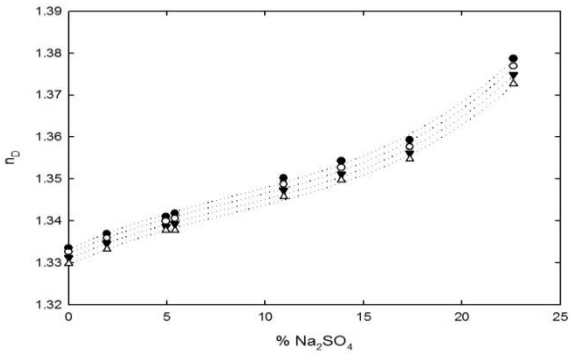


Figura 5-15: Índice de refracción para el sistema binario Na_2SO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15K.

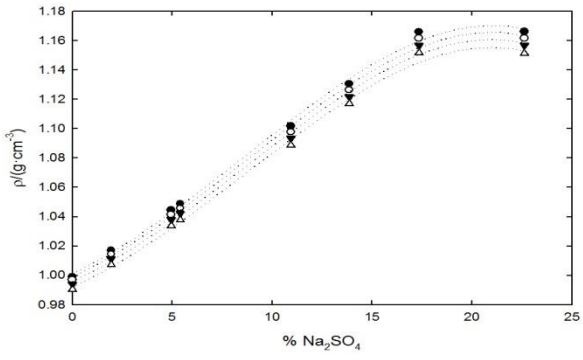


Figura 5-16: Densidad para el sistema binario Na_2SO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K,○ 298.15 K, ● 288.15K.

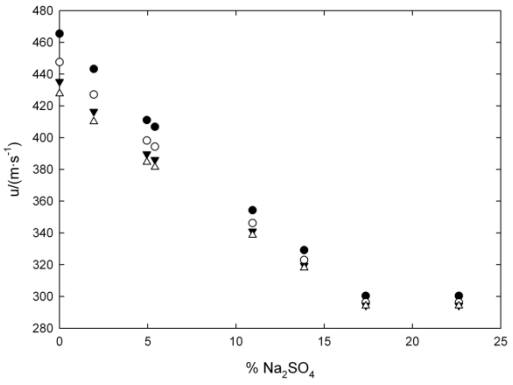


Figura 5-17: Velocidad del sonido para el sistema Na_2SO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15K.

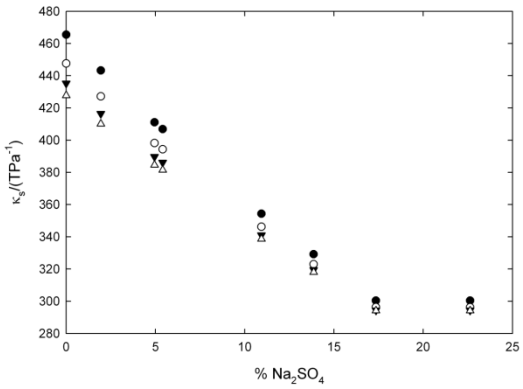


Figura 5-18: Compresibilidad isoentrópica para el sistema Na_2SO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15K.

5.1.4 Sistema $Na_2S_2O_3$ – agua.

Se realiza el estudio de las propiedades físicas del siguiente sistema $Na_2S_2O_3$ – agua, que al igual que el anterior no es miscible en todo el rango de concentraciones, por lo tanto en el momento que la disolución se satura, finaliza el intervalo en el cual se pueden medir las propiedades físicas. Se realizaron medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido en el rango de temperaturas de 288.15 a 318.15 K, con un intervalo de 10 K.

A partir de los datos de propiedad experimentales, todos estos sistemas sólido-agua hay que ajustarlos con ecuaciones polinómicas, tanto para el índice de refracción, como para la densidad, se han elegido las ecuaciones (5.1) y (5.2). Los parámetros de ajuste aparecen en las Tablas A.37 –A.38 del anexo A.

Tabla 5-22: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema $Na_2S_2O_3$ - agua

			n_D		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3336	0.1519	0.6293	-1.3107	$2.20 \cdot 10^{-6}$
298.15	1.3327	0.1472	0.6300	-1.2969	$2.17 \cdot 10^{-6}$
308.15	1.3313	0.1487	0.5989	-1.2169	$1.64 \cdot 10^{-6}$
318.15	1.3296	0.1717	0.3674	-0.6844	$7.70 \cdot 10^{-7}$

Tabla 5-23: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema $Na_2S_2O_3$ - agua

			ln ρ		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9058	0.8358	-0.1233	0.1355	$2.12\cdot10^{-6}$
298.15	6.9047	0.8202	-0.0948	0.1249	$2.16\cdot10^{-6}$
308.15	6.9017	0.8075	-0.0598	0.0897	$2.06\cdot10^{-6}$
318.15	6.8978	0.799	-0.0419	0.0779	$2.02\cdot10^{-6}$

Tabla 5-24: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema $Na_2S_2O_3$– agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3324	1.0000	0.0024	0.0000	$1.40\cdot10^{-5}$
298.15	1.3313	1.0000	0.2237	0.0000	$1.38\cdot10^{-5}$
308.15	1.3299	1.0000	0.2231	0.0000	$1.16\cdot10^{-5}$
318.15	1.3284	1.0000	0.2235	0.0000	$5.54\cdot10^{-6}$

Tabla 5-25: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema $Na_2S_2O_3$– agua.

			ρ		
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.1729	1.0000	-0.0024	0.0000	$1.00\cdot10^{-1}$
298.15	1.1684	1.0000	-0.0024	0.0000	$9.77\cdot10^{-2}$
308.15	1.1634	1.0000	-0.0024	0.0000	$9.58\cdot10^{-2}$
318.15	1.1581	1.0000	-0.0024	0.0000	$9.42\cdot10^{-2}$

Tabla 5-26: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema $Na_2S_2O_3$– agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3324	1.0000	0.0024	0.0000	$1.40\cdot10^{-5}$
298.15	1.3313	1.0000	0.2237	0.0000	$1.38\cdot10^{-5}$
308.15	1.3299	1.0000	0.2231	0.0000	$1.16\cdot10^{-5}$
318.15	1.3284	1.0000	0.2235	0.0000	$5.54\cdot10^{-6}$

Tabla 5-27: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema $Na_2S_2O_3$- agua

			ρ		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0000	0.9116	0.0000	0.0000	$1.54\cdot10^{-4}$
298.15	1.0000	0.8990	0.0000	0.0000	$1.73\cdot10^{-4}$
308.15	1.0000	0.8990	0.0000	0.0000	$1.81\cdot10^{-4}$
318.15	1.0000	0.8812	0.0000	0.0000	$1.96\cdot10^{-4}$

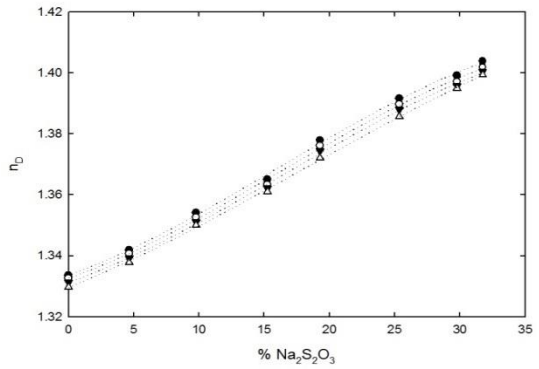


Figura 5-19: Índice de refracción para el sistema binario $Na_2S_2O_3$ (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

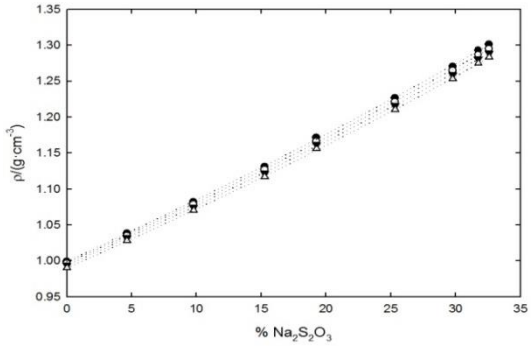


Figura 5-20: Densidad para el sistema binario $Na_2S_2O_3$ (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

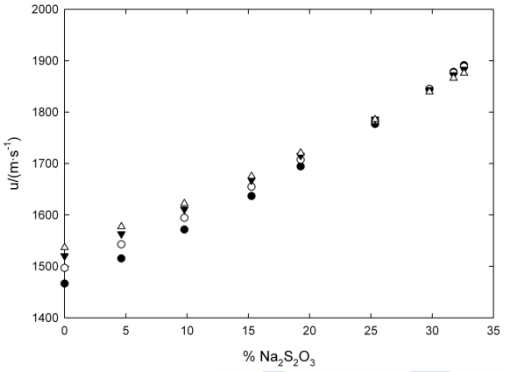


Figura 5-21: Velocidad del sonido para el sistema binario Na2S2O3 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

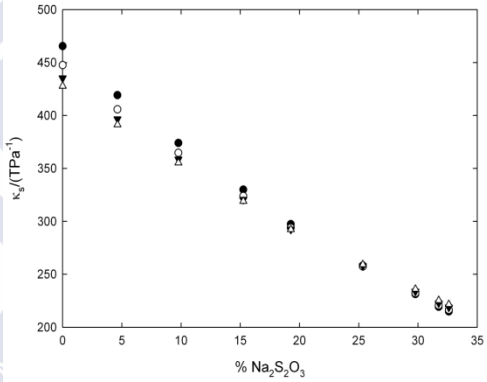


Figura 5-22: Variaciones de la compresibilidad isoentrópica para el sistema Na2S2O3 (1) – agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

5.1.5 Sistema K_2HPO_4 – agua.

De forma análoga a los sistemas sal – agua anteriormente expuestos, se estudian las propiedades físicas del sistema binario K_2HPO_4 – agua, en el intervalo de concentraciones, en el cual el sistema es miscible, para lo cual, como máximo se puede llegar al punto de saturación, a partir del cual se produce la precipitación de la sal y no se pueden medir las propiedades. Por lo tanto, se miden determinan el índice de refracción, la densidad y la velocidad del sonido y los datos obtenidos experimentalmente se pueden observar en las Tablas A.39 –A.40 del anexo A.

El ajuste de las propiedades del sistema índice de refracción y densidad se hace mediante las ecuaciones (5.1) y (5.2), obteniéndose los parámetros que aparecen en las Tablas 5-28 y 5-29.

Tabla 5-28: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema K_2HPO_4 - agua

			n_D		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3331	0.1308	0.1287	-0.1308	$3.30\cdot10^{-6}$
298.15	1.3321	0.1271	0.1342	-0.1319	$3.70\cdot10^{-6}$
308.15	1.3308	0.1260	0.1335	-0.1278	$3.87\cdot10^{-6}$
318.15	1.3292	0.1315	0.1121	-0.1065	$3.85\cdot10^{-6}$

Tabla 5-29: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema K_2HPO_4 - agua

			$ln\ \rho$		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9418	-0.7279	9.7551	-14.2844	$9.17\cdot10^{-3}$
298.15	6.9396	-0.7384	9.7692	-14.2813	$9.14\cdot10^{-3}$
308.15	6.9366	-0.7470	9.7903	-14.2945	$9.14\cdot10^{-3}$
318.15	6.9328	-0.7548	9.8210	-14.3259	$9.16\cdot10^{-3}$

Tabla 5-30: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema K_2HPO_4 - agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3316	1.0000	0.1640	0.0000	$9.33\cdot10^{-6}$
298.15	1.3305	1.0000	0.1631	0.0000	$1.04\cdot10^{-5}$
308.15	1.3291	1.0000	0.1629	0.0000	$1.09\cdot10^{-5}$
318.15	1.3278	1.0000	0.1627	0.0000	$1.08\cdot10^{-5}$

Tabla 5-31: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema K_2HPO_4 - agua.

			ρ		
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.0584	1.0000	0.5545	0.0000	$1.74\cdot10^{-1}$
298.15	1.0554	1.0000	0.5509	0.0000	$1.72\cdot10^{-1}$
308.15	1.0516	1.0000	0.5482	0.0000	$1.71\cdot10^{-1}$
318.15	1.0473	1.0000	0.5462	0.0000	$1.69\cdot10^{-1}$

Tabla 5-32: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema K_2HPO_4 - agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3316	1.0000	0.1640	0.0000	$9.33\cdot10^{-6}$
298.15	1.3305	1.0000	0.1631	0.0000	$1.04\cdot10^{-5}$
308.15	1.3291	1.0000	0.1629	0.0000	$1.09\cdot10^{-5}$
318.15	1.3278	1.0000	0.1627	0.0000	$1.08\cdot10^{-5}$

Tabla 5-33: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema K_2HPO_4 - agua

			ρ		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0000	0.6962	0.0000	0.0000	$1.84 \cdot 10^{-1}$
298.15	1.0000	0.6903	0.0000	0.0000	$1.82 \cdot 10^{-1}$
308.15	1.0000	0.6858	0.0000	0.0000	$1.80 \cdot 10^{-1}$
318.15	1.0000	0.6825	0.0000	0.0000	$1.78 \cdot 10^{-1}$

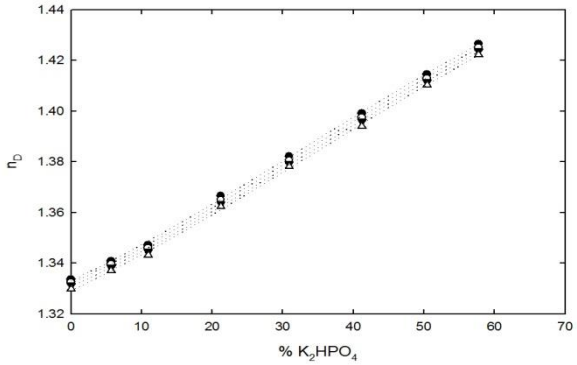


Figura 5-23: Índice de refracción para el sistema binario K_2HPO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

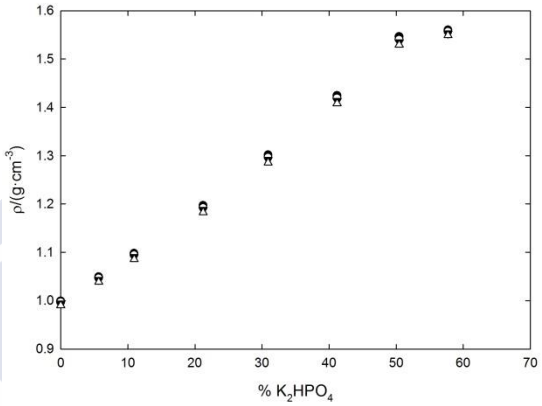


Figura 5-24: Densidad para el sistema binario K_2HPO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

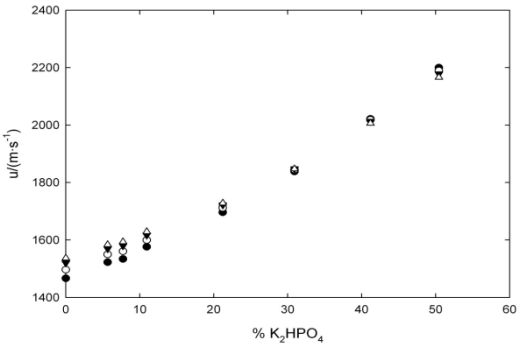


Figura 5-25: Velocidad del sonido para el sistema binario K_2HPO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

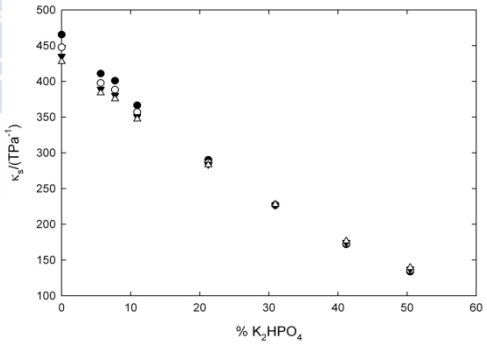


Figura 5-26: Compresibilidad isoentrópica para el sistema binario K_2HPO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

5.1.6 Sistema K_3PO_4 – agua.

Se estudia el sistema K_3PO_4 – agua, que es parcialmente miscible, ya que al disolver una sal en agua, se mide las propiedades físicas en el rango de solubilidad de la sal, por lo tanto en el momento que la disolución se satura, finaliza el rango en el cual se

pueden medir las propiedades físicas. Se hacen medidas de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. Al no ser completamente miscible uno de los componentes, no se pueden calcular las propiedades derivadas. En las Tablas A.41 – A.42 del anexo A se exponen los valores experimentales de las propiedades físicas medidas.

En función de los datos de propiedad experimentales de índice de refracción y densidad, se hacen los ajustes mediante las ecuaciones (5.1) y (5.2), y se obtienen los parámetros que se muestra en las Tablas 5-14 y 5-15.

Tabla 5-34: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema K_3PO_4 - agua

			n_D		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.1927	-0.1185	0.2979	$7.27\cdot10^{-9}$
298.15	1.3326	0.1872	-0.1014	0.2745	$1.13\cdot10^{-8}$
308.15	1.3313	0.1812	-0.0517	0.1685	$1.13\cdot10^{-8}$
318.15	1.3297	0.1597	0.1522	-0.2390	$3.68\cdot10^{-8}$

Tabla 5-35: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema K_3PO_4 – agua

			$ln\ \rho$		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9068	0.9385	-0.1021	0.2789	$3.30\cdot10^{-6}$
298.15	6.9047	0.9241	-0.0711	0.2611	$3.70\cdot10^{-6}$
308.15	6.9017	0.9132	-0.0413	0.2364	$3.87\cdot10^{-6}$
318.15	6.8979	0.9060	-0.0189	0.2197	$3.85\cdot10^{-6}$

Tabla 5-36: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema K_3PO_4– agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	*σ*
288.15	1.3334	1.0000	0.1849	0.0000	$8.66\cdot10^{-7}$
298.15	1.3324	1.0000	0.1827	0.0000	$1.03\cdot10^{-6}$
308.15	1.3310	1.0000	0.1820	0.0000	$7.46\cdot10^{-7}$
318.15	1.3290	1.0000	0.1854	0.0000	$1.15\cdot10^{-6}$

Tabla 5-37: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema K_3PO_4– agua.

			ρ		
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	0.9919	1.0000	1.0982	0.0000	$1.95\cdot10^{-4}$
298.15	0.9896	1.0000	1.0878	0.0000	$2.09\cdot10^{-4}$
308.15	0.9864	1.0000	1.0798	0.0000	$2.19\cdot10^{-4}$
318.15	0.9824	1.0000	1.0737	0.0000	$2.28\cdot10^{-4}$

Tabla 5-38: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema K_3PO_4– agua.

			n_D		
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.3334	1.0000	0.1849	0.0000	$8.66\cdot10^{-7}$
298.15	1.3324	1.0000	0.1827	0.0000	$1.03\cdot10^{-6}$
308.15	1.3310	1.0000	0.1820	0.0000	$7.46\cdot10^{-7}$
318.15	1.3290	1.0000	0.1854	0.0000	$1.15\cdot10^{-6}$

Tabla 5-39: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema K_3PO_4- agua

			ρ		
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	σ
288.15	1.0000	1.0704	0.0000	0.0000	$3.05\cdot10^{-4}$
298.15	1.0000	1.0590	0.0000	0.0000	$3.27\cdot10^{-4}$
308.15	1.0000	1.0502	0.0000	0.0000	$3.44\cdot10^{-4}$
318.15	1.0000	1.0434	0.0000	0.0000	$3.58\cdot10^{-4}$

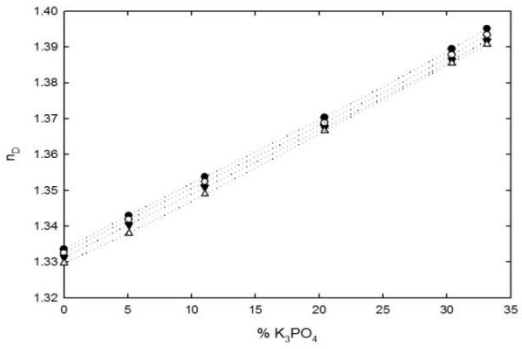


Figura 5-27: Índice de refracción para el sistema binario K_3PO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

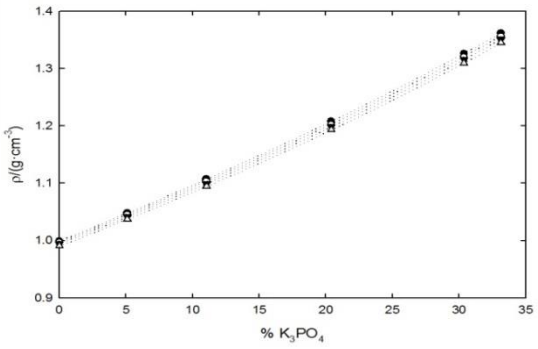


Figura 5-28: Densidad para el sistema binario K_3PO_4(1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

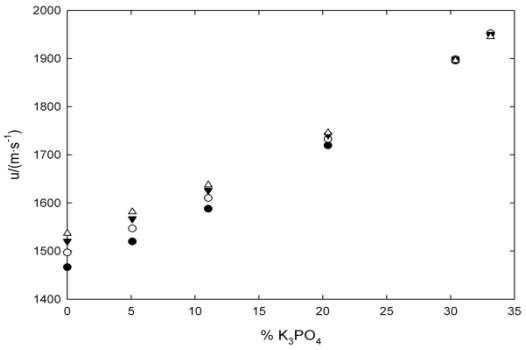


Figura 5-29: Velocidad del sonido para el sistema binario K_3PO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

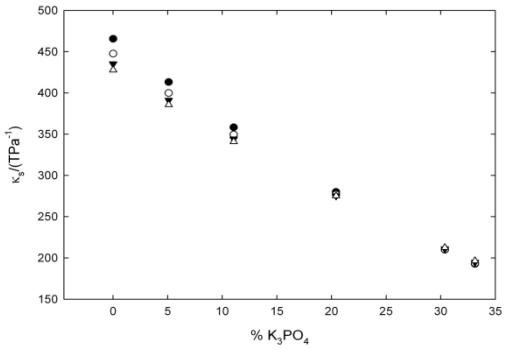


Figura 5-30: Compresibilidad isoentrópica para el sistema binario K_3PO_4 (1) - agua (2) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

5.2 Sistemas ternarios.

A partir de los reactivos mencionados al principio de este capítulo, se realiza el estudio de los siguientes sistemas:

- ✓ Tween 20 - Na_2SO_4 - agua
- ✓ Tween 20 - $Na_2S_2O_3$ - agua
- ✓ Tween 20 - K_2HPO_4 - agua
- ✓ Tween 20 - K_3PO_4 - agua
- ✓ Tritón X-102 - Na_2SO_4 - agua
- ✓ Tritón X-102 - $Na_2S_2O_3$ - agua
- ✓ Tritón X-102 - K_2HPO_4 - agua
- ✓ Tritón X-102 - K_3PO_4 - agua

Se trata de sistemas de dos fases acuosas (TPAs), que se forman al mezclar un polímero y una sal en un determinado rango de concentraciones, debido a que llegado un punto se forman dos fases. Los compuestos que tengan menor peso molecular, en este caso las sales y el agua se distribuyen entre las dos fases. Por tanto se procede al estudio de las propiedades físicas en la parte homogénea, se determina la curva binodal y en la parte heterogénea se realizan experimentalmente las rectas de reparto. Para realizar el ajuste de los datos experimentales de la curva binodal, se utiliza la ecuación de Merchuck[11]

$$Y = A \cdot \exp(B \cdot x^{0.5} - C \cdot x^3) \qquad (5.9)^7$$

[11] Merchuck, J.C., (1998), Aqueous two-phase systems for proteine separation Studies on phase inversion, J. Chromat. B , 711, 285-293.

Para el cálculo de las rectas de reparto[12], en función de los datos obtenidos experimentalmente, para lo cual se realiza la separación de fases, se procede al peso de dichas fases y el peso total de la mezcla, el cálculo se realiza mediante la siguiente ecuación:

Las rectas de reparto para diferentes composiciones se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$Y_T = \left(\frac{Y_F}{R}\right) - \left(\frac{1-R}{R}\right) \cdot Y_B \quad (5.10)$$

$$X_T = \left(\frac{X_F}{R}\right) - \left(\frac{1-R}{R}\right) \cdot X_B \quad (5.11)$$

donde F es , B es la fase inferior y T es la fase superior, X es la concentración del polímero e Y es la concentración de la sal, y R es la relación que hay entre la fase superior y el peso total de la mezcla.

$$R = \frac{peso\ de\ la\ fase\ superior}{peso\ total\ de\ la\ mezcla} \quad (5.12)$$

Las rectas de reparto se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$TLL = [(Y_T - Y_B)^2 + (X_T - X_B)^2]^{1/2} \quad (5.13)$$

[12] Ferreira, L.A., Teixeira, J.A., (2011), Salt Effect on the Aqueous Two-Phase System PEG 8000-Sodium Sulfate, J. Chem. Eng. Data.,56, 133-137.

Tabla 5-40: Parámetros de Merchuck según la ecuación (5.3) para los sistemas ternarios Tween 20 – sal – agua

Sal	A	A^{biblio}	B	B^{biblio}	C	C^{biblio}	σ
Na_2SO_4 [13]	62.3474	61.73	-0.2537	-0.213	$2.67\cdot10^{-3}$	$2.53\cdot10^{-3}$	1.20
$Na_2S_2O_3$ [13]	80.6720	77.56	-0.2279	-0.210	$8.92\cdot10^{-3}$	$8.25\cdot10^{-3}$	1.61
K_2HPO_4 [14]	54.5147	60.5614	-0.0980	-0.1581	$2.36\cdot10^{-3}$	$-3.17\cdot10^{-3}$	1.13
K_3PO_4 [14]	78.3657	79.6943	-0.2977	-0.3151	$1.53\cdot10^{-3}$	$-2.16\cdot10^{-3}$	1.13

Nota: el número que aparece entre paréntesis indica la referencia bibliográfica.

En los sistemas ternarios Triton X-102 – sal – agua, los parámetros de Merchuck, no se han calculado en base a determinación experimental, han sido calculados, en base a los datos que aparecen en los artículos citados en la bibliografía. Debido a la buena concordancia del sistema anteriormente mencionado.

Tabla 5-41: Parámetros de Merchuck según la ecuación (5.3) para los sistemas ternarios Tritón X-102 – sal – agua

Sal	A	B	C	σ
Na_2SO_4 [13]	51.7753	-0.2410	$3.3224\cdot10^{-3}$	0.54
$Na_2S_2O_3$ [13]	68.0123	-0.2009	$1.1287\cdot10^{-3}$	0.46
K_2HPO_4 [15]	70.6538	-0.3014	$1.5408\cdot10^{-3}$	1.49
K_3PO_4 [15]	68.6007	-0.2829	$1.7779\cdot10^{-3}$	0.75

Nota: el número que aparece entre paréntesis indica la referencia bibliográfica.

5.2.1 Sistemas Tween 20 - sal – agua.

Los sistemas ternarios se caracterizaron a partir de Tween 20[16] - sal - agua, siendo la sal, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4.

[13] Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, Sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102, J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

[14] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Deive, F.J., Sanromán, M.A., Rodríguez, A., (2012), On the pahse behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactans in the presence of potassium inorganic salts, J. Chem. Thermodyn., 55, 151-158.

[15] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodríguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J., (2012), Triton X surfactans to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation, J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.

[16] Graca, M., Bongaerts, J.H.H., Stokes, J.R., Granick, S.,(2007), Friction and adsorption of aqueous polyoxyethylene (Tween) surfactants at hydrophobic surfaces, J. Colloid Interface Sci., 315, 2, 662-670.

Para ajustar estos sistemas ternarios se utilizan las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), se obtienen los parámetros que se muestran en las tablas correspondientes a cada sistema.

También se determina experimentalmente la curva binodal y las rectas de reparto en estos sistemas, que se muestran en las siguientes gráficas y en cada punto que se desarrolla el sistema se muestra la comparación con la bibliografía.

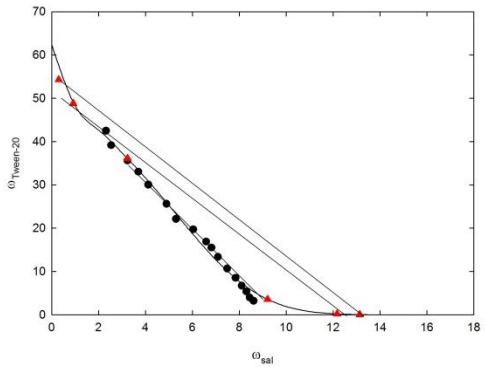


Figura 5-31: Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

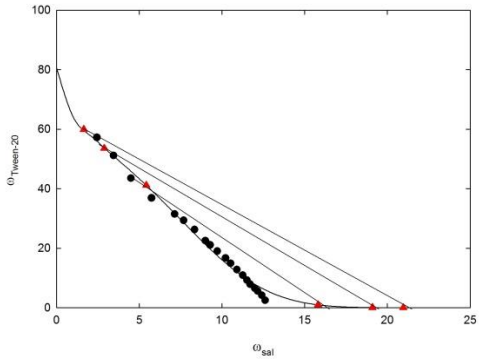


Figura 5-32: Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

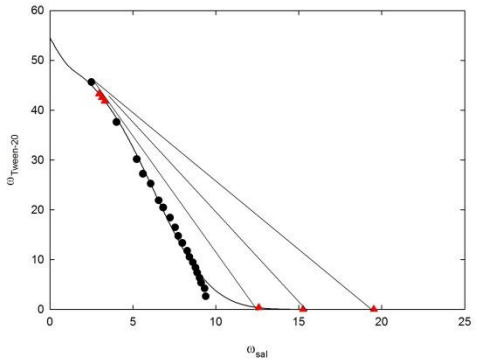


Figura 5-33 Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

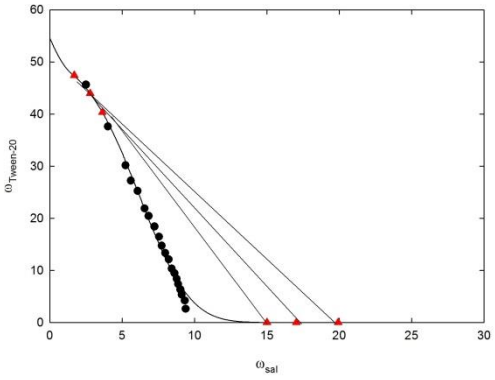


Figura 5-34: Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

5.2.1.1 Sistema Tween 20 – Na_2SO_4 – agua.

Se procede a la caracterización del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 – agua, que es parcialmente miscible. En la zona homogénea se estudian las propiedades físicas, para lo cual es necesario delimitar la parte miscible de la inmiscible. Se determinan

experimentalmente la curva binodal y se compara con la bibliografia[17] y las rectas de reparto a 298.15 K, los puntos de la primera se muestran en la Tabla B-2 del anexo B, y los datos de las rectas de reparto aparecen en la Tabla C-1 del anexo C.

Posteriormente se realizan las medidas de las propiedades físicas de la parte miscible que se muestran en las Tablas A.43 –A.44 del anexo A. En base a estos datos experimentales, se realiza el ajuste mediante las ecuaciones (5.1) y (5.2) para el índice de refracción y la densidad, cuyos resultados se muestran en las Tablas 5.42 y 5.43 respectivamente.

Posteriormente se han realizado los ajustes de las ecuaciones (5.3),(5.5),(5.6) que se observan en las Tablas 5.44 -5.47, tanto para el índice de refracción como para la densidad, estas comprobaciones se basan en artículos que previamente han sido publicados[3-7]. Pero en estos sistemas ternarios, tanto del Tween 20, como del Triton X-102 estos ajustes no son buenos.

Tabla 5-42: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medías (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 - agua

1.56 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3360	0.1399	0.0103	$-9.7128\cdot10^{-3}$	$1.74\cdot10^{-7}$
298.15	1.3351	0.1355	0.0149	-0.0135	$1.40\cdot10^{-7}$
308.15	1.3338	0.1308	0.0207	-0.0178	$7.20\cdot10^{-8}$
318.15	1.3325	0.1270	0.0216	-0.0165	$1.29\cdot10^{-7}$
4.98 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3414	0.1450	$2.9338\cdot10^{-3}$	-0.2762	$9.11\cdot10^{-8}$
298.15	1.3402	0.1407	0.0159	-0.3045	$8.61\cdot10^{-8}$
308.15	1.3388	0.1710	-0.2521	0.2260	$8.27\cdot10^{-8}$
318.15	1.3372	0.1673	-0.1980	0.0509	$5.55\cdot10^{-8}$
6.50 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3437	0.3159	-4.4155	25.2642	0.00
298.15	1.3425	0.3089	-4.3424	24.9352	0.00
308.15	1.3411	0.2998	-4.6424	28.8746	0.00
318.15	1.3397	0.2664	-3.6431	21.8710	0.00
8.58 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3465	0.2161	-3.9716	0.0000	0.00
298.15	1.3451	0.2075	-3.7616	0.0000	0.00
308.15	1.3436	0.1948	-3.4687	0.0000	0.00
318.15	1.3421	0.0961	-0.7903	0.0000	0.00

[17] Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, Sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102, J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

Tabla 5-43: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 – agua.

1.56 % Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9208	0.1388	0.0180	-0.0697	$3.79 \cdot 10^{-7}$
298.15	6.9184	0.1325	0.0140	-0.0645	$4.12 \cdot 10^{-7}$
308.15	6.9153	0.1260	0.0134	-0.0622	$3.65 \cdot 10^{-7}$
318.15	6.9114	0.1215	0.0070	-0.0544	$2.99 \cdot 10^{-7}$
4.98 % Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9528	0.0787	0.5513	-1.6097	$7.14 \cdot 10^{-8}$
298.15	6.9499	0.0586	0.6774	-1.8690	$7.24 \cdot 10^{-8}$
308.15	6.9464	0.0461	0.7291	-1.9581	$7.32 \cdot 10^{-8}$
318.15	6.9428	0.0250	0.8709	-2.2289	$6.01 \cdot 10^{-7}$
6.50 % Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9667	0.1828	-1.9162	12.8193	0.00
298.15	6.9637	0.1774	-1.9463	13.0100	0.00
308.15	6.9600	0.1708	-1.8816	12.4475	0.00
318.15	6.9557	0.1839	-2.3369	15.3942	0.00
8.58 % Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9837	-0.9051	113.0273	-2414.0243	0.00
298.15	6.9804	-0.8523	107.1340	-2290.9221	0.00
308.15	6.9767	-0.8497	105.5353	-2252.8553	0.00
318.15	6.9719	-0.8537	105.8020	-2247.3557	0.00

Tabla 5-44: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 – agua

1.56 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	1.3360	0.1399	0.0103	$-9.7128\cdot10^{-3}$	$1.74\cdot10^{-7}$
298.15	1.3351	0.1355	0.0149	-0.0135	$1.40\cdot10^{-7}$
308.15	1.3338	0.1308	0.0207	-0.0178	$7.20\cdot10^{-8}$
318.15	1.3325	0.1270	0.0216	-0.0165	$1.29\cdot10^{-7}$
4.98 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3414	0.1450	$2.9338\cdot10^{-3}$	-0.2762	$9.11\cdot10^{-8}$
298.15	1.3402	0.1407	0.0159	-0.3045	$8.61\cdot10^{-8}$
308.15	1.3388	0.1710	-0.2521	0.2260	$8.27\cdot10^{-8}$
318.15	1.3372	0.1673	-0.1980	0.0509	$5.55\cdot10^{-8}$
6.50 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3437	0.3159	-4.4155	25.2642	0.00
298.15	1.3425	0.3089	-4.3424	24.9352	0.00
308.15	1.3411	0.2998	-4.6424	28.8746	0.00
318.15	1.3397	0.2664	-3.6431	21.8710	0.00
8.58 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3465	0.2161	-3.9716	0.0000	0.00
298.15	1.3451	0.2075	-3.7616	0.0000	0.00
308.15	1.3436	0.1948	-3.4687	0.0000	0.00
318.15	1.3421	0.0961	-0.7903	0.0000	0.00

Tabla 5-45: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 – agua

1.56 % Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	1.0075	0.2184	-0.2199	0.1198	$1.19\cdot10^{-4}$
298.15	1.0053	0.2094	-0.2180	0.1201	$1.13\cdot10^{-4}$
308.15	1.0021	0.2022	-0.2180	0.1217	$1.10\cdot10^{-4}$
318.15	0.9983	0.1965	-0.2229	0.1283	$1.09\cdot10^{-4}$
4.98 % Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	1.0001	0.0810	0.1339	-0.1384	$6.45\cdot10^{-6}$
298.15	0.9980	0.0757	0.1215	-0.1264	$5.91\cdot10^{-6}$
308.15	0.9949	0.0711	0.1110	-0.1160	$5.35\cdot10^{-6}$
318.15	0.9910	0.0675	0.0985	-0.1038	$2.84\cdot10^{-6}$
6.50 % Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	1.0001	0.0810	0.1339	-0.1384	$6.45\cdot10^{-6}$
298.15	0.9980	0.0757	0.1215	-0.1264	$5.91\cdot10^{-6}$
308.15	0.9949	0.0711	0.1110	-0.1160	$5.35\cdot10^{-6}$
318.15	0.9910	0.0675	0.0985	-0.1038	$2.84\cdot10^{-6}$
8.58 % Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	1.0001	0.0810	0.1339	-0.1384	$6.45\cdot10^{-6}$
298.15	0.9980	0.0757	0.1215	-0.1264	$5.91\cdot10^{-6}$
308.15	0.9949	0.0711	0.1110	-0.1160	$5.35\cdot10^{-6}$
318.15	0.9910	0.0675	0.0985	-0.1038	$2.84\cdot10^{-6}$

Tabla 5-46: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 – agua.

1.56 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.3360	0.1399	0.0103	$-9.7128\cdot10^{-3}$	$1.74\cdot10^{-7}$
298.15	1.3351	0.1355	0.0149	-0.0135	$1.40\cdot10^{-7}$
308.15	1.3338	0.1308	0.0207	-0.0178	$7.20\cdot10^{-8}$
318.15	1.3325	0.1270	0.0216	-0.0165	$1.29\cdot10^{-7}$
4.98 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.3414	0.1450	$2.9338\cdot10^{-3}$	-0.2762	$9.11\cdot10^{-8}$
298.15	1.3402	0.1407	0.0159	-0.3045	$8.61\cdot10^{-8}$
308.15	1.3388	0.1710	-0.2521	0.2260	$8.27\cdot10^{-8}$
318.15	1.3372	0.1673	-0.1980	0.0509	$5.55\cdot10^{-8}$
6.50 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.3437	0.3159	-4.4155	25.2642	0.00
298.15	1.3425	0.3089	-4.3424	24.9352	0.00
308.15	1.3411	0.2998	-4.6424	28.8746	0.00
318.15	1.3397	0.2664	-3.6431	21.8710	0.00
8.58 % Na_2SO_4 n_D					
T (K)	ρ_0	A_1	A_2	A_3	σ
288.15	1.3465	0.2161	-3.9716	0.0000	0.00
298.15	1.3451	0.2075	-3.7616	0.0000	0.00
308.15	1.3436	0.1948	-3.4687	0.0000	0.00
318.15	1.3421	0.0961	-0.7903	0.0000	0.00

Tabla 5-47: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - Na_2SO_4 – agua

1.56 % Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.1120	1.1319	0.0000	0.0000	$9.54 \cdot 10^{-5}$
298.15	0.1050	1.1065	0.0000	0.0000	$8.96 \cdot 10^{-5}$
308.15	0.0988	1.0878	0.0000	0.0000	$8.47 \cdot 10^{-5}$
318.15	0.0936	1.0770	0.0000	0.0000	$7.62 \cdot 10^{-5}$
4.98% Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.1110	0.9586	0.0000	0.0000	$1.91 \cdot 10^{-5}$
298.15	0.1048	0.9382	0.0000	0.0000	$1.92 \cdot 10^{-5}$
308.15	0.0991	0.9226	0.0000	0.0000	$1.93 \cdot 10^{-5}$
318.15	0.0958	0.9194	0.0000	0.0000	$1.95 \cdot 10^{-5}$
6.50% Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.1210	0.9519	0.0000	0.0000	$2.54 \cdot 10^{-7}$
298.15	0.1130	0.9333	0.0000	0.0000	$4.08 \cdot 10^{-7}$
308.15	0.1077	0.9209	0.0000	0.0000	$2.41 \cdot 10^{-7}$
318.15	0.1032	0.9115	0.0000	0.0000	$3.27 \cdot 10^{-7}$
8.58% Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.1477	0.9343	0.0000	0.0000	$7.58 \cdot 10^{-7}$
298.15	0.1406	0.9177	0.0000	0.0000	$7.06 \cdot 10^{-7}$
308.15	0.1341	0.9053	0.0000	0.0000	$6.52 \cdot 10^{-7}$
318.15	0.1483	0.8894	0.0000	0.0000	$4.23 \cdot 10^{-7}$

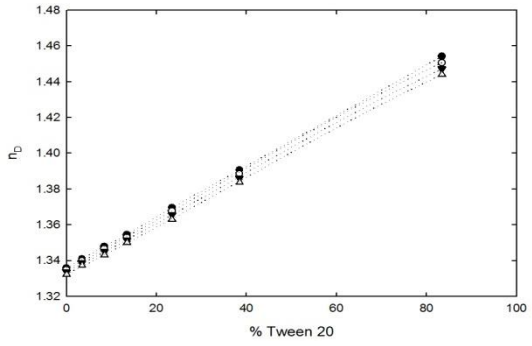


Figura 5-35: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

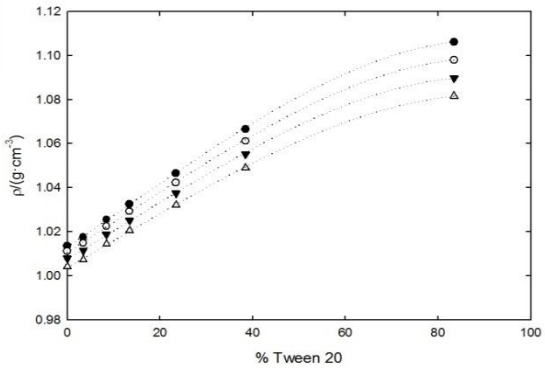


Figura 5-36: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.

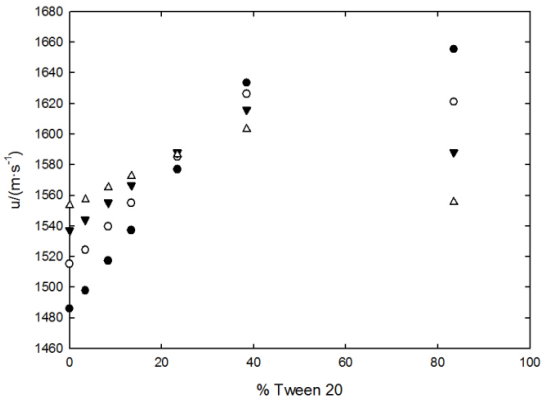


Figura 5-37: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.56 % Na_2SO_4.

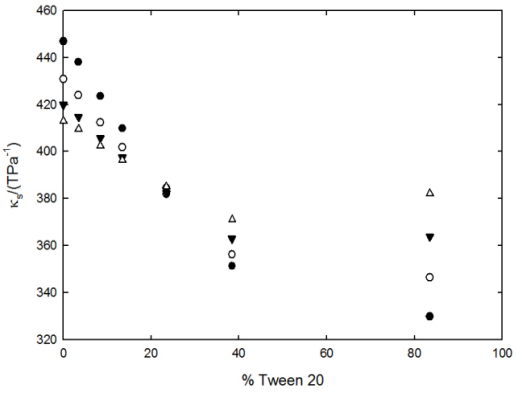


Figura 5-38: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.56 % Na_2SO_4.

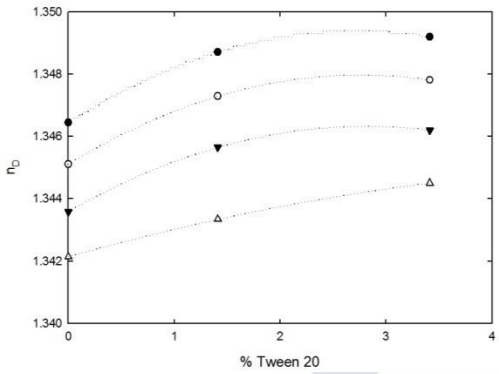


Figura 5-39: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 8.58 % Na_2SO_4.

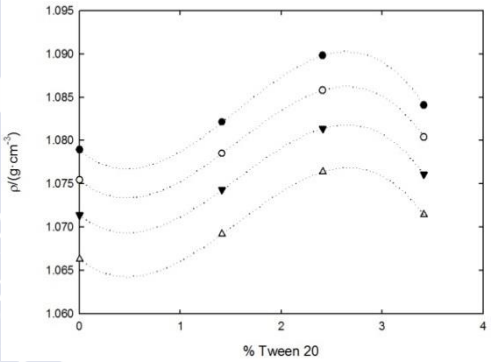


Figura 5-40: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 8.58 % Na_2SO_4.

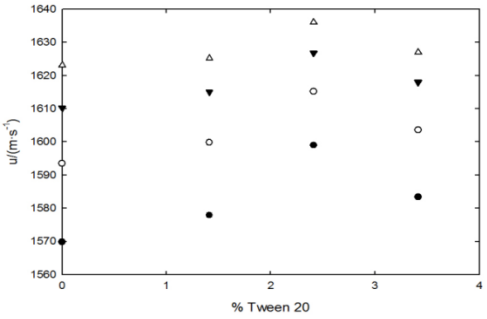


Figura 5-41: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 8.58 % Na_2SO_4.

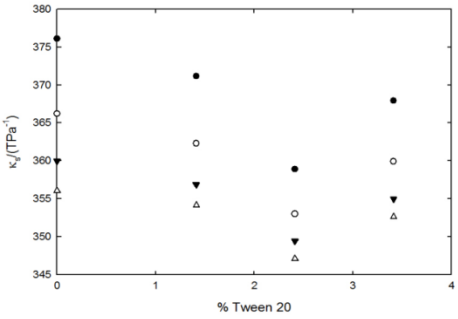


Figura 5-42: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 8.58 % Na_2SO_4.

Se procede a realizar una comparación de las propiedades físicas a diferentes concentraciones de sal, como se puede observar en las siguientes gráficas.

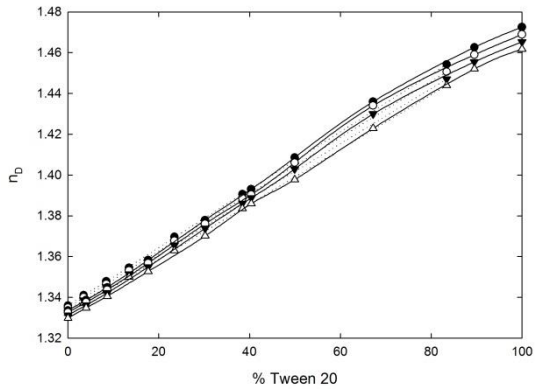


Figura 5-43: Comparación de isolíneas del índice de refracción la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K. (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 1.56% Na_2SO_4.

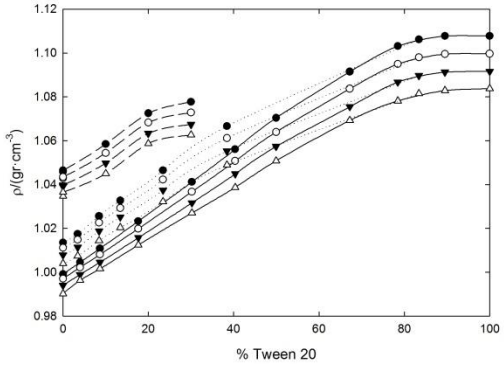


Figura 5-44: Comparación de isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 1.56% Na_2SO_4, (------) 4.98% Na_2SO_4.

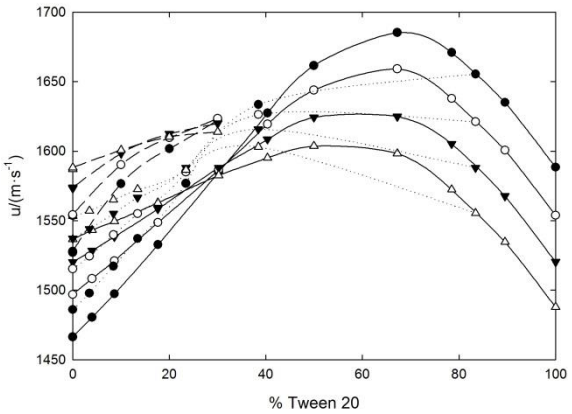


Figura 5-45: Comparación de isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 1.56% Na_2SO_4, (------) 4.98% Na_2SO_4

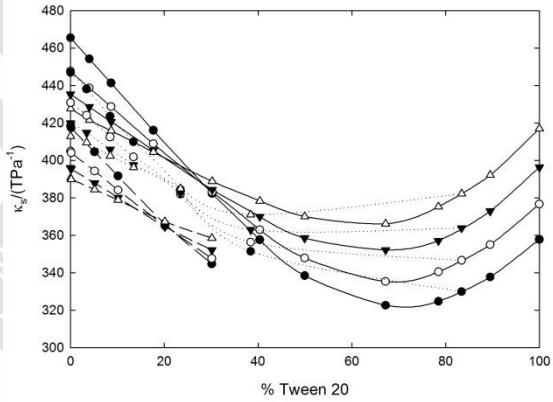


Figura 5-46: Comparación de isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 1.56% Na_2SO_4, (------) 4.98% Na_2SO_4

5.2.1.2 Sistema Tween 20 – $Na_2S_2O_3$ – agua.

Se caracteriza el sistema Tween 20 - $Na_2S_2O_3$ – agua, que es parcialmente miscible. Se procede al estudio de la zona homogénea que es donde se estudian las propiedades físicas. Por lo tanto es imprescindible delimitar la parte miscible de la inmiscible, que está separadas mediante la curva binodal, cuyos datos se han obtenido experimentalmente a la temperatura de 298.15 K, y cuyos puntos se muestran en la Tabla B-2 del anexo B. En la parte heterogénea del diagrama se investigan las rectas de reparto a la misma temperatura, estos datos se facilitan la Tabla C-2 del anexo C.

Se realiza una comparación bibliográfica[18] y se encuentra información sobre la curva binodal y las rectas de reparto de este sistema. En base a esta bibliografía, comparando con los datos obtenidos experimentalmente se observa que son buenos los resultados.

Se procede a la medida de las propiedades físicas de la parte miscible, índice de refracción, densidad y velocidad del sonido que se muestran en las Tablas A.45 –A.46 del anexo A.

En las tablas 5-48 y 5.49 se muestran los parámetros de las ecuaciones (5.1), (5.2) que se utilizan para ajustar el índice de refracción y la densidad. Análogamente al igual que en el sistema anterior se han realizado los ajustes con ecuaciones tomadas de la bibliografía(5.3),(5.5),(5.6), los parámetros se muestran en las Tablas E.1 – E.4 del Anexo E, tanto para el índice de refracción como para la densidad.

[18] Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102, J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

Tabla 5-48: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 - $Na_2S_2O_3$ - agua

1.93 % $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3360	0.1999	-0.3700	-0.5492	$2.48\cdot10^{-6}$
298.15	1.3351	0.1855	-0.3073	0.4671	$1.11\cdot10^{-6}$
308.15	1.3339	0.1762	-0.2763	0.4290	$1.99\cdot10^{-7}$
318.15	1.3326	0.1641	-0.2307	0.3573	$6.40\cdot10^{-8}$
4.86 % $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3438	0.1437	0.0764	-0.2536	$1.22\cdot10^{-8}$
298.15	1.3426	0.1425	0.0620	-0.2215	$1.06\cdot10^{-8}$
308.15	1.3412	0.1410	0.0295	-0.1285	$2.30\cdot10^{-8}$
318.15	1.3448	0.0164	0.7308	-1.2756	$2.06\cdot10^{-5}$
7.00 % $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3445	0.3340	-1.8714	4.8644	$3.39\cdot10^{-7}$
298.15	1.3433	0.3223	-1.7688	4.5711	$2.42\cdot10^{-7}$
308.15	1.3432	0.2805	-1.4780	3.9371	$4.06\cdot10^{-7}$
318.15	1.3411	0.3032	-1.6646	4.3478	$4.28\cdot10^{-8}$
9.88 % $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3543	-0.2459	11.7835	-78.9357	0.00
298.15	1.3529	-0.2281	11.2252	-75.4413	0.00
308.15	1.3514	0.1639	-0.7381	0.8348	0.00
318.15	1.3496	0.8949	-22.3373	146.9664	$2.47\cdot10^{-32}$
12.00 % $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3569	0.4065	-6.1500	0.0000	0.00
298.15	1.3555	0.3843	-5.6333	0.0000	$2.85\cdot10^{-32}$
308.15	1.3539	0.3618	-4.4833	0.0000	0.00
318.15	1.3519	0.3642	-4.5167	0.0000	0.00

Tabla 5-49: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - $Na_2S_2O_3$ - agua

1.93 % $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9230	0.1368	0.0127	-0.0296	$3.70\cdot10^{-8}$
298.15	6.9205	0.1303	0.0111	-0.0300	$3.76\cdot10^{-8}$
308.15	6.9173	0.1248	$7.9841\cdot10^{-3}$	-0.0252	$2.37\cdot10^{-8}$
318.15	6.9133	0.1206	$1.5419\cdot10^{-3}$	-0.0244	$3.37\cdot10^{-8}$
4.86 % $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9466	0.1172	0.2281	-0.5371	$5.08\cdot10^{-8}$
298.15	6.9437	0.1413	-0.2264	0.6394	$9.23\cdot10^{-8}$
308.15	6.9402	0.1081	0.1956	-0.4609	$4.92\cdot10^{-8}$
318.15	6.9361	0.0977	0.2400	-0.5533	$2.61\cdot10^{-8}$
7.00 % $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9642	0.1299	-0.0844	0.4367	$2.03\cdot10^{-7}$
298.15	6.9611	0.1263	-0.1137	0.5141	$2.32\cdot10^{-7}$
308.15	6.9574	0.1225	-0.1326	0.5654	$2.61\cdot10^{-7}$
318.15	6.9531	0.1210	-0.1798	0.7006	$2.62\cdot10^{-7}$
9.88 % $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9866	0.3230	-4.2802	22.1052	$7.89\cdot10^{-31}$
298.15	6.9832	0.3244	-4.5866	24.3252	0.00
308.15	6.9792	0.3258	-4.6957	24.7750	$3.94\cdot10^{-31}$
318.15	6.9749	0.3276	-4.9560	26.6890	0.00
12.00 % $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	7.0042	0.1165	0.1439	0.0000	0.00
298.15	7.0018	0.3607	-13.3386	0.0000	0.00
308.15	6.9970	0.1098	$-6.0104\cdot10^{-3}$	0.0000	$4.55\cdot10^{-31}$
318.15	6.9921	$9.958\cdot10^{-2}$	0.1476	0.0000	0.00

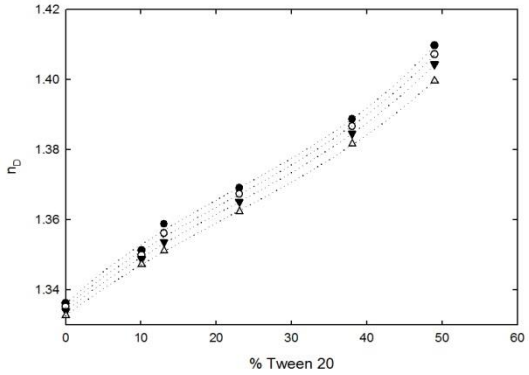


Figura 5-47: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.93% $Na_2S_2O_3$

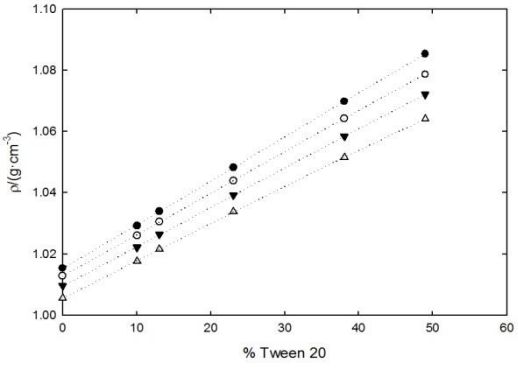


Figura 5-48: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.93% $Na_2S_2O_3$

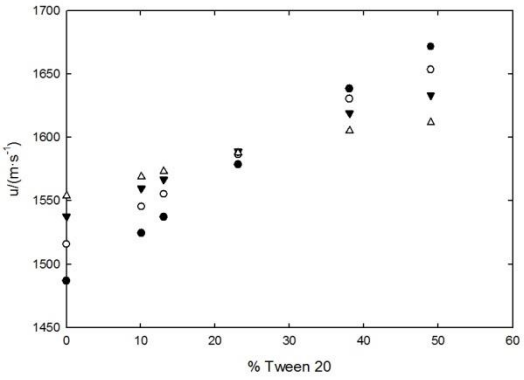


Figura 5-49: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.93% $Na_2S_2O_3$

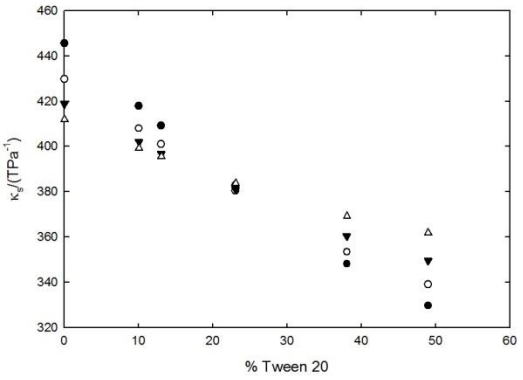


Figura 5-50: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.93% $Na_2S_2O_3$.

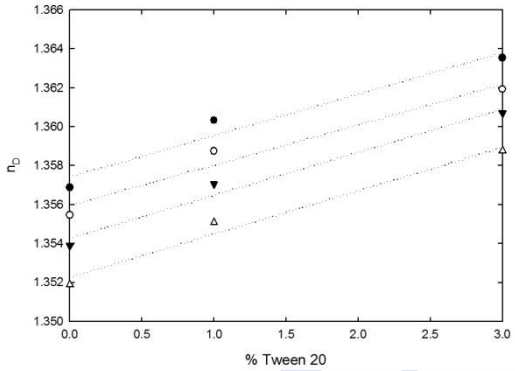


Figura 5-51: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) 12.00% $Na_2S_2O_3$

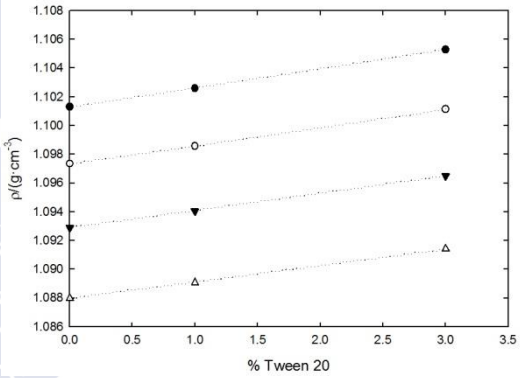


Figura 5-52: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) 12.00% $Na_2S_2O_3$

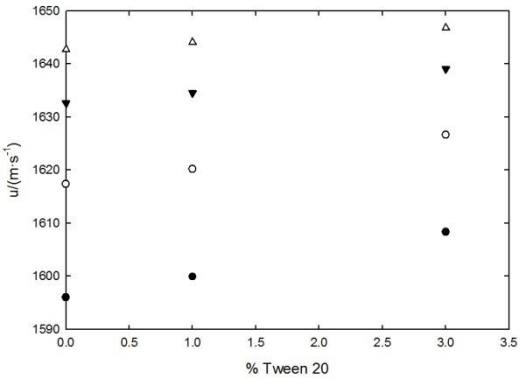


Figura 5-53: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.00% $Na_2S_2O_3$

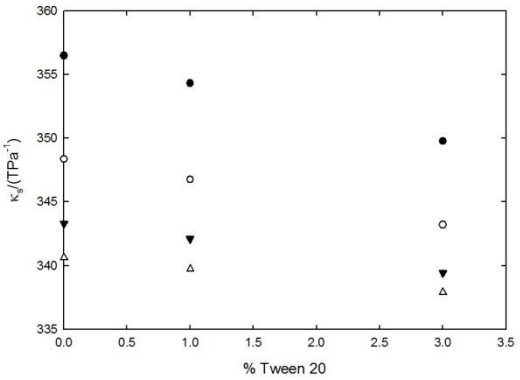


Figura 5-54: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.00% $Na_2S_2O_3$.

5.2.1.3 Sistema Tween 20 – K_2HPO_4 – agua.

Se realiza el estudio de caracterización del sistema Tween 20 – K_2HPO_4 – agua, que es parcialmente miscible. Por lo cual, es necesario determinar la zona homogénea que es en donde se estudian las propiedades físicas. Esta zona está delimitada por la curva binodal, cuyos puntos se muestran en la Tabla B-2 del anexo B, también se trabaja en la parte inmiscible, donde se procede a la determinación de las rectas de reparto, cuyos datos se encuentran en la Tabla C-3 del anexo C.

Se procede a la medida de las propiedades físicas de la parte miscible que se muestran en las Tablas A.47 –A.48 del anexo A.

Se realiza una comparación bibliográfica y se encuentra información sobre la curva binodal[19] y las rectas de reparto[19] de este sistema. En base a esta bibliografía, comparando con los datos obtenidos experimentalmente se observa que son buenos los resultados.

Según los datos de propiedad que se han medido experimentales, mediante las ecuaciones (5.1), (5.2) se calcula el ajuste del índice de refracción y de la densidad. En la Tablas 5-22 y 5-23 se muestran los parámetros de ajuste para ambas propiedades.

[19] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Deive, F.J., Sanromán, M.A., Rodríguez, A., (2012), On the phase behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactants in the presence of potassium inorganic salts, J. Chem. Thermodyn., 55, 151-158.

Tabla 5-50: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 - K_2HPO_4 - agua

1.57 % K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3353	0.1446	-0.0195	0.0406	$1.29\cdot10^{-7}$
298.15	1.3344	0.1389	$-5.8166\cdot10^{-3}$	0.0223	$1.23\cdot10^{-7}$
308.15	1.3332	0.1362	-0.0155	0.0501	$1.00\cdot10^{-7}$
318.15	1.3317	0.1400	-0.0390	0.0872	$5.81\cdot10^{-8}$
3.20 % K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3393	0.1287	0.0755	-0.1041	$1.93\cdot10^{-10}$
298.15	1.3382	0.1263	0.0589	-0.0448	$4.75\cdot10^{-10}$
308.15	1.3369	0.1237	0.0531	-0.0295	$4.25\cdot10^{-9}$
318.15	1.3355	0.1189	0.0772	-0.0477	$4.48\cdot10^{-8}$
5.19 % K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3417	0.1467	-0.2030	1.9984	$2.16\cdot10^{-7}$
298.15	1.3405	0.1462	-0.2283	2.0319	$2.49\cdot10^{-7}$
308.15	1.3393	0.1448	-0.3170	2.4778	$1.43\cdot10^{-7}$
318.15	1.3380	0.1086	0.4438	-1.1251	$2.98\cdot10^{-10}$
7.19 % K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3451	0.1285	0.0000	0.0000	$1.37\cdot10^{-8}$
298.15	1.3439	0.1254	0.0000	0.0000	$4.54\cdot10^{-8}$
308.15	1.3427	0.1227	0.0000	0.0000	$3.42\cdot10^{-7}$
318.15	1.3415	0.1207	0.0000	0.0000	$4.33\cdot10^{-7}$

Tabla 5-51: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - K_2HPO_4 - agua

1.57% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9205	0.1371	-0.0412	0.0992	$3.68\cdot10^{-8}$
298.15	6.9182	0.1297	-0.0378	0.0917	$3.35\cdot10^{-8}$
308.15	6.9150	0.1250	-0.0445	0.1007	$2.88\cdot10^{-8}$
318.15	6.9111	0.1215	-0.0549	0.1156	$3.51\cdot10^{-8}$
3.20% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9343	0.1330	$1.9027\cdot10^{-3}$	0.1501	$2.05\cdot10^{-6}$
298.15	6.9318	0.1272	$-4.8892\cdot10^{-3}$	0.1578	$2.06\cdot10^{-6}$
308.15	6.9285	0.1240	-0.0255	0.2027	$2.17\cdot10^{-6}$
318.15	6.9246	0.1172	-0.0111	0.1626	$2.24\cdot10^{-6}$
5.19% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9522	0.0659	2.1891	-15.0456	$3.94\cdot10^{-31}$
298.15	6.9495	0.0600	2.1879	-14.9152	$3.94\cdot10^{-31}$
308.15	6.9460	0.0529	2.2848	-15.3445	$3.94\cdot10^{-31}$
318.15	6.9345	0.7251	-11.7589	50.1978	$7.89\cdot10^{-31}$
7.19% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9685	0.1377	0.0000	0.0000	$2.00\cdot10^{-6}$
298.15	6.9656	0.1321	0.0000	0.0000	$2.03\cdot10^{-6}$
308.15	6.9620	0.1280	0.0000	0.0000	$1.97\cdot10^{-6}$
318.15	6.9579	0.1225	0.0000	0.0000	$1.84\cdot10^{-6}$

Del mismo modo que en los sistemas anteriores se realiza el ajuste mediante las ecuaciones (5.3),(5.4) y (5.6), los parámetros obtenido se muestran en el anexo E, en las tablas E.5 – E.8, para las siguientes propiedades físicas, índice de refracción y densidad.

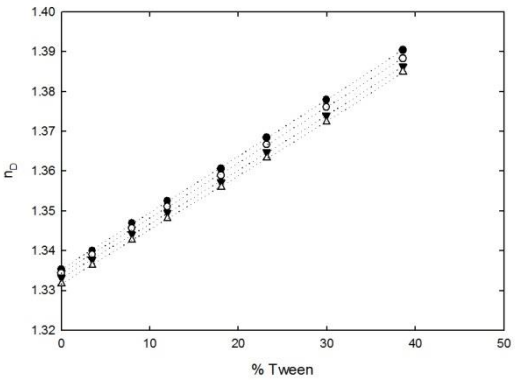


Figura 5-55: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.57% K_2HPO_4.

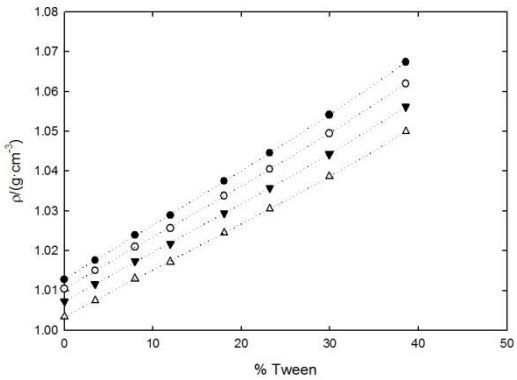


Figura 5-56: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.57% K_2HPO_4.

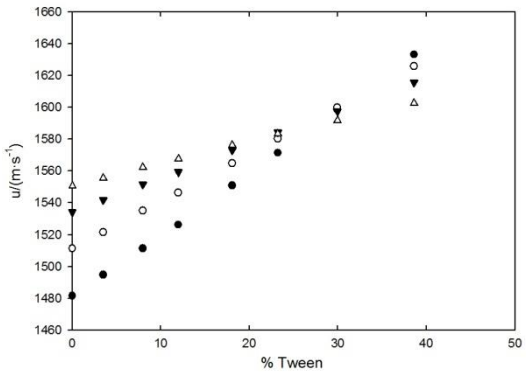


Figura 5-57: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.57% K_2HPO_4.

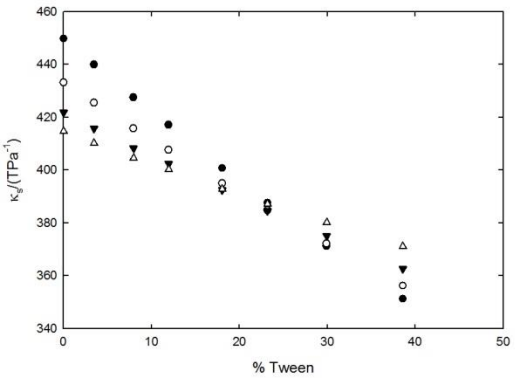


Figura 5-58: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 1.57% K_2HPO_4.

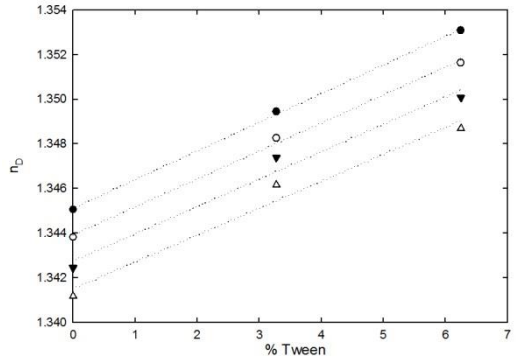


Figura 5-59: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 7.19% K_2HPO_4.

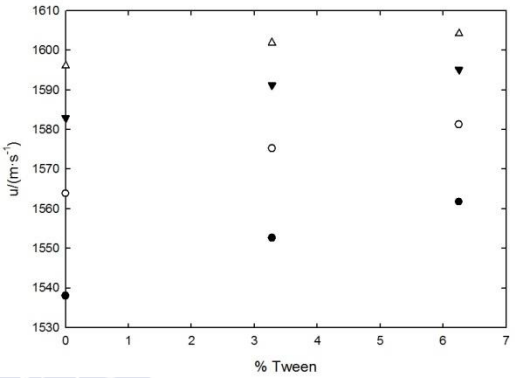


Figura 5-60: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 7.19% K_2HPO_4.

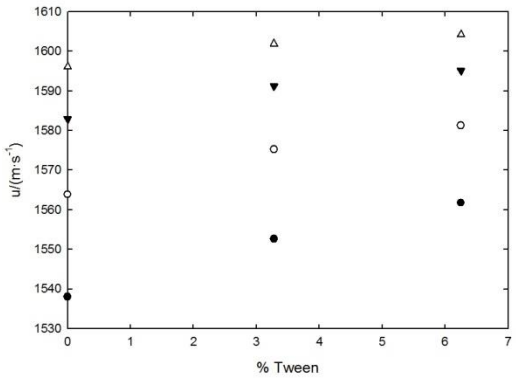


Figura 5-61: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 7.19% K_2HPO_4.

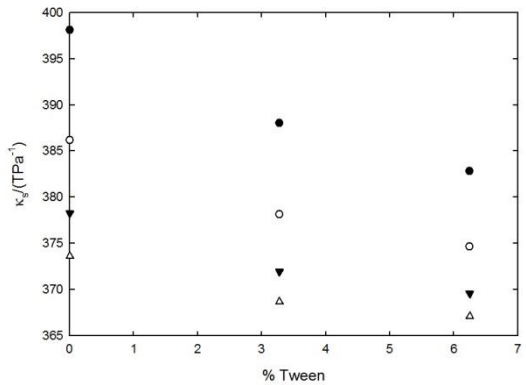


Figura 5-62: Isolíneas compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 7.19% K_2HPO_4.

5.2.1.4 Sistema Tween 20 – K_3PO_4 – agua.

Al igual que en el sistema anterior, se procede a caracterizar el sistema Tween 20 – K_3PO_4 – agua, que es parcialmente miscible. Por lo tanto es imprescindible delimitar la zona miscible e inmiscible, para lo cual se determina experimentalmente la curva binodal[20], cuyos datos experimentales se muestran en la Tabla B-2 del anexo B, en la zona inmiscible también se determinan las rectas de reparto, cuyos resultados aparecen en la Tabla C-4 del anexo C. Y en la zona homogénea, se estudian las propiedades físicas, por lo tanto se hacen medidas de índice de refracción y densidad, cuyos datos se muestran en las Tablas A.49 –A.50 del anexo A.

Se realiza una comparación bibliográfica y se encuentra información sobre la curva binodal y las rectas de reparto de este sistema. En base a esta bibliografía, comparando con los datos obtenidos experimentalmente se observa que son buenos los resultados.

En función de los datos de propiedad obtenidos experimentalmente, se realizan los ajustes mediante las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), tanto para el índice de refracción, como para la densidad. Como se observa en la Tablas 5-24 y 5-25, se muestran los parámetros de ajuste de dichas ecuaciones.

[20] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Deive, F.J., Sanromán, M.A., Rodríguez, A., (2012), On the phase behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactants in the presence of potassium inorganic salts, J. Chem. Thermodyn., 55, 151-158.

Tabla 5-52: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Tween 20 – K_3PO_4 – agua

2.00 % K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3373	0.1360	0.0758	-0.2042	$4.15\cdot10^{-9}$
298.15	1.3363	0.1328	0.0673	-0.1738	$4.08\cdot10^{-9}$
308.15	1.3351	0.1312	0.0437	-0.1019	$2.20\cdot10^{-9}$
318.15	1.3336	0.1287	0.0644	-0.1299	$4.75\cdot10^{-8}$
4.43 % K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3424	0.1246	$6.8320\cdot10^{-4}$	0.2255	$7.93\cdot10^{-7}$
298.15	1.3412	0.1220	$8.3606\cdot10^{-4}$	0.2187	$8.33\cdot10^{-7}$
308.15	1.3398	0.1248	-0.0387	0.2884	$7.78\cdot10^{-7}$
318.15	1.3384	0.1234	0.0199	0.0771	$1.33\cdot10^{-6}$
7.19 % K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3466	0.1453	0.0521	-0.0592	$3.07\cdot10^{-8}$
298.15	1.3454	0.1401	0.1092	-0.3988	$1.87\cdot10^{-8}$
308.15	1.3439	0.1496	-0.0893	0.3792	$2.07\cdot10^{-8}$
318.15	1.3426	0.1397	0.3828	-4.1072	$4.95\cdot10^{-8}$
10.26 % K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3524	0.1323	0.0000	0.0000	$2.37\cdot10^{-8}$
298.15	1.3508	0.1279	0.0000	0.0000	$1.17\cdot10^{-7}$
308.15	1.3495	0.1211	0.0000	0.0000	$1.25\cdot10^{-7}$
318.15	1.3482	0.1251	0.0000	0.0000	$1.10\cdot10^{-7}$

Tabla 5-53: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 – K_3PO_4 – agua

2.00 % K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9252	0.3499	-1.8706	3.7891	$7.11\cdot10^{-5}$
298.15	6.9229	0.3326	-1.7797	3.6041	$6.40\cdot10^{-5}$
308.15	6.9198	0.3172	-1.6867	3.4039	$5.79\cdot10^{-5}$
318.15	6.9158	0.3057	-1.6243	3.2744	$5.30\cdot10^{-5}$
4.43 % K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9490	0.1146	0.1450	-0.4043	$1.28\cdot10^{-6}$
298.15	6.9462	0.1097	0.1425	-0.4113	$1.16\cdot10^{-6}$
308.15	6.9428	0.1062	0.1337	0.3977	$1.17\cdot10^{-6}$
318.15	6.9387	0.1024	0.1272	-0.3810	$1.15\cdot10^{-6}$
7.19 % K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9758	0.0724	1.8879	-11.7816	$2.76\cdot10^{-6}$
298.15	6.9729	0.0662	1.5263	-8.8645	$2.77\cdot10^{-7}$
308.15	6.9692	0.0615	1.5326	-8.9133	$2.54\cdot10^{-7}$
318.15	6.9650	0.0592	1.5152	-8.8269	$7.46\cdot10^{-7}$
10.26 % K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	7.0010	0.1839	0.0000	0.0000	$1.09\cdot10^{-6}$
298.15	6.9970	0.2007	0.0000	0.0000	$1.40\cdot10^{-6}$
308.15	6.9924	0.2211	0.0000	0.0000	$2.12\cdot10^{-6}$
318.15	6.9890	0.1895	0.0000	0.0000	$1.42\cdot10^{-6}$

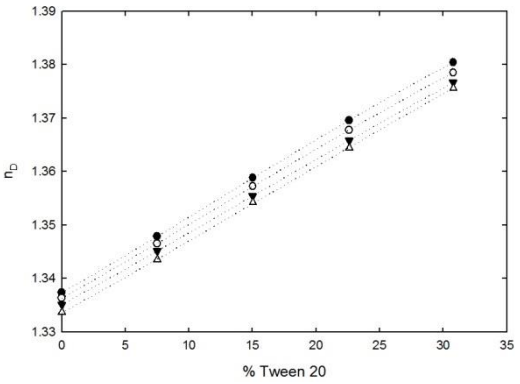


Figura 5-63: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4.

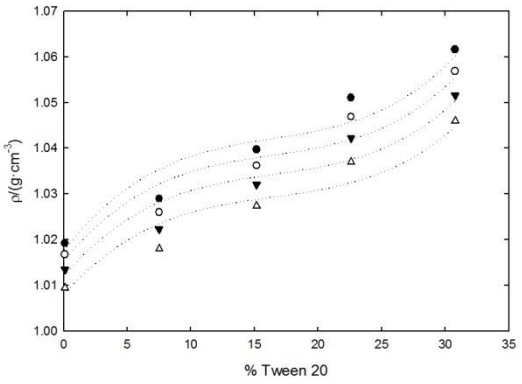


Figura 5-64: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4.

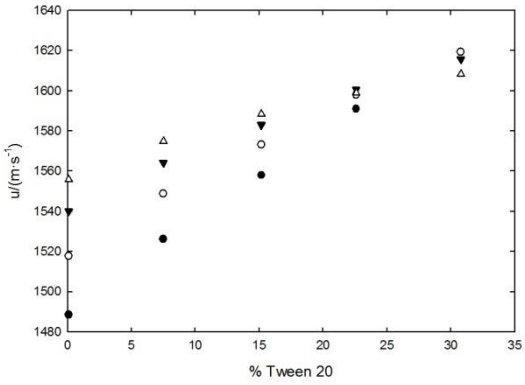


Figura 5-65: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – K3PO4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K3PO4.

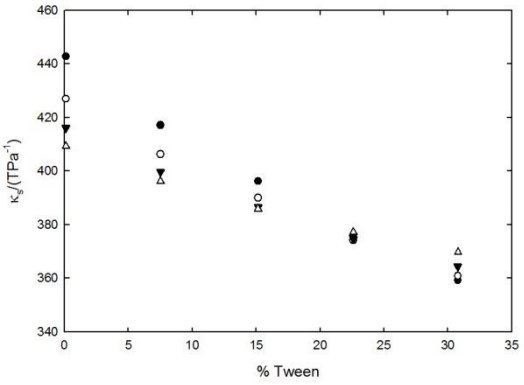


Figura 5-66: Isolíneas compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4.

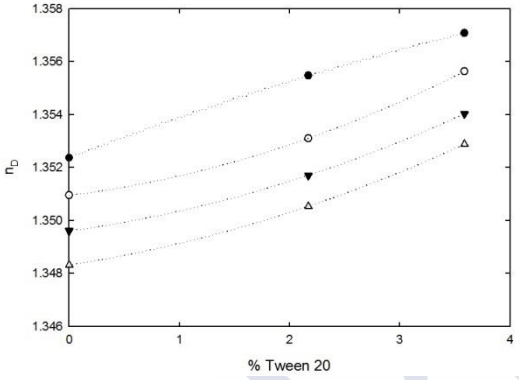


Figura 5-67: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4.

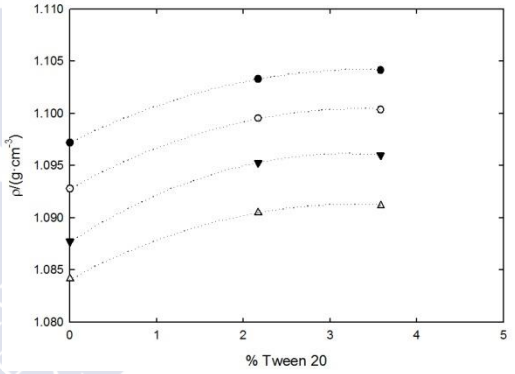


Figura 5-68: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4.

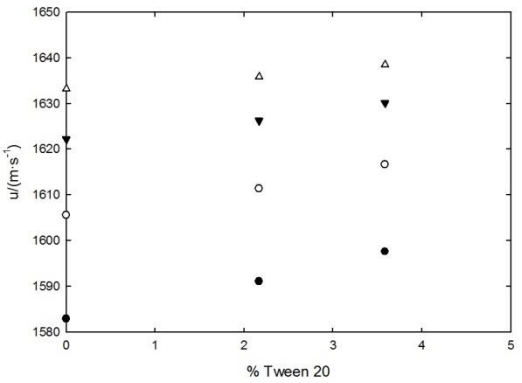


Figura 5-69: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4.

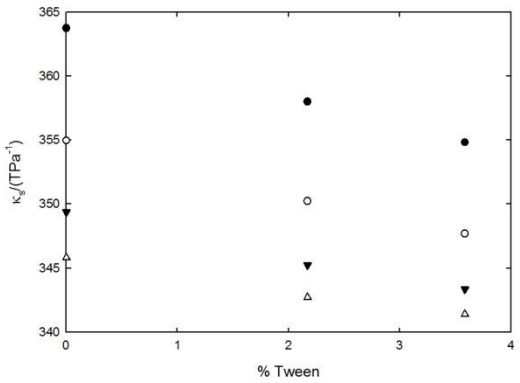


Figura 5-70: Isolíneas compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4.

Se procede a comparar el comportamiento de dos sales con un surfactante[21,22], para las diferentes propiedades físicas estudiadas, índice de refracción, densidad, velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica. Se han elegido Na_2SO_4 y.K_2HPO_4

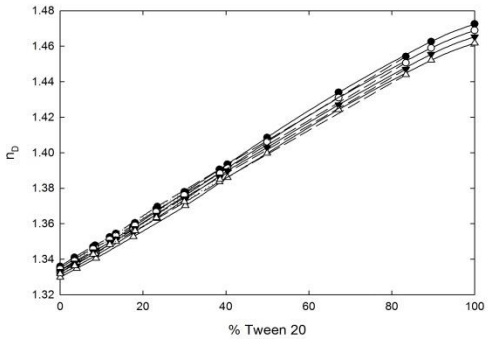


Figura 5-71: Comparación del índice de refracción para el sistema ternario Tween 20 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K. Sal Na_2SO_4 ó.K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---)1.56% Na_2SO_4, (….)1.57 K_2HPO_4

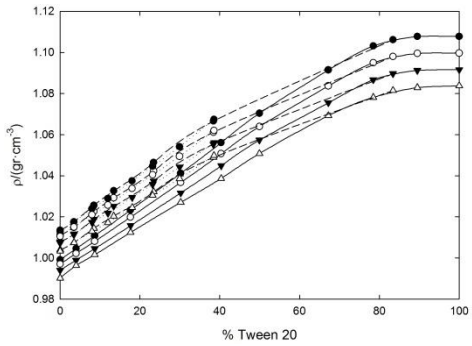


Figura 5-72: Comparación de la densidad para el sistema ternario Tween 20 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K. Sal Na_2SO_4 ó.K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---)1.56% Na_2SO_4, (….)1.57 K_2HPO_4.

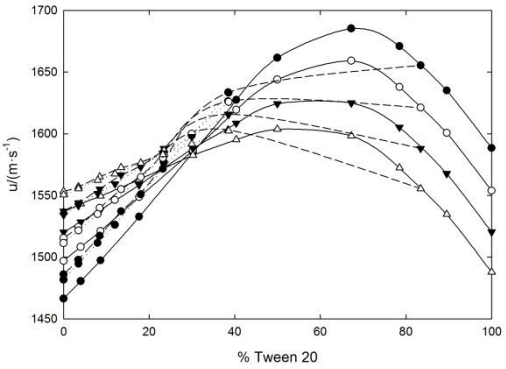


Figura 5-73: Comparación de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tween 20 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., Sal Na_2SO_4 ó.K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---)1.56% Na_2SO_4, (….)1.57 K_2HPO_4

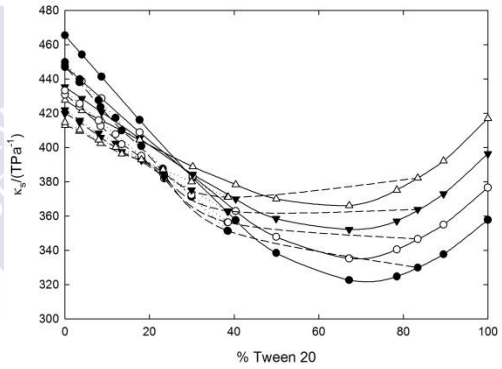


Figura 5-74: Comparación del compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tween 20 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., Sal Na_2SO_4 ó.K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---)1.56% Na_2SO_4, (….)1.57 K_2HPO_4

Se ha realizado el ajuste con las ecuaciones (5.3), (5.5) y (5.6), los parámetros de ajuste obtenidos aparecen en el Anexo E, tablas E.9 – E.12.

[21] Jiang, R., Huang, Y-X., Zhao, J-X., Huang, C-C., (2009), Aqueous two-phase system of an anionic gemini surfactant and a cationic conventional surfactant mixture, Fluid Phase Equilibr., 277 ,114-120.

[22] Varade, D.,Bahadur, P.,(2004), Effect of hydrotropes on the aqueous solution behavior surfactants, J. Surfactants Deterg., 7, 3, 257-261.

De todo lo anteriormente expuesto se llega a la conclusión de que los sistemas ternarios formados por Tween 20 – sal – agua, donde el Tween 20 es un surfactante de tipo no iónico El comportamiento tanto del índice de refracción, como de la densidad es similar para todos los sistemas acuoso –acuoso., sin embargo en los sistemas acuoso-acuoso se observa en dos propiedades físicas, concretamente en la velocidad del sonido y en la compresibilidad isoentrópica, que las series obtenidas a distintas temperaturas se cruzan. Este suele ser un comportamiento relacionado con la formación de distintos tipos de agregados, por lo que se concluye que a concentraciones de surfactante alrededor del 20-30 % se alcanza una concentración de agregación crítica (CAC).

5.2.2 Sistemas Triton X-102 - sal - agua.

Los sistemas que se sintetizaron a partir de Tritón X-102 - sal - agua, siendo la sal, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, K_2HPO_4, K_3PO_4.

Se ha realizado el ajuste de las propiedades mediante las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), como se puede observar en las tablas, el comportamiento de este tipo de sistemas se ajusta mejor a este tipo de ecuación, ya que la desviación es menor.

Se estudian las curvas binodales y las rectas de reparto en estos sistemas, que se muestran en las siguientes gráficas, que han sido obtenidas de la bibliografía[23] [24].

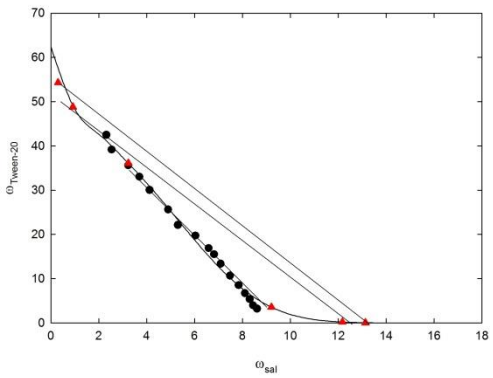


Figura 5-75: Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Triton X-102 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

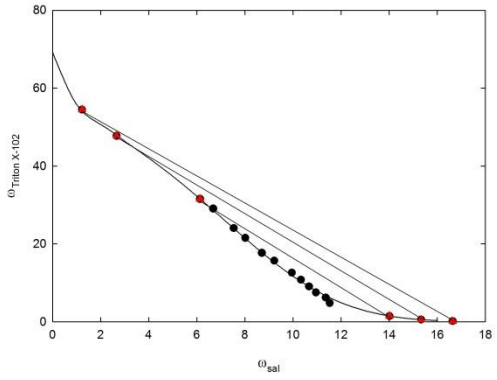


Figura 5-76: Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Triton X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

[23] Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, Sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102,J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

[24] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodríguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J., (2012), Triton X surfactans to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation, J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.

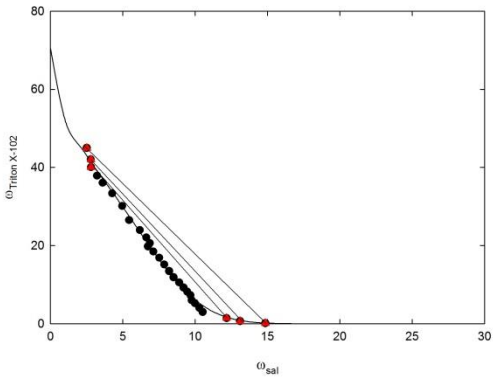


Figura 5-77 Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Triton X-102 (1) – K_2HPO_4 (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

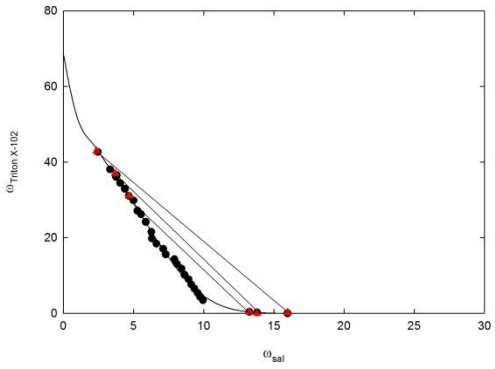


Figura 5-78: Curva binodal y rectas de reparto para el sistema ternario Triton X-102 (1) – K_3PO_4 (2) – agua (3) a T = 298.15 K.

5.2.2.1 Sistema Triton X-102 – Na_2SO_4 – agua.

Se estudia el sistema Triton X-102 – Na_2SO_4 – agua, que al igual que los anteriormente mencionados es parcialmente miscible. Por tanto hay que determinar la zona de miscibilidad e inmiscibilidad, esto se hace mediante la determinación de la curva binodal. En la parte homogénea se realiza el análisis de las propiedades físicas, índice de refracción, densidad y velocidad del sonido, cuyos resultados experimentales se muestran en las Tablas A.51 –A.52 del anexo A. Con respecto a los datos de curva binodal y rectas de reparto, que aparecen en la Tablas B-3 del anexo B y en la Tabla C-5 del anexo C que han sido obtenidos de la bibliografia[25].

En función de los datos de propiedad obtenidos de forma experimental, concretamente para el índice de refracción y densidad. Estos resultados se ajustan mediante las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), cuyos parámetros de ajuste aparecen en la Tablas 5-26 y 5-27.

[25] Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, Sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102, J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

Tabla 5-54: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 – Na_2SO_4 - agua

2.52% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3378	0.1584	-0.0533	0.2410	$2.26 \cdot 10^{-6}$
298.15	1.3365	0.1676	-0.1397	0.3913	$2.99 \cdot 10^{-6}$
308.15	1.3352	0.1667	-0.1680	0.4584	$2.42 \cdot 10^{-6}$
318.15	1.3341	0.1225	0.1001	-0.0235	$8.64 \cdot 10^{-7}$
5.00% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3424	0.2863	-1.8529	1.7114	$5.72 \cdot 10^{-6}$
298.15	1.3413	0.2838	-1.9430	2.2004	$6.14 \cdot 10^{-6}$
308.15	1.3403	0.2511	-1.6169	1.2216	$7.87 \cdot 10^{-6}$
318.15	1.3379	0.1062	1.4810	-11.3619	$1.29 \cdot 10^{-7}$
9.12% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3474	0.1066	-0.7364	-22.8424	$5.01 \cdot 10^{-9}$
298.15	1.3461	0.0820	3.2247	-112.0258	$5.50 \cdot 10^{-9}$
308.15	1.3446	0.0530	21.2179	-848.8871	$9.06 \cdot 10^{-9}$
318.15	1.3427	0.0494	21.0534	-872.6175	$1.14 \cdot 10^{-8}$

Tabla 5-55: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 – Na_2SO_4 - agua

2.52% Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9298	0.1086	-0.0497	0.1661	$3.02 \cdot 10^{-6}$
298.15	6.9272	0.1019	-0.0561	0.1812	$2.85 \cdot 10^{-6}$
308.15	6.9239	0.0973	-0.0633	0.1887	$2.56 \cdot 10^{-6}$
318.15	6.9199	0.0913	-0.0626	0.1911	$2.34 \cdot 10^{-6}$
5.00% Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9530	0.1326	-0.6429	2.8239	$2.63 \cdot 10^{-8}$
298.15	6.9502	0.1140	-0.4365	1.9827	$6.72 \cdot 10^{-9}$
308.15	6.9468	-0.0781	3.2188	-13.1818	$2.28 \cdot 10^{-6}$
318.15	6.9425	0.1034	-0.4607	2.0854	$5.78 \cdot 10^{-9}$
9.12% Na_2SO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9878	0.6833	-79.9488	2477.3570	$1.89 \cdot 10^{-8}$
298.15	6.9844	0.7441	-91.1714	2866.7912	$5.33 \cdot 10^{-8}$
308.15	6.9806	0.7359	-92.1423	2912.7560	$7.06 \cdot 10^{-8}$
318.15	6.9763	0.6519	-80.9560	2548.6247	$1.18 \cdot 10^{-8}$

Tabla 5-56: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 - Na_2SO_4 – agua

2.52% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3378	0.1584	-0.0533	0.2410	$2.26\cdot10^{-6}$
298.15	1.3365	0.1676	-0.1397	0.3913	$2.99\cdot10^{-6}$
308.15	1.3352	0.1667	-0.1680	0.4584	$2.42\cdot10^{-6}$
318.15	1.3341	0.1225	0.1001	-0.0235	$8.64\cdot10^{-7}$
5.00% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3424	0.2863	-1.8529	1.7114	$5.72\cdot10^{-6}$
298.15	1.3413	0.2838	-1.9430	2.2004	$6.14\cdot10^{-6}$
308.15	1.3403	0.2511	-1.6169	1.2216	$7.87\cdot10^{-6}$
318.15	1.3379	0.1062	1.4810	-11.3619	$1.29\cdot10^{-7}$
9.12% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3474	0.1066	-0.7364	-22.8424	$5.01\cdot10^{-9}$
298.15	1.3461	0.0820	3.2247	-112.0258	$5.50\cdot10^{-9}$
308.15	1.3446	0.0530	21.2179	-848.8871	$9.06\cdot10^{-9}$
318.15	1.3427	0.0494	21.0534	-872.6175	$1.14\cdot10^{-8}$

Tabla 5-57: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 - Na_2SO_4 – agua

2.52% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0114	0.3328	-1.3096	2.3101	$2.95\cdot10^{-4}$
298.15	1.0091	0.3213	-1.2916	2.2819	$2.81\cdot10^{-4}$
308.15	1.0059	0.3117	-1.2780	2.2605	$2.72\cdot10^{-4}$
318.15	1.0020	0.3007	-1.2390	2.1819	$2.62\cdot10^{-4}$
5.00% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0228	0.8475	-7.2475	22.0426	$1.11\cdot10^{-3}$
298.15	1.0203	0.8144	-6.9296	20.9312	$1.07\cdot10^{-3}$
308.15	1.0170	0.6973	-4.9162	13.2065	$1.05\cdot10^{-3}$
318.15	1.0128	0.8009	-7.0564	21.5643	$1.02\cdot10^{-3}$
9.12% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0413	13.7866	-1297.6153	35399.0206	$3.56\cdot10^{-3}$
298.15	1.0385	13.8123	-1294.4380	35088.7092	$3.47\cdot10^{-3}$
308.15	1.0349	13.6360	-1280.1893	34730.5060	$3.33\cdot10^{-3}$
318.15	1.0307	13.4425	-1258.9469	34086.5403	$3.26\cdot10^{-3}$

Tabla 5-58: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 - Na_2SO_4 – agua.

2.52% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3378	0.1584	-0.0533	0.2410	$2.26\cdot10^{-6}$
298.15	1.3365	0.1676	-0.1397	0.3913	$2.99\cdot10^{-6}$
308.15	1.3352	0.1667	-0.1680	0.4584	$2.42\cdot10^{-6}$
318.15	1.3341	0.1225	0.1001	-0.0235	$8.64\cdot10^{-7}$
5.00% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3424	0.2863	-1.8529	1.7114	$5.72\cdot10^{-6}$
298.15	1.3413	0.2838	-1.9430	2.2004	$6.14\cdot10^{-6}$
308.15	1.3403	0.2511	-1.6169	1.2216	$7.87\cdot10^{-6}$
318.15	1.3379	0.1062	1.4810	-11.3619	$1.29\cdot10^{-7}$
9.12% Na_2SO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3474	0.1066	-0.7364	-22.8424	$5.01\cdot10^{-9}$
298.15	1.3461	0.0820	3.2247	-112.0258	$5.50\cdot10^{-9}$
308.15	1.3446	0.0530	21.2179	-848.8871	$9.06\cdot10^{-9}$
318.15	1.3427	0.0494	21.0534	-872.6175	$1.14\cdot10^{-8}$

Tabla 5-59: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - K_3PO_4 – agua

2.52% Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.9016	0.1134	0.0000	0.0000	$1.08\cdot10^{-5}$
298.15	0.8826	0.1053	0.0000	0.0000	$9.80\cdot10^{-6}$
308.15	0.8687	0.0984	0.0000	0.0000	$9.04\cdot10^{-6}$
318.15	0.8581	0.0925	0.0000	0.0000	$5.02\cdot10^{-6}$
5.00% Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.9434	0.1071	0.0000	0.0000	$7.71\cdot10^{-7}$
298.15	0.9231	0.0995	0.0000	0.0000	$5.21\cdot10^{-7}$
308.15	0.8946	0.1122	0.0000	0.0000	$4.89\cdot10^{-6}$
318.15	0.9021	0.0851	0.0000	0.0000	$9.06\cdot10^{-7}$
9.12% Na_2SO_4 ρ					
T (K)	*A_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.9175	0.0829	0.0000	0.0000	$6.13\cdot10^{-6}$
298.15	0.9075	0.0716	0.0000	0.0000	$1.61\cdot10^{-6}$
308.15	0.8952	0.0629	0.0000	0.0000	$1.67\cdot10^{-6}$
318.15	0.8863	0.0541	0.0000	0.0000	$1.33\cdot10^{-6}$

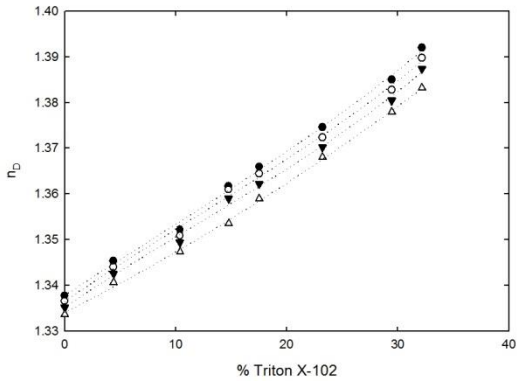


Figura 5-79: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.52% Na_2SO_4**.**

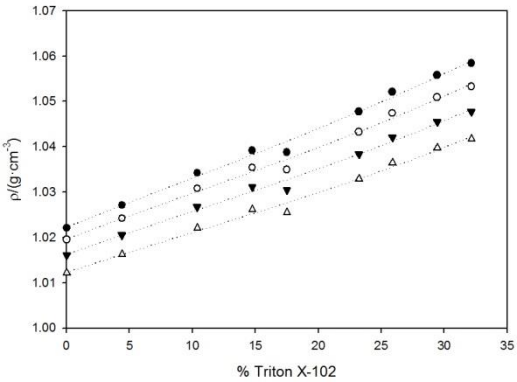


Figura 5-80: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.52% Na_2SO_4**.**

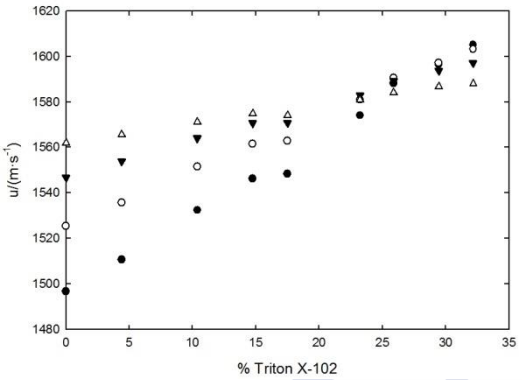


Figura 5-81: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.52% Na_2SO_4.

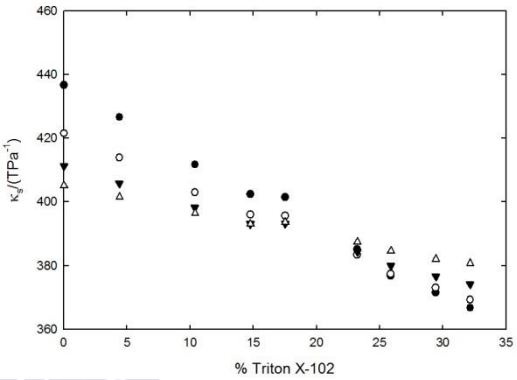


Figura 5-82: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.52% Na_2SO_4**.**

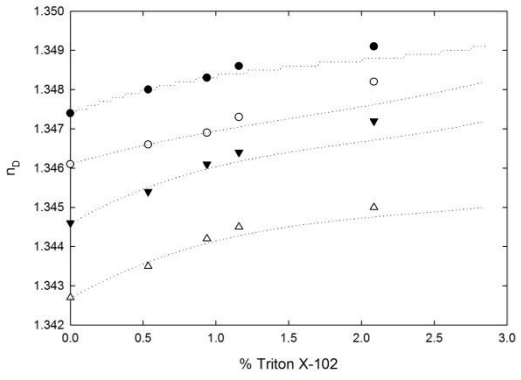


Figura 5-83: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na2SO4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 9.12% Na_2SO_4.

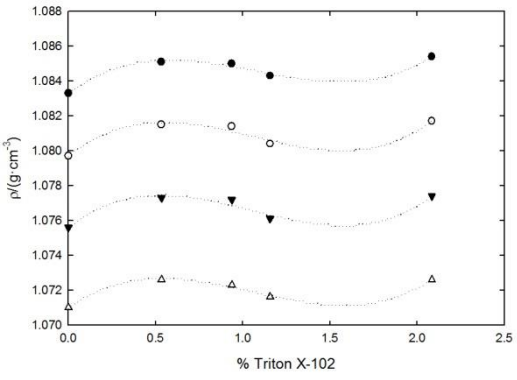


Figura 5-84: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na2SO4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 9.12% Na_2SO_4.

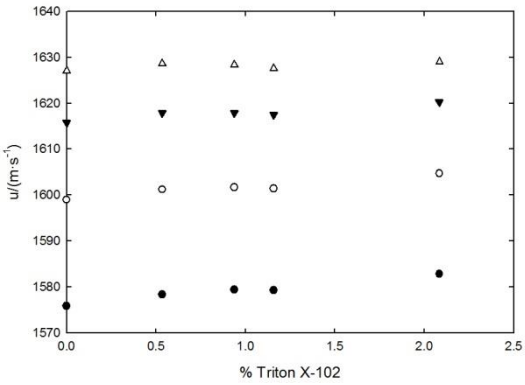


Figura 5-85: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na2SO4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 9.12% Na_2SO_4.

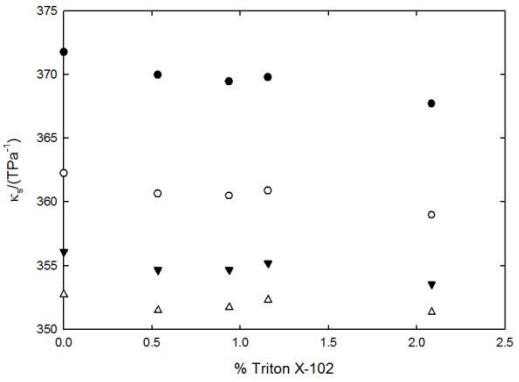


Figura 5-86: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – Na2SO4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 9.12% Na_2SO_4.

Se procede a realizar una comparación de las propiedades físicas a diferentes concentraciones de sal, como se puede observar en las siguientes gráficas.

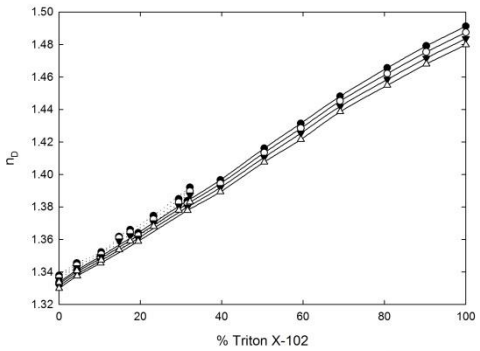


Figura 5-87: Comparación de isolíneas del índice de refracción la velocidad del sonido para el sistema ternario Triton X-102 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 2.52% Na_2SO_4.

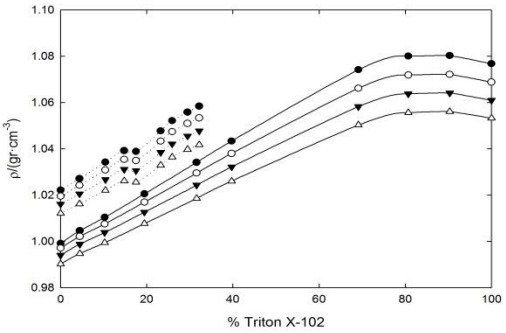


Figura 5-88: Comparación de isolíneas de la densidad para el sistema ternario Triton X-102 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 2.52% Na_2SO_4.

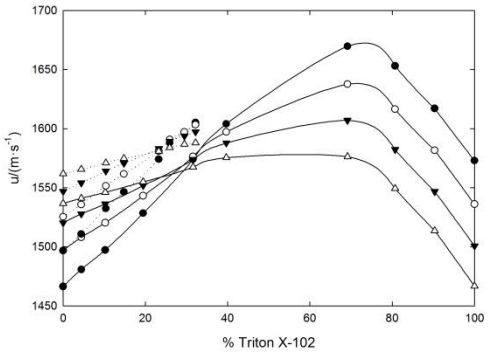


Figura 5-89: Comparación de isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Triton X-102 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 2.52% Na_2SO_4.

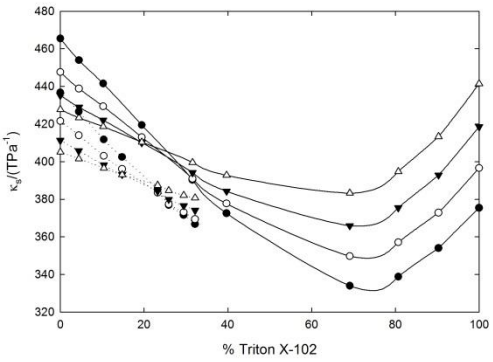


Figura 5-90: Comparación de isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Triton X-102 (1) – Na_2SO_4 (2) – agua (3 a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (—) 0% Na_2SO_4 ,(·····) 2.52% Na_2SO_4.

5.2.2.2 Sistema Triton X-102 – $Na_2S_2O_3$ – agua.

El sistema Triton X-102 – $Na_2S_2O_3$ – agua, es parcialmente miscible, por lo tanto es necesario realizar un estudio, con el fin de determinar la zona homogénea, donde se hacen las medidas experimentales de las propiedades físicas, para lo cual hay que determinar la curva binodal, cuyos puntos se muestran en la Tabla B-3 del anexo B. En la parte inmiscible se determinan las rectas de reparto, cuyos datos aparecen en la Tabla C-6 del anexo C. Tanto los datos de la curva binodal, como de las rectas de reparto han sido tomados de la bibliografía[26] .

En la parte miscible, se realizan las medidas de las propiedades físicas, índice de refracción, densidad y velocidad del sonido, los resultados se muestran en las Tablas A.53 –A.54 del anexo A.

Partiendo de los datos de propiedad obtenidos de manera experimental, se realiza el ajuste del índice de refracción de la densidad, mediante las ecuaciones polinómicas (5.1), y (5.2). En la Tablas 5-28 y 5-29 se muestran los parámetros calculados.

[26] Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, Sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.

Tabla 5-60: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 – $Na_2S_2O_3$ – agua

2.50% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3385	0.0828	0.5101	-0.7456	$2.37\cdot10^{-5}$
298.15	1.3375	0.0798	0.5085	-0.7375	$2.29\cdot10^{-5}$
308.15	1.3363	0.0699	0.5517	-0.8170	$1.63\cdot10^{-5}$
318.15	1.3348	0.0620	0.5822	-0.8703	$1.52\cdot10^{-5}$
5.00% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3470	0.1563	0.4264	-2.8851	$1.00\cdot10^{-5}$
298.15	1.3460	0.1039	1.0755	4.7745	$1.44\cdot10^{-5}$
308.15	1.3441	0.1238	0.7655	-4.2835	$4.41\cdot10^{-6}$
318.15	1.3424	0.0565	1.4091	-5.8051	$2.37\cdot10^{-6}$
7.48% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3493	0.2413	-2.2116	6.2657	$4.33\cdot10^{-7}$
298.15	1.3479	0.2200	-1.9036	5.1427	$3.87\cdot10^{-7}$
308.15	1.3465	0.2075	-1.7902	4.8005	$5.99\cdot10^{-7}$
318.15	1.3450	0.2448	-2.3822	6.7410	$5.27\cdot10^{-7}$
10.03% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3543	0.0919	-0.3101	0.0000	$1.08\cdot10^{-8}$
298.15	1.3530	0.0861	-0.2774	0.0000	$8.92\cdot10^{-9}$
308.15	1.3517	0.0599	$-4.3961\cdot10^{-3}$	0.0000	$4.26\cdot10^{-9}$
318.15	1.3506	0.0114	0.4158	0.0000	$1.26\cdot10^{-8}$
12.55% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3605	0.0625	0.0244	0.0000	$1.20\cdot10^{-9}$
298.15	1.3590	0.0531	0.3363	0.0000	$1.15\cdot10^{-8}$
308.15	1.3571	0.0811	-0.1712	0.0000	$5.31\cdot10^{-8}$
318.15	1.3551	0.0631	0.1361	0.0000	$8.97\cdot10^{-8}$

Tabla 5-61: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 – $Na_2S_2O_3$ - agua

2.50% $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9280	0.1190	-0.0679	0.1003	$3.69\cdot10^{-7}$
298.15	6.9256	0.1083	-0.0449	0.0594	$3.07\cdot10^{-7}$
308.15	6.9223	0.1006	-0.0344	0.0420	$3.25\cdot10^{-7}$
318.15	6.9183	0.0943	-0.0340	0.0451	$4.47\cdot10^{-7}$
5.00% $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9487	0.1142	-0.1262	0.3559	$1.49\cdot10^{-7}$
298.15	6.9458	0.1083	-0.1456	0.4247	$1.59\cdot10^{-7}$
308.15	6.9423	0.1024	-0.1557	0.4610	$1.47\cdot10^{-7}$
318.15	6.9380	0.0990	-0.1618	0.4677	$1.81\cdot10^{-7}$
7.48% $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9684	0.1193	-0.0684	0.0192	$8.69\cdot10^{-8}$
298.15	6.9653	0.1108	-0.0627	0.0500	$8.04\cdot10^{-8}$
308.15	6.9615	0.1078	-0.1003	0.1710	$8.75\cdot10^{-8}$
318.15	6.9572	0.1032	-0.1192	0.1790	$2.93\cdot10^{-8}$
10.03% $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9885	0.1147	-0.0282	0.0000	$5.93\cdot10^{-10}$
298.15	6.9851	0.1075	-0.0325	0.0000	$2.26\cdot10^{-11}$
308.15	6.9811	0.1026	-0.0504	0.0000	$5.01\cdot10^{-12}$
318.15	6.9767	0.0949	-0.0708	0.0000	$5.60\cdot10^{-10}$
12.55% $Na_2S_2O_3$ ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	7.0075	0.1996	-1.3057	0.0000	$8.98\cdot10^{-8}$
298.15	7.0039	0.1836	-1.1532	0.0000	$7.94\cdot10^{-8}$
308.15	6.9998	0.1790	-1.1605	0.0000	$8.33\cdot10^{-8}$
318.15	6.9953	0.1653	-1.0885	0.0000	$6.65\cdot10^{-8}$

Tabla 5-62: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.3) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 - $Na_2S_2O_3$ – agua

2.50% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.1307	0.5186	0.0000	$2.08 \cdot 10^{-3}$
298.15	1.3326	0.1302	0.4743	0.0000	$1.97 \cdot 10^{-3}$
308.15	1.3312	0.1246	0.5006	0.0000	$1.66 \cdot 10^{-3}$
318.15	1.3298	0.1219	0.4729	0.0000	$1.51 \cdot 10^{-3}$
5.00% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.0778	0.3917	0.0000	$2.35 \cdot 10^{-4}$
298.15	1.3326	0.0749	0.3879	0.0000	$2.78 \cdot 10^{-4}$
308.15	1.3312	0.0467	0.4084	0.0000	$2.70 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.3298	0.0491	0.3840	0.0000	$2.60 \cdot 10^{-4}$
7.48% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.0206	0.2946	0.0000	$9.21 \cdot 10^{-5}$
298.15	1.3326	0.0173	0.2902	0.0000	$9.00 \cdot 10^{-5}$
308.15	1.3312	0.0143	0.2912	0.0000	$1.00 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.3298	0.0123	0.2872	0.0000	$1.08 \cdot 10^{-4}$
10.03% $Na_2S_2O_3n_D$					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.3044	0.1660	0.0000	$9.57 \cdot 10^{-6}$
298.15	1.3326	0.3062	0.1618	0.0000	$8.05 \cdot 10^{-6}$
308.15	1.3312	0.2994	0.1612	0.0000	$7.89 \cdot 10^{-6}$
318.15	1.3298	0.2846	0.1602	0.0000	$6.04 \cdot 10^{-6}$
12.55% $Na_2S_2O_3n_D$					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.3313	0.1344	0.0000	$5.81 \cdot 10^{-5}$
298.15	1.3326	0.3307	0.1313	0.0000	$5.37 \cdot 10^{-5}$
308.15	1.3312	0.3242	0.1311	0.0000	$5.49 \cdot 10^{-5}$
318.15	1.3298	0.3138	0.1285	0.0000	$4.93 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5-63: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.5) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 - $Na_2S_2O_3$ – agua

2.50% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0120	0.2500	-0.6491	0.8724	$3.06 \cdot 10^{-4}$
298.15	1.0093	0.2522	-0.6630	0.8454	$2.55 \cdot 10^{-4}$
308.15	1.0061	0.2420	-0.6462	0.8197	$2.47 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.0021	0.2345	-0.6425	0.8182	$2.42 \cdot 10^{-4}$
5.00% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0206	0.6817	-4.3826	9.7565	$9.19 \cdot 10^{-4}$
298.15	1.0181	0.6624	-4.2968	9.5738	$8.79 \cdot 10^{-4}$
308.15	1.0147	0.6466	-4.2288	9.4298	$8.50 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.0106	0.6353	-4.1880	9.3443	$8.26 \cdot 10^{-4}$
7.48% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0314	1.1686	-9.4908	25.0631	$2.04 \cdot 10^{-3}$
298.15	1.0287	1.1402	-9.3122	24.6223	$1.96 \cdot 10^{-3}$
308.15	1.0252	1.1176	-9.1740	24.2754	$1.90 \cdot 10^{-3}$
318.15	1.0210	1.1027	-9.1114	24.0762	$1.86 \cdot 10^{-3}$
10.03% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0416	1.9446	-23.6489	94.6387	$3.60 \cdot 10^{-3}$
298.15	1.0387	1.8999	-23.1827	92.7987	$3.47 \cdot 10^{-3}$
308.15	1.0351	1.8638	-22.8000	91.1899	$3.37 \cdot 10^{-3}$
318.15	1.0308	1.8367	-22.5553	89.9877	$3.29 \cdot 10^{-3}$
12.55% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.0114	0.3328	-1.3096	2.3101	$2.95 \cdot 10^{-4}$
298.15	1.0091	0.3213	-1.2916	2.2819	$2.81 \cdot 10^{-4}$
308.15	1.0059	0.3117	-1.2780	2.2605	$2.72 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.0020	0.3007	-1.2390	2.1819	$2.62 \cdot 10^{-4}$

Tabla 5-64: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.6) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 - $Na_2S_2O_3$ – agua.

2.50% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.1307	0.5186	0.0000	$2.08 \cdot 10^{-3}$
298.15	1.3326	0.1302	0.4743	0.0000	$1.97 \cdot 10^{-3}$
308.15	1.3312	0.1246	0.5006	0.0000	$1.66 \cdot 10^{-3}$
318.15	1.3298	0.1219	0.4729	0.0000	$1.51 \cdot 10^{-3}$
5.00% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.0778	0.3917	0.0000	$2.35 \cdot 10^{-4}$
298.15	1.3326	0.0749	0.3879	0.0000	$2.78 \cdot 10^{-4}$
308.15	1.3312	0.0467	0.4084	0.0000	$2.70 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.3298	0.0491	0.3840	0.0000	$2.60 \cdot 10^{-4}$
7.48% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.0206	0.2946	0.0000	$9.21 \cdot 10^{-5}$
298.15	1.3326	0.0173	0.2902	0.0000	$9.00 \cdot 10^{-5}$
308.15	1.3312	0.0143	0.2912	0.0000	$1.00 \cdot 10^{-4}$
318.15	1.3298	0.0123	0.2872	0.0000	$1.08 \cdot 10^{-4}$
10.03% $Na_2S_2O_3n_D$					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.3044	0.1660	0.0000	$9.57 \cdot 10^{-6}$
298.15	1.3326	0.3062	0.1618	0.0000	$8.05 \cdot 10^{-6}$
308.15	1.3312	0.2994	0.1612	0.0000	$7.89 \cdot 10^{-6}$
318.15	1.3298	0.2846	0.1602	0.0000	$6.04 \cdot 10^{-6}$
12.55% $Na_2S_2O_3n_D$					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3335	0.3313	0.1344	0.0000	$5.81 \cdot 10^{-5}$
298.15	1.3326	0.3307	0.1313	0.0000	$5.37 \cdot 10^{-5}$
308.15	1.3312	0.3242	0.1311	0.0000	$5.49 \cdot 10^{-5}$
318.15	1.3298	0.3138	0.1285	0.0000	$4.93 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5-65: Parámetros de ajuste de las ecuaciones polinómicas (5.7) y (5.8) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Tween 20 - $Na_2S_2O_3$ – agua

2.50% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.8255	0.1127	0.0000	0.0000	$3.05\cdot10^{-5}$
298.15	0.8317	0.1041	0.0000	0.0000	$1.89\cdot10^{-6}$
308.15	0.8194	0.0968	0.0000	0.0000	$1.76\cdot10^{-6}$
318.15	0.80888	0.0908	0.0000	0.0000	$2.26\cdot10^{-6}$
5.00% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.8592	0.1099	0.0000	0.0000	$5.17\cdot10^{-7}$
298.15	0.8353	0.1025	0.0000	0.0000	$5.40\cdot10^{-7}$
308.15	0.8214	0.0960	0.0000	0.0000	$5.62\cdot10^{-7}$
318.15	0.8100	0.0907	0.0000	0.0000	$5.94\cdot10^{-7}$
7.48% $Na_2S_2O_3$ n_D					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.8528	0.1143	0.0000	0.0000	$5.43\cdot10^{-7}$
298.15	0.8353	0.1070	0.0000	0.0000	$4.46\cdot10^{-7}$
308.15	0.8221	0.1004	0.0000	0.0000	$4.09\cdot10^{-7}$
318.15	0.8138	0.0919	0.0000	0.0000	$4.45\cdot10^{-7}$
10.03% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.8477	0.1213	0.0000	0.0000	$1.29\cdot10^{-8}$
298.15	0.8314	0.1126	0.0000	0.0000	$7.03\cdot10^{-9}$
308.15	0.8190	0.1044	0.0000	0.0000	$8.37\cdot10^{-9}$
318.15	0.8104	0.0932	0.0000	0.0000	$5.87\cdot10^{-8}$
12.55% $Na_2S_2O_3$ ρ					
T (K)	*ρ_0*	*A_1*	*A_2*	*A_3*	*σ*
288.15	0.9016	0.1134	0.0000	0.0000	$1.08\cdot10^{-5}$
298.15	0.8826	0.1053	0.0000	0.0000	$9.80\cdot10^{-6}$
308.15	0.8687	0.0984	0.0000	0.0000	$9.04\cdot10^{-6}$
318.15	0.8581	0.0925	0.0000	0.0000	$5.02\cdot10^{-6}$

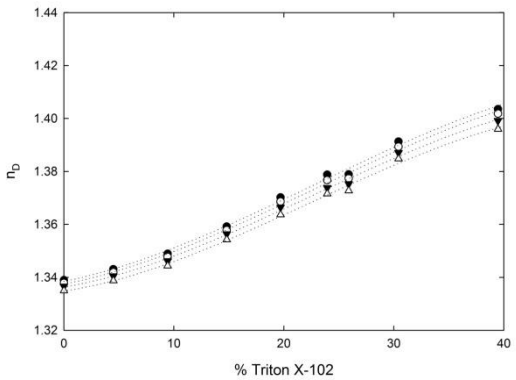


Figura 5-91: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.50% $Na_2S_2O_3$**.**

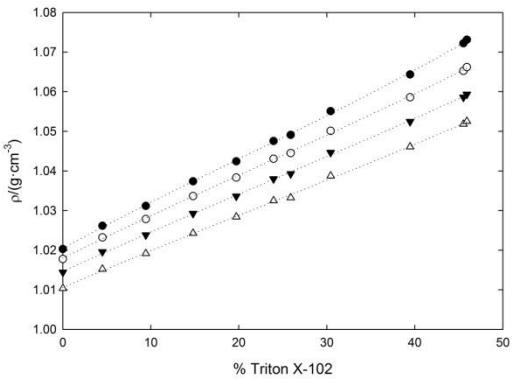


Figura 5-92: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.50% $Na_2S_2O_3$**..**

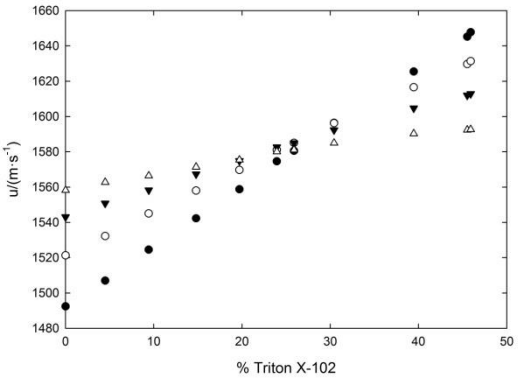


Figura 5-93: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.50% $Na_2S_2O_3$**.**

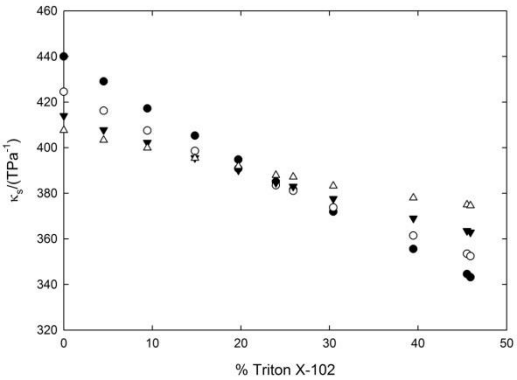


Figura 5-94: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.50% $Na_2S_2O_3$**.**

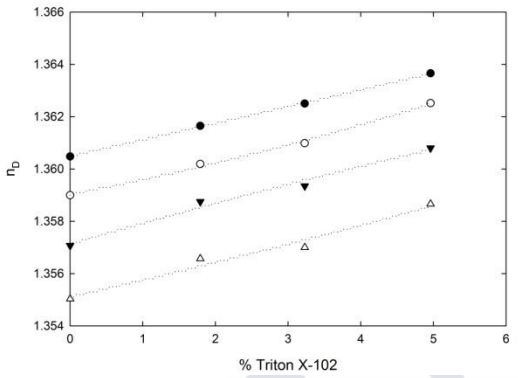


Figura 5-95: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% $Na_2S_2O_3$.

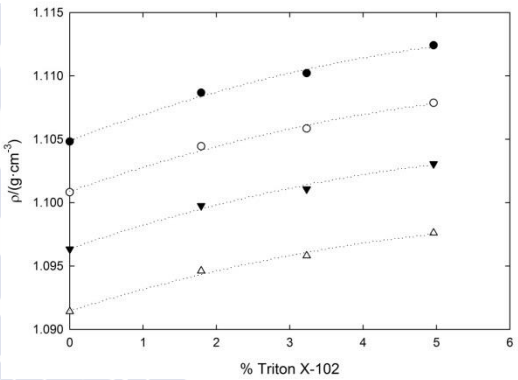


Figura 5-96: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) –$Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% $Na_2S_2O_3$.

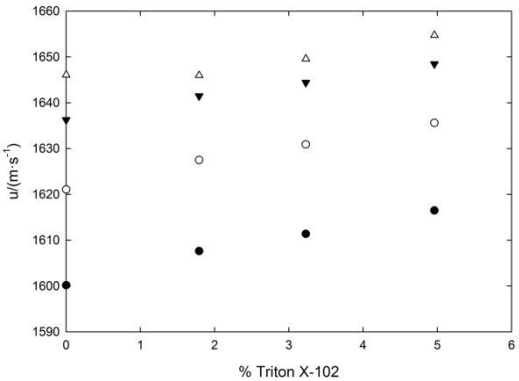


Figura 5-97: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% $Na_2S_2O_3$.

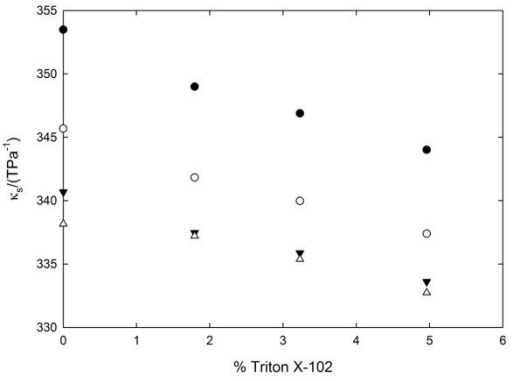


Figura 5-98: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $Na_2S_2O_3$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% $Na_2S_2O_3$.

5.2.2.3 Sistema Triton X-102 – K_2HPO_4 – agua.

Se caracteriza el sistema Triton X-102 – K_2HPO_4 – agua, que es parcialmente miscible. Por tanto es imprescindible realizar la determinación de la zona homogénea que es, donde se hacen las medidas de las propiedades físicas, índice de refracción, densidad y velocidad del sonido, cuyos resultados se muestran en las Tablas A.55 –A.56 del anexo A. En lo que respecta a la parte inmiscible, está delimitada por la curva binodal, cuyos puntos se muestran en la Tabla B-3 del anexo B y dentro de esta zona se determinan las rectas de reparto cuyos valores aparecen en la Tabla C-7 del anexo C. Tanto los datos de equilibrio liquido – liquido[27], tanto de la curva, como de rectas de reparto han sido obtenidos bibliográficamente[28].

En base a los datos de propiedad obtenidos en el laboratorio, concretamente índice de refracción y densidad, se realiza el ajuste mediante las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), los parámetros de ajuste de estas ecuaciones se muestran en las Tablas 5-30 y 5-31 respectivamente.

[27] Silvério, S.C., Rodríguez, O., Teixeira, J.A., Macedo, E.A., (2010), Liquid-liquid equilibria of UCON + (sodium or potassium) phosphate salt aqueous two-phase systems at 23ºC. J. Chem. Eng. Data, 55, 1285-1288.

[28] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodríguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J., (2012), Triton X surfactans to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation, J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.

Tabla 5-66: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 – K_2HPO_4 – agua

2.54% K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3382	0.1541	0.0883	-0.1862	$6.03\cdot10^{-7}$
298.15	1.3371	0.1503	0.1011	-0.2216	$8.20\cdot10^{-7}$
308.15	1.3357	0.1552	0.0253	-0.0719	$3.41\cdot10^{-7}$
318.15	1.3340	0.1519	$-9.23183\cdot10^{-3}$	0.0377	$1.27\cdot10^{-7}$
5.08% K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3384	0.2059	-0.1021	-0.4244	$4.08\cdot10^{-4}$
298.15	1.3373	0.2074	-0.1344	-0.3651	$3.93\cdot10^{-4}$
308.15	1.3360	0.1976	-0.1013	-0.3997	$3.64\cdot10^{-4}$
318.15	1.3345	0.1812	-0.0390	-0.4655	$3.56\cdot10^{-4}$
7.48% K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3459	0.0358	$1.9438\cdot10^{-3}$	0.0000	$1.51\cdot10^{-7}$
298.15	1.3446	0.0420	-0.0655	0.0000	$1.74\cdot10^{-7}$
308.15	1.3431	0.0168	0.1139	0.0000	$2.39\cdot10^{-7}$
318.15	1.3421	-0.0177	0.2817	0.0000	$2.51\cdot10^{-7}$
10.03% K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3494	0.1130	-1.4327	0.0000	$5.89\cdot10^{-8}$
298.15	1.3481	0.1186	-1.5549	0.0000	$5.03\cdot10^{-8}$
308.15	1.3471	0.0543	-0.3626	0.0000	$9.11\cdot10^{-9}$
318.15	1.3459	$1.0130\cdot10^{-3}$	1.2640	0.0000	$1.13\cdot10^{-10}$
12.55% K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3532	0.1445	-6.4877	0.0000	$2.34\cdot10^{-8}$
298.15	1.3518	0.1957	-8.6022	0.0000	$2.46\cdot10^{-8}$
308.15	1.3504	0.1467	-6.7898	0.0000	$1.51\cdot10^{-8}$
318.15	1.3489	0.1075	-5.7727	0.0000	$5.06\cdot10^{-8}$

Tabla 5-67: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 – K_2HPO_4 – agua.

2.54% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9284	0.1113	-0.0132	$2.2807 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-7}$
298.15	6.9260	0.1059	-0.0290	0.0341	$1.26 \cdot 10^{-7}$
308.15	6.9227	0.1004	-0.0366	0.0528	$1.36 \cdot 10^{-7}$
318.15	6.9188	0.0944	-0.0324	0.0439	$1.35 \cdot 10^{-7}$
5.08% K_2HPO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9507	0.0806	0.2227	-0.4697	$4.93 \cdot 10^{-7}$
298.15	6.9481	0.0693	0.2694	-0.5831	$5.99 \cdot 10^{-7}$
308.15	6.9447	0.0623	0.2866	-0.6239	$6.64 \cdot 10^{-7}$
318.15	6.9406	0.0538	0.3208	-0.7006	$8.47 \cdot 10^{-7}$
7.48% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9705	0.0773	0.3967	0.0000	$8.31 \cdot 10^{-7}$
298.15	6.9676	0.0636	0.4569	0.0000	$8.62 \cdot 10^{-7}$
308.15	6.9640	0.0504	0.5216	0.0000	$9.41 \cdot 10^{-7}$
318.15	6.9599	0.0371	0.5872	0.0000	$1.02 \cdot 10^{-6}$
10.03% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9919	0.1099	0.2235	0.0000	$5.13 \cdot 10^{-8}$
298.15	6.9888	0.0975	0.3394	0.0000	$4.35 \cdot 10^{-8}$
308.15	6.9851	0.0929	0.2165	0.0000	$5.44 \cdot 10^{-8}$
318.15	6.9809	0.0831	0.4542	0.0000	$6.05 \cdot 10^{-8}$
12.55% K_2HPO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	7.0132	1.7770	-353.9188	0.0000	$1.73 \cdot 10^{-7}$
298.15	7.0099	1.7011	-339.9132	0.0000	$2.00 \cdot 10^{-7}$
308.15	7.0061	1.7175	-347.2516	0.0000	$2.14 \cdot 10^{-7}$
318.15	7.0018	1.6725	-335.8507	0.0000	$1.56 \cdot 10^{-7}$

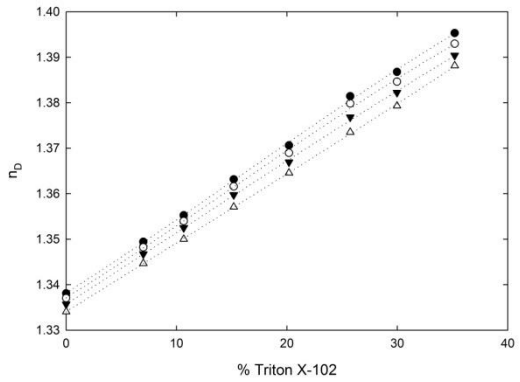


Figura 5-99: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_2HPO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.52% K_2HPO_4.

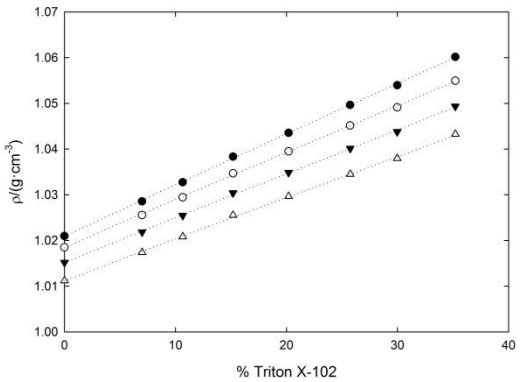


Figura 5-100: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $K_2H_2PO_4$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.52% K_2HPO_4.

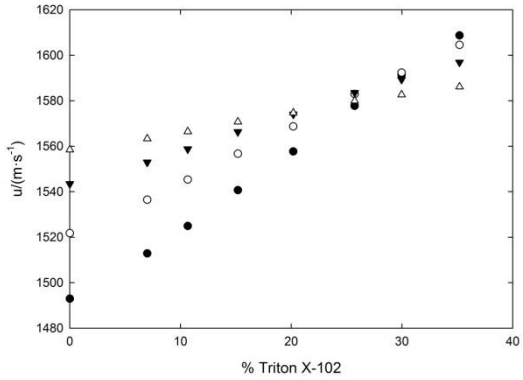


Figura 5-101: Isolíneas dela velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $K_2H_2PO_4$ (2)- agua (3) T = (Δ)318.15 K,(▼)308.15 K,(○)298.15 K, (●) 288.15K, 2.52% K_2HPO_4.

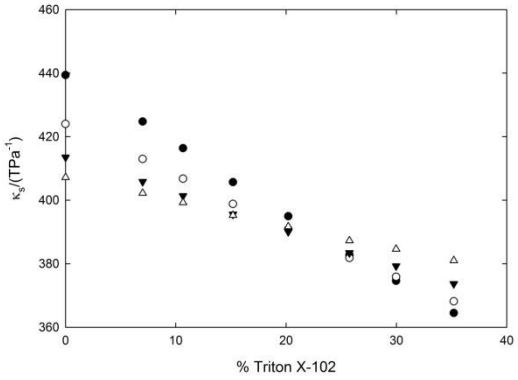


Figura 5-102: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $K_2H_2PO_4$ (2)- agua (3) T = (Δ)318.15 K,(▼)308.15 K,(○)298.15 K, (●) 288.15K, 2.52% K_2HPO_4.

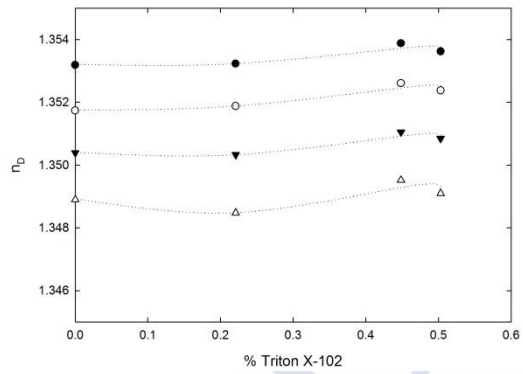


Figura 5-103: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_2HPO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% K_2HPO_4.

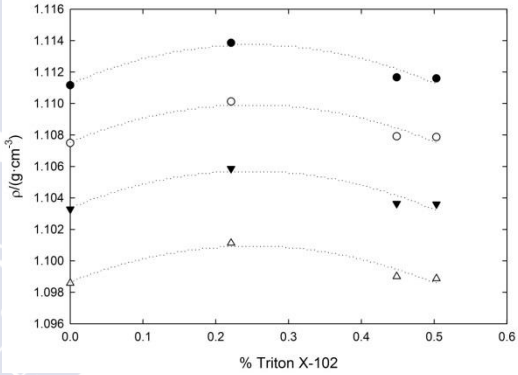


Figura 5-104: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $K_2H_2PO_4$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55%, K_2HPO_4.

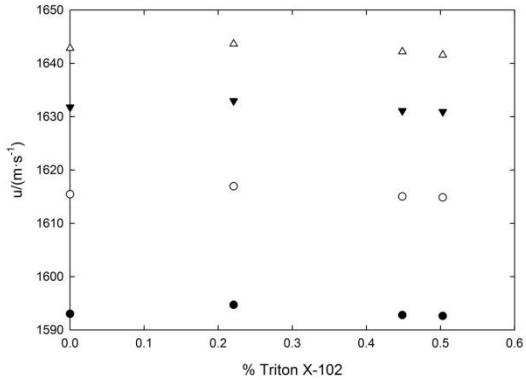


Figura 5-105: Isolíneas dela velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $K_2H_2PO_4$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% K_2HPO_4.

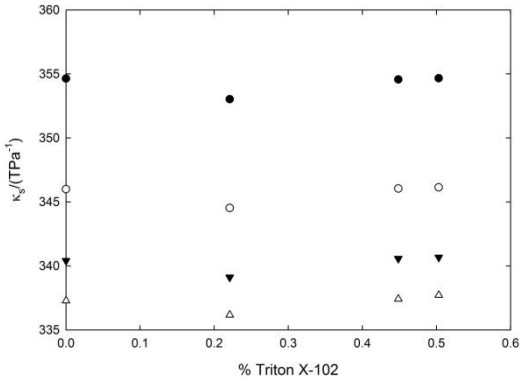


Figura 5-106: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – $K_2H_2PO_4$ (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 12.55% K_2HPO_4.

5.2.2.4 Sistema Triton X-102 – K_3PO_4 - agua.

Se realiza la caracterización del sistema parcialmente miscible, Triton X-102 – K_3PO_4 – agua. Para realizar el estudio de las propiedades físicas hay que determinar la parte miscible, que es la zona homogénea, aquí se hacen las medidas de propiedad, tanto de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido, los resultados de estas medidas experimentales aparecen en las Tablas A.57 –A.58 del anexo A. La parte homogénea y heterogénea viene acotada por la curva binodal, cuyos datos se facilitan en la Tabla B-3 del anexo B, además de que se determinan las rectas de reparto en la zona heterogénea, cuyos datos se muestran en la Tabla C-8 del anexo C. Tanto los datos de curva binodal, como de rectas de reparto han sido tomados de la bibliografía[29].

En función de los datos de propiedad que se han medido, se realiza el ajuste de dichos datos, tanto de índice de refracción, como de densidad, mediante las ecuaciones polinómicas (5.1) y (5.2), respectivamente. Los parámetros obtenidos se muestran en la Tablas 5-32 y 5-33.

Tabla 5-68: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.1) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) del índice de refracción del sistema Triton X-102 – K_3PO_4 – agua

2.53% K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3454	-0.2310	3.3172	-6.4642	$1.88\cdot10^{-4}$
298.15	1.3435	-0.2097	3.1708	-6.2365	$1.86\cdot10^{-4}$
308.15	1.3414	-0.2040	3.1171	-6.1465	$1.79\cdot10^{-4}$
318.15	1.3386	-0.1808	2.9196	-5.7917	$1.71\cdot10^{-4}$
5.01% K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3424	0.1246	$6.7316\cdot10^{-4}$	0.2255	$6.27\cdot10^{-7}$
298.15	1.3412	0.1220	$8.2678\cdot10^{-4}$	0.2188	$6.59\cdot10^{-7}$
308.15	1.3398	0.1248	-0.0387	0.2884	$6.15\cdot10^{-7}$
318.15	1.3384	0.1234	0.0199	0.0771	$1.05\cdot10^{-6}$
7.58% K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3466	0.1451	0.0374	0.0663	$2.87\cdot10^{-8}$
298.15	1.3454	0.1399	0.0981	-0.3045	$1.77\cdot10^{-8}$
308.15	1.3439	0.1498	-0.0778	0.2812	$1.96\cdot10^{-8}$
318.15	1.3426	0.1402	0.4196	-4.4215	$2.56\cdot10^{-8}$
10.26% K_3PO_4 n_D					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	1.3498	0.1845	26.6266	-925.5127	0.00
298.15	1.3584	0.0204	49.3126	-1559.0641	0.00
308.15	1.3472	0.0583	50.0565	-1638.5563	0.00
318.15	1.3457	-0.0541	58.8755	-1820.5497	0.00

[29] Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodríguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J., (2012), Triton X surfactans to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation, J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.

Tabla 5-69: Parámetros de ajuste de la ecuación polinómica (5.2) y las desviaciones cuadráticas medias (σ) de la densidad del sistema Triton X-102 – K_3PO_4 – agua.

2.53% K3PO4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9441	-0.2117	2.1088	-3.5874	$1.78\cdot10^{-4}$
298.15	6.9466	-0.3113	2.5728	-4.2521	$2.02\cdot10^{-4}$
308.15	6.9416	-0.2666	2.2466	-3.7625	$2.25\cdot10^{-4}$
318.15	6.9373	-0.2788	2.3138	-3.8364	$1.77\cdot10^{-4}$
5.01% K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9546	0.0922	-0.1914	0.9054	$3.57\cdot10^{-4}$
298.15	6.9518	0.0887	-0.2225	1.0055	$3.51\cdot10^{-4}$
308.15	6.9483	0.0814	-0.2102	1.0099	$3.45\cdot10^{-4}$
318.15	6.9442	0.0732	-0.1660	0.8881	$3.38\cdot10^{-4}$
7.58% K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9798	$-3.9648\cdot10^{-5}$	$8.4049\cdot10^{-5}$	$-1.0278\cdot10^{-6}$	$1.10\cdot10^{-5}$
298.15	6.9769	$-1.7332\cdot10^{-4}$	$9.2953\cdot10^{-5}$	$-1.2165\cdot10^{-6}$	$1.15\cdot10^{-5}$
308.15	6.9732	$-3.0538\cdot10^{-4}$	$1.0472\cdot10^{-4}$	$-1.5130\cdot10^{-6}$	$1.23\cdot10^{-5}$
318.15	6.9692	$-4.4631\cdot10^{-4}$	$1.1149\cdot10^{-4}$	$-1.6612\cdot10^{-6}$	$1.01\cdot10^{-5}$
10.26% K_3PO_4 ln ρ					
T (K)	*A*	*B*	*C*	*D*	*σ*
288.15	6.9959	0.7275	-9.9722	0.0000	$2.29\cdot10^{-6}$
298.15	6.9927	0.7535	-11.8805	0.0000	$1.72\cdot10^{-6}$
308.15	6.9888	0.8065	-15.1394	0.0000	$1.01\cdot10^{-6}$
318.15	6.9844	0.8018	-16.1793	0.0000	$9.58\cdot10^{-7}$

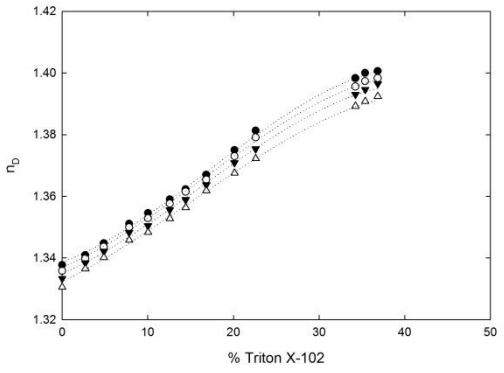


Figura 5-107: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4**.**

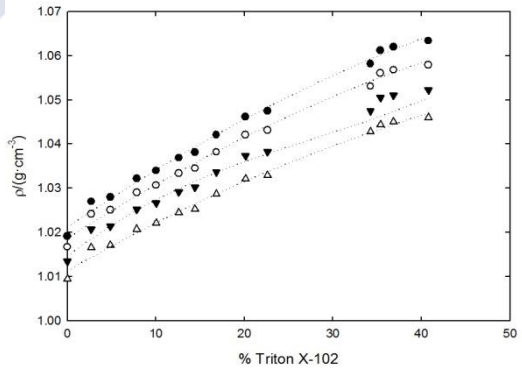


Figura 5-108: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4**.**

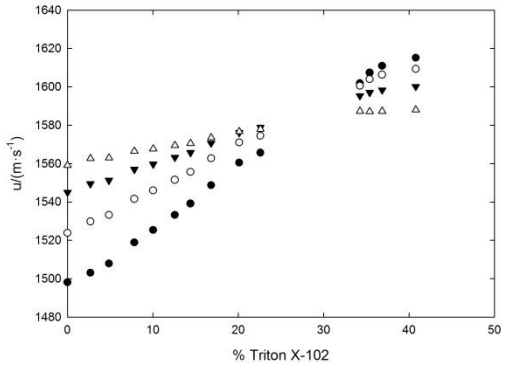


Figura 5-109: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4**.**

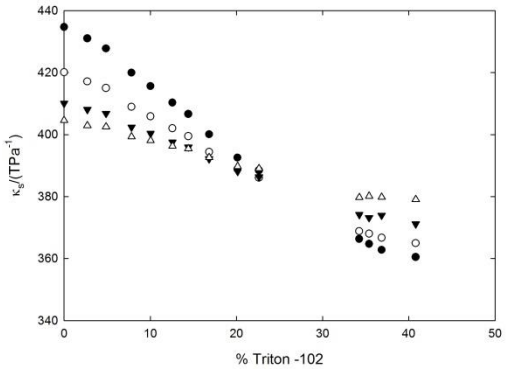


Figura 5-110: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 2.00% K_3PO_4**.**

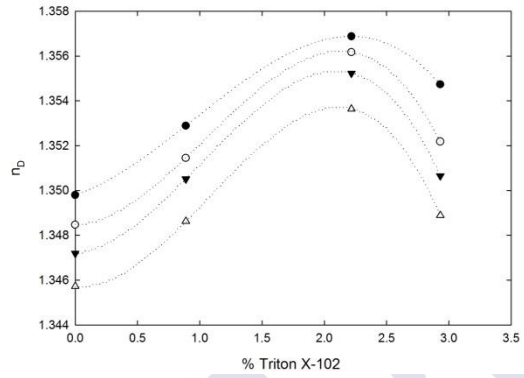


Figura 5-111: Isolíneas del índice de refracción para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4**.**

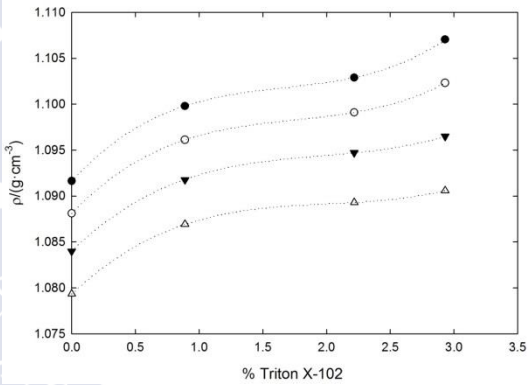


Figura 5-112: Isolíneas de la densidad para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4**.**

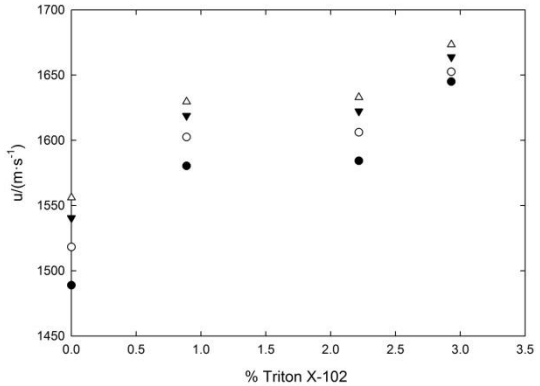


Figura 5-113: Isolíneas de la velocidad del sonido para el sistema ternario Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4**.**

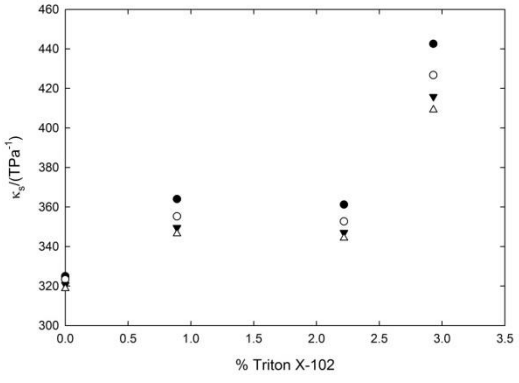


Figura 5-114: Isolíneas de la compresibilidad isoentrópica para el sistema Tritón X-102 (1) – K_3PO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K,▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., 10.26% K_3PO_4**.**

Se procede a comparar el comportamiento de dos sales con un surfactante, para las diferentes propiedades físicas estudiadas, índice de refracción, densidad, velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica. Se han elegido dos sales, concretamente, Na_2SO_4 y K_2HPO_4.

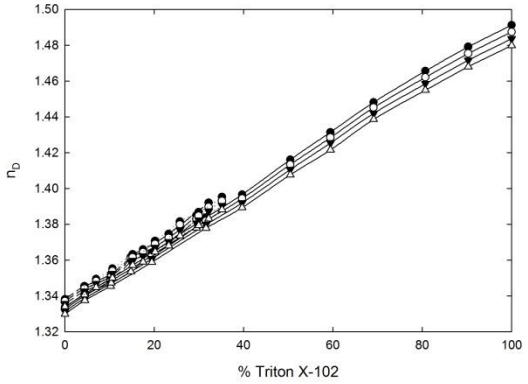


Figura 5-115: Comparación del índice de refracción para el sistema ternario Triton X-102 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., Sal Na_2SO_4 ó K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---) 2.52% Na_2SO_4, (….) 2.54% K_2HPO_4

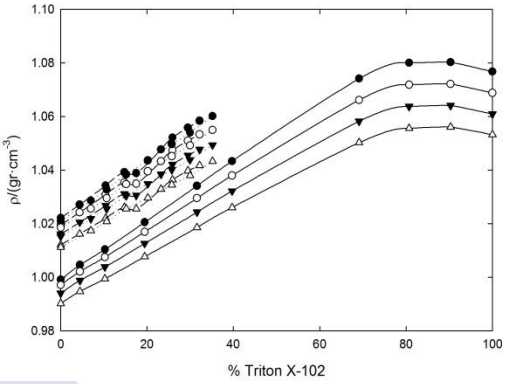


Figura 5-116: Comparación de la densidad para el sistema ternario Triton X-102 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., Sal Na_2SO_4 ó K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---) 2.52% Na_2SO_4, (….) 2.54% K_2HPO_4

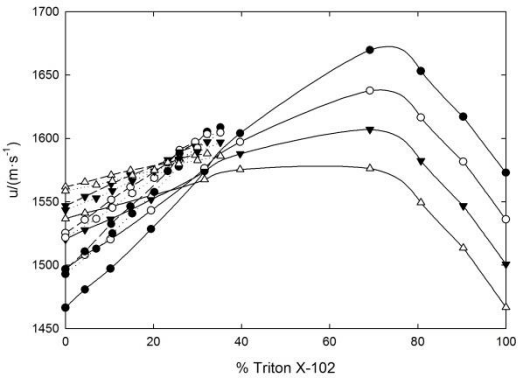


Figura 5-117: Comparación de la velocidad del sonido para el sistema ternario Triton X-102 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., Sal Na_2SO_4 ó K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---) 2.52% Na_2SO_4, (….) 2.54% K_2HPO_4

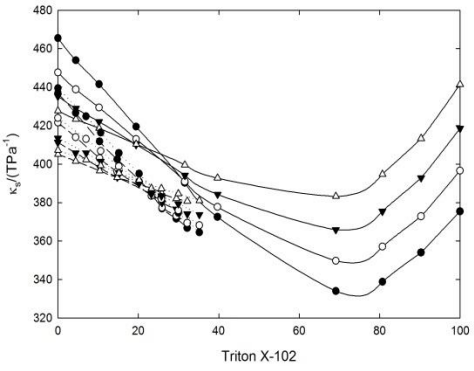


Figura 5-118: Comparación de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Triton X-102 (1) – sal (2) – agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., Sal Na_2SO_4 ó K_2HPO_4 (—) 0 % sal, (---) 2.52% Na_2SO_4, (….) 2.54% K_2HPO_4

Como se observa en las figuras anteriores, en el índice de refracción y la densidad, el comportamiento de las sales con un surfactante es el mismo. Sin embargo en la velocidad del sonido y en la compresibilidad isoentrópica, se produce un cruce en las

gráficas, lo que indica que se encuentra en el punto de concentración micelar critica (CMC)[30,31,32,33].

Según las gráficas Fig.. 5-115 – 5-118, se concluye que los sistemas ternarios formados por Triton X-102 – sal – agua, donde el Triton X-102 es un surfactante de tipo no iónico. El comportamiento del índice de refracción, como de la densidad es similar para todos los sistemas, tanto orgánico- acuoso, como acuoso-acuoso, por contra en los sistemas acuoso-acuoso se observa en la velocidad del sonido y en la compresibilidad isoentrópica, que las gráficas se cruzan, esto se debe a que se ha llegado a un estado de concentración micelar crítica (CMC), a partir de este punto el comportamiento de estos sistemas en las dos últimas propiedades físicas se invierte. En los casos expuestos en las gráficas anteriores se observa que esta concentración micelar critica oscila entre el 20% - 25% de polímero, a concentraciones bas bajas que en el caso del Tween 20

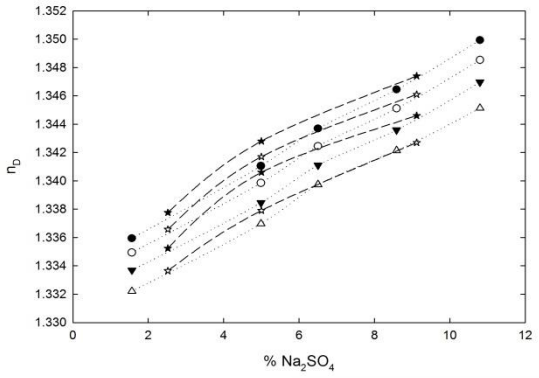


Figura 5-119: Comparación del índice de refracción para el sistema ternario Surfactante (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K.,(…..) Tween 20 (1), (---)(★) Tritón X-102 (1).

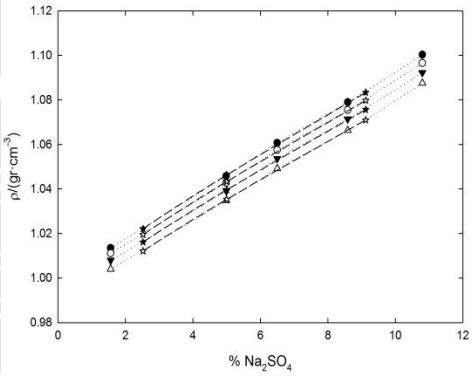


Figura 5-120: Comparación de la densidad para el sistema ternario Surfactante (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (…..) Tween 20 (1), (---)(★) Tritón X-102 (1).

[30] Samik Kumar Hait and Satya Priya Moulik, Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactans by Donor-Acceptor Interaction with Iodine and Correlation of CMC with Hydrophile-Lipophile Balance and Other Parameters of the Surfactants, J. Surfactans Deterg., 2001, 4, 303-309.

[31] Barry, B.W., Eini, D.I.D., (1976). Surface properties and micelle formation of long-chain polyoxoethylene noninoinc surfactants, J. Colloid Interf. Sci., 54, 3, 339-347.

[32] Liao, Q., Chai, J.,Bai, T., Wang, D., Sun, H., Liu,N. (2013), Effect of oil/water mass ratios on the composition and solubilization of microemulsion systems containing tween/alcohol/alkane/NaCl solution, Tenside, Surfact. Det., 50, 3, 186-191.

[33] Wang, M., Wu, D., Yao, Q., Shen, X., (2004), Separation and selectivity in micellar electrokinetic chromatography using sodium dodecyl sulfate micelles or Tween 20 modified mixed micelles, Anal. Chim. Acta, 519, 1, 73-78.

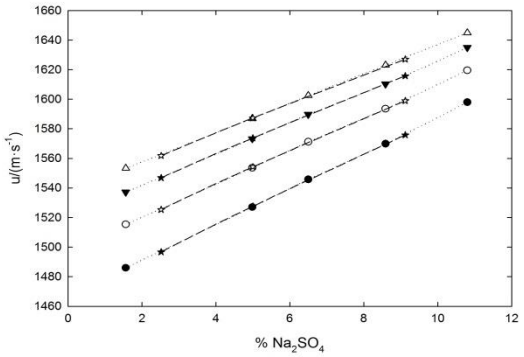


Figura 5-121: Comparación de la velocidad del sonido para el sistema ternario Surfactante (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (…) Tween 20 (1), (---)(★) Tritón X-102 (1).

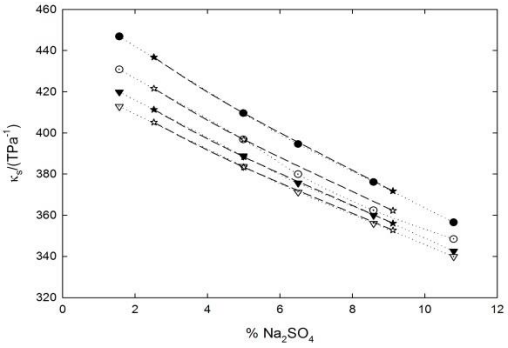


Figura 5-122: Comparación de la compresibilidad isoentrópica para el sistema ternario Surfactante (1) – Na_2SO_4 (2)- agua (3) a T = Δ 318.15 K, ▼ 308.15 K, ○ 298.15 K, ● 288.15 K., (…..) Tween 20 (1), (---)(★) Tritón X-102 (1).

Comparación del comportamiento de la una sal con dos surfactantes, como se ve en las gráficas 5-119 a 5-122, se procede a realizar la comparación de las diferentes propiedades físicas en función del % de sal, concretamente se ha elegido Na_2SO_4 con los dos surfactantes Tween 20 y Triton X-102. En las gráficas anteriores se ve que el comportamiento para las diferentes propiedades físicas estudiadas, índice de refracción, densidad, velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica es el mismo, por tanto, que la sal se comporta del mismo modo con los dos surfactantes, de lo que se deduce que es independiente del surfactante.

5.3 Bibliografía.

- Álvarez, M.S., Moscoso, F., Deive, F.J., Sanromán, M.A., Rodríguez, A., (2012), On the pahse behaviour of polyethoxylated sorbitan (Tween) surfactans in the presence of potassium inorganic salts, J. Chem. Thermodyn., 55, 151-158.
- Álvarez, M.S., Moscoso, F., Rodríguez, A., Sanromán, M.A., Deive, F.J., (2012), Triton X surfactans to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation, J. Chem. Thermodyn., 54, 385-392.
- Barry, B.W., Eini, D.I.D., (1976). Surface properties and micelle formation of long-chain polyoxoethylene noninoinc surfactants, J. Colloid Interf. Sci., 54, 3, 339-347.
- Deive, F.J., Rodríguez, A., Pereiro, A.B., Araújo, J.M.M., Longo, M.A., Coelho, M.A.Z., Canongia Lopes, J.N., EsperanÇa, J.M.S.S., Rebelo, L.P.N., Marrucho I.M., (2011), Ionic Liquid based aqueous biphasic system for lipase extraction, Green Chem., 54, 385-392.
- Ferreira, L.A., Teixeira, J.A., (2011), Salt Effect on the Aqueous Two-Phase System PEG 8000-Sodium Sulfate, J. Chem. Eng. Data.,56, 133-137.

- Freire, M.G., Claudio, A.F.M., Araújo, J.M.M., Coutinho, J.A.P., Marrucho, I.M., Rebelo, L.P.N. (2012), Aqueous biphasic systems: Aboost brought about by using ionic liquids, Chem. Soc. Rev., 41, 14, 4966-4995.
- Govindarajan, r., Divya, K., Perumalsamy, M., (2013), Phase Behavior and Density for Binary and Ternary Solutions of PEG 4000 + Triammonium Citrate + Water Aqueous Two Phase Systems at Different Temeperatures, J. Chem. Eng. Data., 58, 315-321
- Graca, M., Bongaerts, J.H.H., Stokes, J.R., Granick, S.,(2007), Friction and adsorption of aqueous polyoxyethylene (Tween) surfactants at hydrophobic surfaces, J. Colloid Interface Sci., 315, 2, 662-670.
- Jiang, R., Huang, Y-X., Zhao, J-X., Huang, C-C., (2009), Aqueous two-phase system of an anionic gemini surfactant and a cationic conventional surfactant mixture, Fluid Phase Equilibr., 277 ,114-120.
- Kalaivani, S., Srikanth, C.K., Regupathi, I.,(2012), Densities and Viscosities of Binary and Ternary Mixtures and Aqueous two-Phase System of Poly/ethylene glycol) 2000 + Diammonium hydrogen Citrate + Water at Different Temperatures, J. Chem. Eng. Data., 57, 2528-2534.
- Liao, Q., Chai, J.,Bai, T., Wang, D., Sun, H., Liu,N. (2013), Effect of oil/water mass ratios on the composition and solubilization of microemulsion systems containing tween/alcohol/alkane/NaCl solution, Tenside, Surfact. Det., 50,3, 186-191.
- Merchuck, J.C., (1998), Aqueous two-phase systems for proteine separation Studies on phase inversion, J. Chromat. B ,711, 285-293.
- Perumalsamy, M., Murugesan, T., (2009), Phase Compositions, Molar Mass, and Temperature Effect on Densities, viscosities, and Liquid-Liquid Equilibrium of Polyethylene glycol and Salt-Based Aqueous Two Phase Systems, J. Chem. Eng. Data., 54, 1359-1366.
- Regupathi, I., Covindarajan, R., Amaresh, S.P., Murugesan. T.,(2009), Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol 6000 + Triammoniun Citrate + Water Systems, J. Chem, Eng. Data, 54, 3291-3295.
- Samik Kumar Hait and Satya Priya Moulik, Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactans by Donor-Acceptor Interaction with lodine and Correlation of CMC with Hydrophile-Lipophile Balance and Other Parameters of the Surfactants, J. Surfactans Deterg., 2001, 4, 303-309.
- Saravanan, S., Reena, J.A., Rao, J.R., Murugesan, T., Nair, B.U.,(2006), Phase Equilibrium compositions, Densities, and Viscosities of Aqueous Two-Phase Poly(ethylene glycol) + Poly(acrylic acid) System at Various Temperatures, J. Chem. Eng. Data, 51 1246-1249.
- Silvério, S.C., Rodríguez, O., Teixeira, J.A., Macedo, E.A., (2010), Liquid-liquid equilibria of UCON + (sodium or potassium) phosphate salt aqueous two-phase systems at 23ºC. J. Chem. Eng. Data, 55, 1285-1288.

- Silverio, S.C., Wegrzyn, A., Lladosa, E., Rodríguez, O., Macedo, E.A., (2012), Effect of Aqueous Two-Phase System Constituents in Different Poly(ethylene glycol)-Salt Phase Diagrams, J. Chem. Eng. Data., 57,4, 1203-1508.
- Taboada, M.E., Galleguillos, H.R., Graber T.A., Alvarez-Benedí, J.,(2005), Density, viscosity, refractive index and electrical conductivity of saturated solutions of the lithium hydroxide + ethanol +water system at 298.15 K, and thermodynamic description of the solid–liquid equilibrium, Fluid Phase Equilibr., 235, 104-111.
- Ulloa, G., Coutens, C., Sanchez, M, Sineiro, J, Rodriguez, A., Deive, F,J, Nuñez, M.J., (2012), Sodium salt effect on aqueous solutions containing Tween 20 and Triton X-102, J. Chem. Thermodyn., 47, 62-67.
- Varade, D.,Bahadur, P.,(2004), Effect of hydrotropes on the aqueous solution behavior surfactants, J. Surfactants Deterg., 7, 3, 257-261.
- Wang, M., Wu, D., Yao, Q., Shen, X., (2004), Separation and selectivity in micellar electrokinetic chromatography using sodium dodecyl sulfate micelles or Tween 20 modified mixed micelles, Anal. Chim. Acta, 519, 1, 73-78.



Capítulo 6

Conclusiones

6 CONCLUSIONES. 181

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

6 CONCLUSIONES.

Se realizó un estudio de caracterización físico-química de sistemas binarios y ternarios en el rango de temperatura 288.15-318.15 K, a presión atmosférica, mediante datos obtenidos experimentalmente de índice de refracción, densidad y velocidad del sonido. A partir de las propiedades anteriormente mencionadas se han obtenido las propiedades derivadas, desviación de índice de refracción, volumen de exceso, y compresibilidad isoentrópica.

En el caso de los sistemas binarios orgánico-orgánico y orgánico-acuoso, las propiedades derivadas se han correlacionado mediante la ecuación de Redlich – Kister dependiente de la temperatura. Concretamente en los sistemas etanol-alcano y etanol-agua se observa que según aumenta el tamaño de la cadena de n-alcano, hay una tendencia expansiva, ya que aumenta tanto el peso molecular, como la longitud de la cadena. Por lo tanto, se produce una tendencia expansiva, que depende de la variación del empaquetamiento molecular. En este tipo de sistemas uno de los componentes contiene grupos polares y el otro es apolar o débilmente polar, por este motivo, el volumen de exceso es positivo. En relación al efecto de la temperatura, al ir aumentándola, se produce un efecto expansivo lo que hace que el volumen de exceso sea positivo.

Con respecto a los sistemas binarios *n*-hexano-*n*-alcano, se estudian las mismas propiedades físicas que en los casos anteriormente mencionados, para las mismas condiciones de temperatura y presión, con la diferencia que en estos sistemas el comportamiento es diferente, ya que se observa que las interacciones entre las moléculas de los dos componentes del sistema binario son más débiles que en estado puro, por lo cual el volumen de exceso es negativo. Esto se debe a que son moléculas apolares o débilmente polares.

En los sistemas ternarios etanol -*n*-hexano -*n*-alcano, se realiza el estudio de las mismas propiedades, en las mismas condiciones de temperatura y presión que en los sistemas anteriores. En este tipo de sistemas se produce un efecto de empaquetamiento. Respecto a los componentes que tienen características similares, entre los alcanos y el etanol se produce un exceso de volumen negativo, por lo tanto se muestra un carácter contractivo. Esto se debe a que se produce una disminución entre de la interacción de los grupos hidroxilo del etanol con los alcanos. Si el sistema es totalmente miscible, se calculan las propiedades derivadas, que son desviación del índice de refracción, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica y desviación de la compresibilidad isoentrópica.

Cuando se estudian los sistemas orgánico-acuosos, en los sistemas ternarios formados por etanol – *n*-alcano – agua, se observa que a mayor longitud de la cadena de alcano,

la zona homogénea donde se estudian las propiedades físicas disminuye su extensión. Se produce un empaquetamiento molecular debido a la diferencia de tamaño. A mayor tamaño de la cadena de n-alcano los valores de las isolíneas se hacen más negativos, por lo tanto el comportamiento es contractivo. Si se analizan las contribuciones ternarias, las interacciones disminuyen. Con respecto a la compresibilidad isoentrópica en los alcanos de cadena corta la compresibilidad tiene comportamiento expansivo, pero a medida que aumenta la longitud de la cadena este carácter varía y se vuelve contractivo.

En relación a la densidad a presión para el *n*-octano, la densidad toma un valor mayor cuanto más alta es la presión para una misma temperatura, sin embargo la densidad es menor a temperaturas más elevadas. Y con respecto a la tensión superficial esta propiedad disminuye según aumenta la temperatura, ya que la volatilidad es mayor a temperaturas más altas.

En relación a los sistemas acuoso - acuoso, los sistemas binarios de polímero-agua, son miscibles en todo el rango de concentraciones, se procede al ajuste de las propiedades derivadas mediante la ecuación de Redlich-Kister. Se observa que hay una desviación importante respecto a la idealidad y esto se debe a la gran diferencia entre el peso molecular del polímero y el peso molecular del agua. Por este motivo, se considera mejor la realización de un ajuste polinómico de las propiedades derivadas. En el caso de los sistemas sal –agua, no se puede usar el modelo de Redlich-Kister, porque el sistema no es completamente miscible y solo se puede llegar al punto de saturación de la disolución. Por lo tanto, no se pueden obtener propiedades derivadas, sino solamente propiedades experimentales, y el ajuste para este tipo de sistemas tiene que ser polinómico.

Finalmente se estudian los sistemas polímero-sal-agua, y en estos sistemas, hay que realizar los ajustes polinómicos, en las propiedades físicas, solamente es destacable en el caso de la velocidad del sonido y de la compresibilidad isoentrópica el cruce e inversión grafico que ocurre para estas propiedades a las diferentes temperaturas. En el punto de cruce es destacable que se encuentra una concentración de agregación, por lo tanto en este tipo de sistemas, se observan diferentes estados de agregación, que siempre es función del surfactante utilizado para el estudio (Tween 20 o Triton X-102). En los casos expuestos en los capítulos de resultados y discusión se observa que esta concentración de agregación oscila entre el 20% - 25% de concentración de polímero. Por el contrario, si se compara el comportamiento de la una sal con los dos surfactantes, se observa que las propiedades físicas en función del % de sal, en todos los casos, índice de refracción, densidad, velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica es el mismo, es decir, la sal se comporta del mismo modo con los dos surfactantes, de lo que se deduce que es independiente del surfactante utilizado.



Capítulo 7

Apéndice

7 APÉNDICE 185

7.1 Artículos aceptado – publicados 185

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

7 APÉNDICE.

7.1 Artículos aceptado – publicados.

J. Chem. Thermodynamics 58 (2013) 245–253

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Volumetric properties of (dialkyl carbonate + *n*-alkane) mixtures at high pressures: Experimental measurement and Nitta–Chao model prediction

Ana Gayol, Lidia M. Casás [1,*], Raquel E. Martini [2], Alfonsina E. Andreatta [2,3], José L. Legido

Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Vigo, Lagoas Marcosende s/n, E-36310 Vigo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 18 September 2012
Received in revised form 24 October 2012
Accepted 19 November 2012
Available online 29 November 2012

Keywords:
Dialkyl carbonate
n-Alkane
Density
Tait equation
Nitta–Chao model

ABSTRACT

The present work reports valuable experimental high-pressure density data for dimethyl carbonate, diethyl carbonate, *n*-octane, *n*-decane pure components and their binary mixtures (dialkyl carbonate + *n*-alkane) at temperatures between (288.15 and 308.15) K and pressures between (0.1 and 40) MPa. The experimental density values were compared with experimental information available in the literature. While the volumetric properties for (dimethyl carbonate + *n*-alkane) were reported in many works, the (diethyl carbonate + *n*-alkane) were less studied. The purpose of this study is to extend the available experimental information about the thermophysical behavior of this kind of mixtures, which is useful in the fuel field. The experimental density data were correlated using a modified Tait equation and were predicted by Nitta–Chao group contribution model.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the last years, organic carbonates as dimethyl and diethyl carbonates have been considered as replacement of traditional oxygenated gasoline additive such as methyl tertiary butyl ether. This compound, widely used as gasoline additive for octane and oxygen enhancement, was found to be polluting groundwater, it is not biodegradable and it is a potential human carcinogen [1]. On the other hand, dialkyl carbonates are non-toxic and environmentally friendly products capable to reduce pollutant emissions as carbon monoxide, nitrogen oxides, hydrocarbons and particulate matter [2]. They have high oxygen content, which makes them an outstanding oxygenate, have good blending octane and they do not phase separate in a water stream [3]. Furthermore, these kinds of molecules as dimethyl carbonate and diethyl carbonate have been proposed as lubricants of the new refrigerants, hydrofluorocarbons and as paint solvents [4].

Moreover, gasoline is a mixture of C_4 to C_{12} hydrocarbons, including aliphatic and aromatic hydrocarbons. Consequently, the study of volumetric properties of (dialkylcarbonate + *n*-alkane) mixtures is important to analyze the use of dimethyl carbonate and diethyl carbonate as fuel additive. For this reason, several authors have studied this kind of systems in recent years. The available information about volumetric properties of dimethyl carbonate [5–7], diethyl carbonate [7], *n*-octane [5,8–10], and *n*-decane [6,8] pure component and (dialkyl carbonate + *n*-alkane) binary systems, are summarized in table 1 including the reference, temperature, and pressure range. As can be observed, the volumetric properties of pure components were studied in a wide range of temperature and pressure as well as for (dimethyl carbonate + *n*-octane) [5,11,12] and (dimethyl carbonate + *n*-decane) systems [6,12]. However, the volumetric properties for diethyl carbonate with these alkanes are scarce and it is only available at atmospheric pressure from our knowledge [13,14]. In this way, this work studies the density of dimethyl carbonate, diethyl carbonate, *n*-octane, *n*-decane pure component, and (dialkyl carbonate + *n*-alkane) binary mixtures in a broader range of temperature {from (288.15 to 318.15) K} and pressure {from (0.1 to 40) MPa}.

A modified Tait equation [15] was used to fit the density values and to obtain the derived properties such as isothermal compressibility coefficient (κ_T), isobaric thermal expansivity coefficient (α_P) and internal pressure (π). Also, the ability of the Nitta–Chao [16] model for the prediction of density values and derived properties was determined in this work for all systems studied.

2. Experimental

2.1. Materials

n-Octane (⩾0.99 mass fraction) and *n*-decane (⩾0.99 mass fraction) were supplied by Sigma Aldrich, while dimethyl carbonate

* Corresponding author. Tel.: +34 986 812294; fax: +34 986 814069.
E-mail address: lmcasas@uvigo.es (L.M. Casás).
[1] Present address: Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP), École Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles, Université de Pau et des Pays de l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau, France.
[2] Present address: IDTQ – Grupo Vinculado PLAPIQUI – CONICET – FCEFyN – Universidad Nacional de Córdoba, X5016GCA, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba.
[3] Present address: Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, 2400, San Francisco, Córdoba, Argentina.

0021-9614/$ - see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.011

Journal of chemical & engineering data

Article

pubs.acs.org/jced

Surface Tension of Dialkyl Carbonates + (Alkanes or 1,4-Dimethylbenzene) and 1,4-Dimethylbenzene + Alkanes Binary Mixtures at T = 308.15 K

Ana Gayol,[†] Lidia M. Casás,*[,‡] Alfonsina E. Andreatta,[§,∥] Raquel E. Martini,[∥] and José L. Legido[†]

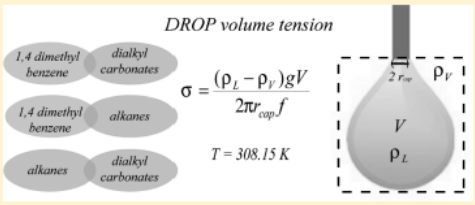
[†]Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Vigo, Lagoas Marcosende s/n E-36310, Vigo, España

[‡]Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), École Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles, Université de Pau et des Pays de l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau, France

[§]Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco. Av. de la Universidad 501, 2400, San Francisco, Córdoba, Argentina

[∥]IDTQ, Grupo Vinculado PLAPIQUI, CONICET-FCEFyN, Universidad Nacional de Córdoba, X5016GCA, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina

ABSTRACT: New experimental surface tension data are reported for binary mixtures of dimethyl carbonate and diethyl carbonate with octane, decane, and 1,4-dimethylbenzene and 1,4-dimethylbenzene with octane and decane at 308.15 K and atmospheric pressure. These experimental results are compared with those reported in the literature at different temperature when they are available. The experimental results show that surface tension of these compounds depends systematically on temperature. The surface tension deviation calculated was fitted by the Redlich−Kister polynomial equation. The adjustable parameters obtained for each system are reported with the standard deviations between experimental and calculated values.



■ INTRODUCTION

Dialkyl carbonates are nonirritating and nontoxic chemicals used in the chemical industry in applications like the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals, extractive processes, paint solvents, battery technology, and so forth.[1−3] In particular, for their excellent combustion characteristics, organic carbonates such as dimethyl (DMC) and diethyl carbonates (DEC) have been considered for their addition to fuel to replace traditional oxygenated gasoline additives such as methyl tertiary butyl ether (MTBE).[4,5] Also, they have been proposed as lubricants to replace chlorofluorocarbons (CFCs) with new hydrochlorofluorocarbon refrigerants (HFCs).[2,6] For this reason, thermophysical data of mixtures containing these alkyl carbonates with main constituents of gasoline and lubricants are of particular interest. In this sense, surface tension has an important role in several industrial process, especially influencing those that involve mass transfer phenomena, for example, distillation, absorption, chemical reaction in fluid surfaces, membrane operation, and particularly in lubrication processes.[7]

Thus, this work is a continuation of the studies on the thermophyscial properties of binary mixtures containing dialkyl carbonates, alkanes, and alkylbenzene.[8−12] In particular, in this manuscript, new experimental data of the surface tension for binary mixtures of dimethyl carbonate and diethyl carbonate with octane, decane, and 1,4-dimethylbenzene and 1,4-dimethylbenzene with octane and decane at 308.15 K and atmospheric pressure are presented. From these data, the surface tension deviation was calculated, and the results were fitted with the Redlich−Kister polynomial equation.[13] The influence of the chain length of dialkyl carbonate and alkanes as well as the temperature effects on this property were also analyzed.

■ EXPERIMENTAL SECTION

The components employed in this work were: decane (≥ 0.99 mole fraction) supplied by Sigma Aldrich, and octane (≥ 0.995 mole fraction), dimethyl carbonate (≥ 0.99 mole fraction), diethyl carbonate (≥ 0.995 mole fraction), and 1,4-dimethylbenzene (≥ 0.99 mole fraction) supplied by Fluka. Until their use, the chemicals were stored under sun and humidity protection conditions. These products were not subjected to further purification processes. For the sample preparation, liquids were weighed using a Mettler AE-240 Delta Range balance with a precision of ± $5 \cdot 10^{-5}$ g. With the purpose to avoid losses by evaporation, the compounds were weighed in increasing order of volatility. The uncertainty in the mole fractions of the prepared mixtures was estimated as ± 10^{-4}.

Received: November 29, 2012
Accepted: January 23, 2013
Published: February 11, 2013

ACS Publications © 2013 American Chemical Society

ELSEVIER

Journal of Molecular Liquids 135 (2007) 105–114

journal of MOLECULAR LIQUIDS

www.elsevier.com/locate/molliq

Temperature influence on solution properties of ethanol + *n*-alkane mixtures

A. Gayol [a], M. Iglesias [b,*], J.M. Goenaga [c], R.G. Concha [c], J.M. Resa [c]

[a] *Laboratorio de Propiedades Físicas, Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación (C.A.C.T.I.), Universidad de Vigo, 36200 Vigo, Spain*
[b] *Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili, Avinguda Països Catalans 26, Campus Sescelades, 43007 Tarragona, Spain*
[c] *Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, Apto. 450, 01006 Vitoria, Spain*

Received 20 December 2005; accepted 5 November 2006
Available online 28 March 2007

Abstract

This paper contains the results of a new experimental study of the effect of temperature on density, refractive index on mixing and ultrasonic velocity for a number of linear *n*-alkanes combined with ethanol. The experimentally derived functions were also compared with those predicted by different theoretical procedures. A qualitative analysis reveals that structure disruptions are predominant in ethanol + *n*-alkane mixtures. This effect is reinforced when the temperature or solute chain length rises. A perusal of deviations between the experimental and calculated derived magnitudes shows that the predictive procedures give a qualitative estimation for the studied mixtures due to their high nonideality. Disposable literature was compared and commented upon.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ultrasonic velocities; Refractive indices; Densities; Ethanol; *n*-Alkane

1. Introduction

The internal mechanisms of mixing phenomena are far from being clear and completely understood and usually theoretical models only show a rough approach of experimental thermodynamics. Due to this fact, physicochemical measurements are necessary although difficult since they require sophisticated devices, and the data, when measured, may be unreliable due to complex problems associated with the mixing process and operating conditions of the unit operations in process. Most of the available literature data are related to standard condition, although the knowledge of how temperature and pressure modify physical properties is necessary for a complete multicomponent description of mixtures and extending conclusions observed at laboratory conditions. Understanding the mechanisms of interaction in binary mixtures is a reliable path to attempt multicomponent interactions. Keeping in mind the industrial and scientific interests, our laboratories have been actively engaged in the measurements of various thermophysical properties and phase equilibria, as a part of our research program on the thermodynamics of different chemical processes such as separation units for recovering industrial solvents, food engineering, or pharmacological applications [1–9]. In this work, our attention is focussed on the measurement of thermodynamic properties to understand mixing mechanisms (change of hydrogen bond potency, steric hindrance, influence of temperature, etc.) in modified extraction procedures for dehydration of ethanol, using different combinations of *n*-alkanes as cosolvents, as well as to gather new experimental information for data base applications and model formulations. The use of cosolvents to reinforce the separation azeotropic matrix, introduces highly nonideal new interactions into mixtures [10]; experimental data are needed, as well as adequate and accurate estimation procedures. It is the purpose of this study to analyze these factors by the measurement of different magnitudes, due to its relation with other thermodynamic properties, and sensitivity to structure molecular effects.

Ethanol has been used in the last few years as a distillation entrainer or extractive solvent in the chemical industry, as a carrier or additive in food and pharmaceutical processes, and in antimicrobial applications for medical uses. This molecule contains a hydrophilic hydroxyl group which is available to hydrogen-bond of similar compounds, and a residual end conferring a degree of hydrophobicity on the molecule. The mixing properties vary with

* Corresponding author. Fax: +34 977559621.
E-mail address: miguelangel.iglesias@urv.net (M. Iglesias).

0167-7322/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.molliq.2006.11.012

Physics and Chemistry of Liquids, 2013
Vol. 51, No. 3, 404–413, http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2012.760086

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Density, speed of sound, refractive index and derivatives properties of the binary mixture *n*-hexane + *n*-heptane (or *n*-octane or *n*-nonane), $T = 288.15 - 313.15$ K

A. Blanco, A. Gayol*, D. Gómez-Díaz and J.M. Navaza

Department of Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

(*Received 13 September 2012; final version received 15 December 2012*)

This article reports experimental values of refractive index n_D, density ρ, speed of sound u, isentropic compressibility κ_s, excess molar volume of mixing V_E, deviations of refractive index δn_D and isentropic compressibility $\delta\kappa_s$ of the binary mixture *n*-hexane + *n*-alkane from T = (288.15 to 323.15) K and atmospheric condition. The corresponding excess derived property was computed from the experimental data. Parameters of analytical expressions which represent the composition dependences of the derived property are reported. Values of physical properties were compared with the results obtained by different prediction methods.

Keywords: mixing properties; *n*-alkane; estimation; temperature

1. Introduction

A lot of chemical industries present different kinds of liquid mixtures in their processes, and for this reason it is necessary to pay attention to the thermodynamic studies and modelling, test and development to optimal industrial designs and simulations. The interactions between different molecules are responsible for non-ideal mixing properties of solvents, and these interactions influence over the value of physico–chemical properties.

As a part of the investigation on the thermodynamics of liquid mixtures present in chemical processes, our research team have performed studies on physical properties of binary and multicomponent mixtures which involved in separation units for industrial solvents recovery, food engineering or pharmacological applications [1–7].

The measures of different physico–chemical and derivative properties of solutions have been shown to be useful in understanding the solute–solvent interaction and packing effects of solutes with solvent molecules. The values of the derived properties considered in this work are excess molar volumes, refractive index changes in the mixture and changes of isentropic compressibilities, which provide information on *n*-hexane + aliphatic *n*-alkane mixture interactions between solvent and solute molescules as the mole fraction of *n*-hexane is increased and the efficiency of packing. In aliphatic environment, the properties generally shown are dispersive interactions; the structure is modified by *n*-hexane and expanding the mixture. The purpose of this study is to perform the analysis of these factors in aliphatic solvent mixtures using the measurement of these properties, by its relation to thermodynamic quantities and sensitivity for the effects of molecular structure.

*Corresponding author. Email: anamaria.gayol@usc.es

© 2013 Taylor & Francis

Physics and Chemistry of Liquids, 2013
Vol. 51, No. 3, 381–403, http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2012.753601

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Temperature dependence of thermophysical properties of ethanol + *n*-hexane + *n*-heptane

A. Blanco[a], A. Gayol[b]*, D. Gómez[a] and J.M. Navaza[a]

[a]*PF&PT Research Team, Chemical Engineering Department, School of Engineering, University of Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa, E-15782 Santiago de Compostela (España), Spain;* [b]*Chemical Engineering Department, University of Vigo, Lagoas Marcosende, 36310 Vigo, Vigo, Spain*

(*Received 2 September 2012; final version received 25 November 2012*)

This present article shows the analysis of different physico-chemical properties (density, speed of sound and refractive index) and excess properties (excess volume, excess isentropic compressibility and refractive index deviation) and the temperature dependence of the ternary mixture ethanol + *n*-hexane + *n*-heptane in the range 288.15–323.15 K and at atmospheric pressure. The derived properties were computed from the experimental data and were fitted to the Cibulka equation.

Keywords: refractive indices; excess molar volume; speed of sound; isentropic compressibilities; temperature; ethanol; *n*-alkane; equation of state; prediction

1. Introduction

Ternary systems and their thermodynamic behaviour have been studied in recent years. [1,2] These systems are involved in applications for food engineering or pharmaceutical. [1,2]

In this work, we studied several thermodynamic properties to understand the mechanism of mixing in extraction procedures for the purpose of dehydration of ethanol using *n*-hexane + *n*-heptane. Although these are common substances, data are only available in binary mixtures. [2,3]

Ethanol is currently used as a solvent for the extractive distillation in the chemical industry, in food, pharmaceutical and as an additive for fuels or gasoline.

Experimental values of selected physical properties are studied for the system ethanol + *n*-hexane + *n*-heptane. It is noted that as the mole fraction of *n*-alkanes increases, the efficiency of packing decreases. A data analysis was then done, and a correlation with the Cibulka equation was therefore established.

A study of the differences between experimental and make results are eventually discussed.

2. Experimental

2.1. *Chemicals*

The substances employed were supplied by Merck (Lichrosolv quality), Ethanol C.A.S Nº 64-17-5, *n*-hexane C.A.S Nº 110-54-3, *n*-heptane C.A.S. Nº 142-82-5. Their

*Corresponding author. Email: anamaria.gayol@usc.es

© 2013 Taylor & Francis

Physics and Chemistry of Liquids
Vol. 50, No. 6, November–December 2012, 798–811

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Thermophysical properties of the ternary mixture ethanol + *n*-hexane + *n*-octane in function of the temperature

Antonio Blanco, Ana Gayol*, Diego Gómez-Díaz and José Manuel Navaza

PF&PT Research Team, Department of Chemical Engineering, School of Engineering, University of Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa, E-15782 Santiago de Compostela, España

(*Received 2 August 2012; final version received 8 August 2012*)

This article presents the analysis of the following physical properties such as refractive indices, excess molar volumes, sound velocity and the temperature dependence of the ternary system ethanol + *n*-hexane + *n*-octane in the temperature range 288.15–323.15 K at atmospheric pressure. The derived properties are calculated from data obtained experimentally and fitted to Cibulka equation.

Keywords: refractive indices; excess molar volume; ultrasonic velocities; isentropic compressibilities; temperature; ethanol; *n*-alkane; equation of state; prediction

1. Introduction

A review of the literature reported that studies related to different amounts of electrolytes in the ternary mixture are scarce. In recent years, a study was made of the properties of this mixture are involved in the engineering of food or pharmaceutical applications [1–5].

In this article, we study the measurements of the thermodynamic properties to understand the mechanisms for mixing the modified extraction procedures for dehydration of ethanol using *n*-hexane + *n*-octane and to obtain new experimental data applications database and modelling. For substances that are not common, however, only binary mixtures of the data are available.

The ethanol was used in recent years to extract solvent in the chemical industry as an additive in food and pharmaceutical processes and their uses as antimicrobials for medical use as a fuel additive and gasoline. In the mixture of ethanol + *n*-hexane + *n*-octane, the experimental values of the set of properties measured provide information on the mixture as the mole fraction of *n*-alkanes increases, and decreasing the efficiency of packaging. These factors were analysed based on the measurement of different magnitudes, and are related with other thermodynamic properties. This article presents a study that addresses the effect of temperature on these properties.

The magnitudes' corresponding derivatives were correlated with the implementation of Cibulka equation. Careful interpretation of the deviations between the data

*Corresponding author. Email: anamaria.gayol@usc.es

ISSN 0031–9104 print/ISSN 1029–0451 online
© 2012 Taylor & Francis
http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2012.722064
http://www.tandfonline.com

Physics and Chemistry of Liquids, 2013
Vol. 51, No. 2, 233–246, http://dx.doi.org/10.1080/00319104.2012.737792

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Refractive indices, excess molar volumes and isentropic compressibilities of the mixture of ethanol + *n*-hexane + *n*-nonane in function of the temperature

A. Blanco, A. Gayol*, D. Gómez and J.M. Navaza

PF&PT Research Team, Department of Chemical Engineering, School of Engineering, University of Santiago de Compostela, Rua Lope Gómez de Marzoa, E-15782 Santiago de Compostela, España

(*Received 10 August 2012; final version received 4 October 2012*)

This study presents the analysis of different thermodynamic properties (refractive indices, excess molar volumes and ultrasonic velocity) and the temperature dependence of the ternary mixture ethanol + *n*-hexane + *n*-nonane at the range 288.15–323.15 K and atmospheric pressure. The derived properties were computed from experimental data and were fitted to the Cibulka equation.

Keywords: refractive indices; excess molar volume; ultrasonic velocities; isentropic compressibilities; temperature; ethanol; *n*-alkane; equation of state; prediction

1. Introduction

Reviews of the literature observation that studies the physical properties related to the ternary mixtures are scarce and higher-order multicomponent systems, in particular, are virtually non-existent. Current studies found that properties of mixtures are involved in the engineering of food or pharmaceutical applications [1–5].

This study focuses on the measurement of thermodynamic properties in order to understand the mechanisms of mixing in modified extraction procedures for the dehydration of ethanol using *n*-hexane + *n*-nonane and make a compilation of experimental data for database applications and the formulation of models. Although not a common substance, however, only data for binary mixtures are available [5,6].

Ethanol has been used in the past few years as a distillation entrainer or extractive solvent in the chemical industry, as a carrier or additive in food and pharmaceutical processes, in antimicrobial applications for medical uses and as a fuel or gasoline additive. Ethanol contains a hydrophilic hydroxyl group which is available to hydrogen-bond to similar compounds. To understand the mechanisms of interaction with ethanol + *n*-hexane + *n*-nonane mixtures is a reliable path to attempt multicomponent interactions. The experimental values of the set of measured properties provide information about ethanol + *n*-hexane + *n*-nonane as the mole fraction of *n*-alkanes is increased, as well as diminution of the

*Corresponding author. Email: anamaria.gayol@usc.es

© 2013 Taylor & Francis

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA