Termodinámica Química: de los Fundamentos a la Aplicación

Ana M.ª Mainar Fernández

Grupo de Termodinámica Aplicada y Superficies (GATHERS-I3A)

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza, 5009-Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2009. Sección de Químicas

Resumen

Este trabajo constituye un documento de revisión científica de algunas de las oportunidades que actualmente ofrecen los estudios experimentales y teóricos en el campo de la Termodinámica Química. A partir del legado científico recibido, eminentemente fundamental, se describe un viaje personal hacia la transferencia de conocimiento con la motivación adicional que supone el establecer sinergias con otras disciplinas. Este recorrido transcurre a través de las aportaciones que el estudio de los equilibrios de fases está realizando en campos tan diversos como la síntesis selectiva de productos orgánicos, los sistemas de refrigeración y la extracción y fraccionamiento de productos valiosos a partir de matrices sólidas. En todos los casos aquí analizados, los métodos experimentales y los modelos moleculares empleados resultarán claves para seleccionar y generar productos más limpios y seguros que poco a poco están permitiendo reescribir una Química desprovista de cualquier significado peyorativo.

1 Introducción

El Área de Química Física de la Universidad de Zaragoza, una gran desconocida para muchos, alberga una amplia trayectoria dedicada a la Termodinámica Química que se ha caracterizado por un trabajo tan concienzudo y meticuloso como discreto en sus manifestaciones. La determinación de las propiedades termofísicas de fluidos y mezclas, el estudio y la interpretación de cómo las interacciones intermoleculares son capaces de explicar el comportamiento macroscópico de los sistemas requieren un adiestramiento tan exigente en la medida y en la observación de los fenómenos experimentales que me traen a la memoria las palabras que un antiguo profesor dirigió a uno de sus discípulos en el laboratorio: –¿No ves como resbalan las moléculas de tercbutanol por el vaso de precipitados?—. Esta imagen, ya lejana en el tiempo, encierra el espíritu del químico-físico zaragozano, de sus objetivos básicos y del sacrificado oficio con el que se llenaron cientos de páginas de datos experimentales de equilibrio de fases y de propiedades termofísicas, siempre útiles para que terceros hiciesen uso de ellos.

Pero, ¿hay algo más allá de esas miles de horas detrás de un catetómetro o del arduo trabajo en la aplicación de los modelos teóricos? Más aún, ¿cuál es el papel

actual de la Química Física en España? Desafortunadamente no es el que tiene en otros países avanzados de nuestro entorno, ni el que le correspondería como rama fundamental de la Química que es. Esta situación, ganada a pulso en mi opinión, ha podido tener su origen en dos circunstancias: la primera debida a la propia naturaleza de la disciplina, constituida por ramas tan diferentes (Termodinámica Química, Electroquímica y Cinética) que han evolucionado, unas al margen de las otras, con desigual fortuna. Y la segunda, es la suma de esa dispersión interna y de su carácter fundamental que le han impedido, en gran medida, observar (lo que resulta sorprendente) las demandas de su entorno. De esta forma, la rigurosa e introvertida Química Física española no ha sabido satisfacer suficientemente las necesidades de químicos orgánicos, inorgánicos, analíticos, ingenieros, físicos o biólogos que han optado por auto-asistirse, en la mayoría de los casos con la pérdida del rigor propia de los no especialistas.

Sin embargo, como todas las áreas de conocimiento "frontera", la posición de la Química Física es inmejorable para destacar, junto con otras ciencias, en la asunción de nuevos desafíos, en la resolución de problemas y en definitiva en la transferencia de conocimiento. Pero para ello deberá ser capaz de identificar los campos de interés en los que existan demandas y eliminar los vacíos de comunicación existentes actualmente entre experimentalistas y teóricos. Una misión nada fácil pero tampoco imposible.

Teniendo en cuenta estas directrices, a lo largo de las siguientes páginas veremos como desde los fundamentos teóricos y prácticos de la Termodinámica Química puede abordarse el planteamiento de problemáticas tan diversas como interesantes y actuales, siempre con la motivación que supone el establecimiento de sinergias con otras disciplinas y áreas de conocimiento. En concreto se mostrará la importancia del disolvente y de las disoluciones en campos tan diversos como el de la selectividad y velocidad de reacciones orgánicas, el de la refrigeración por absorción y el de la obtención de productos valiosos a partir de matrices vegetales sólidas.

2 Las solubilidades de gases en líquidos a presión atmosférica: tras las huellas del agua.

El interés que los procesos de disolución han despertado en el hombre no es nuevo y ya fue evidenciado por los alquimistas en su búsqueda del disolvente universal, el *Alkahest* o *Menstruum Universale* según Paracelso. Aunque desde el establecimiento de las bases de la química moderna no se pretende encontrar ese *Menstruum Universale*, es cierto que una parte de los esfuerzos investigadores están dirigidos a esclarecer el papel que desempeña el medio en numerosos procesos.

El agua es el disolvente más común, sin duda por ser una de las sustancias naturales más difundidas y familiares y uno de los compuestos más notables de la naturaleza. Nuestro cuerpo contiene alrededor de un 70% en peso, aproximadamente, el mismo porcentaje de la superficie terrestre cubierta por océanos y mares. Sus singulares características físicas y químicas son las responsables no sólo de la evolución de la vida, sino del mantenimiento de un ambiente apropiado para el desarrollo de las especies del planeta: permanece en estado líquido en un intervalo de temperatura adecuado para los procesos vitales, es una de las pocas sustancias que al congelarse se expande, disminuyendo su densidad y haciendo posible la vida bajo la capa de hielo que se

forma. No obstante, no puede olvidarse que los disolventes no acuosos gozan también de un marcado protagonismo en química orgánica, bioquímica, metalurgia, electroquímica para, respectivamente, trabajos de síntesis, solubilización de proteínas (insulina, hemoglobina...), enzimas y vitaminas, obtención electrolítica de materiales (aluminio), funcionamiento y conservación de electrodos de litio o magnesio. Ante este panorama surgen inmediatamente las cuestiones sobre la relación que existe entre la estructura del disolvente y su comportamiento en el proceso de disolución o sobre lo que sucede a nivel macroscópico y microscópico.

Hasta ahora, la Ciencia no ha conseguido dar a esas cuestiones una respuesta de validez general, indudablemente por la complejidad intrínseca del estado líquido y por los múltiples factores que gobiernan el proceso de disolución. La labor a desarrollar en esos frentes es aún considerable y sigue siendo objeto de numerosos proyectos entre los cuales, aquellos que se refieren a procesos de aplicación industrial y de impacto ambiental cobran cada vez mayor relevancia.

Dentro de este engranaje que conforma lo que podríamos denominar la química de la disolución, las solubilidades de gases en líquidos constituyen una pieza muy destacada. Las bajas solubilidades que presentan algunos gases y la variedad en su tamaño y forma hacen que este campo de estudio sea un test inmejorable de teorías del estado líquido. Desde el punto de vista práctico, la solubilidad de gases resulta relevante no sólo en el estudio de procesos industriales, sino en ámbitos diferentes como la Medicina, Farmacia o Biología. Por ejemplo algunos procesos de intoxicación o anestesia son debidos a la perturbación que algunos gases y vapores de sustancias halogenadas (cloroformo, halotano...) disueltos en los líquidos corporales son capaces de producir en la permeabilidad iónica de las membranas. También pueden citarse la mejora de medios para el cultivo de microorganismos y los trabajos para la obtención de atmósferas artificiales en astronáutica y buceo.

Aparte de estos ejemplos clásicos, uno de los campos de aplicación de las solubilidades de gases en líquidos es el de la caracterización de los disolventes para su selección como medios idóneos en el desarrollo reacciones orgánicas de tipo asimétrico. El modelado empírico de algunas de las propiedades del disolvente es una de las herramientas más empleadas por la Química Orgánica para obtener información sobre la cinética de las reacciones. En particular, la velocidad y la selectividad (endo/exo) en medio acuoso de algunas reacciones de cicloadición tipo Diels-Alder (Nobel de Química, 1950) están gobernadas por características del disolvente tales como el efecto solvófobo (*Sp*), su capacidad de establecer interacciones por puente de hidrógeno (HBD) y su polaridad-polarizabilidad. En la bibliografía³⁻⁶ aparecen numerosos estudios que atribuyen el aumento de la velocidad de estas reacciones al carácter solvófobo y a la capacidad HBD del medio acuoso en el que se desarrollan. Así mismo, se apunta que ese mismo efecto (*Sp*) parece ser el responsable del aumento de la selectividad endo/exo en algunos medios de reacción. ⁷⁻⁹

En este sentido, alcoholes fluorados¹⁰ como el 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) o el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropoanol (HFIP) presentan características muy interesantes (elevado carácter ácido del protón del grupo hidroxílico debido al grupo -CF₃¹¹ y alta capacidad HBD, ¹² entre otras) que les permiten tanto estabilizar radicales catiónicos en disolución¹³⁻¹⁶ como modificar conformaciones de péptidos y proteínas. ¹⁷⁻²⁰ Las mezclas acuosas en las que intervienen dichos alcoholes como cosolventes permiten

disolver los reactivos orgánicos a la vez que mantienen un grado de solvofobia y capacidad HBD suficientes para incrementar las velocidades de reacción y la estereoselectividad (endo/exo) en reacciones de cicloadición tipo Diels-Alder.²¹ En particular, las mezclas agua+TFE son las que presentan una mayor capacidad solvófoba que aumenta a medida que la concentración de fluoroalcohol disminuye.

El término solvófobo (*horror al disolvente*) fue acuñado por A. Ben-Naim en 1971²² como más general que el adjetivo hidrófobo (*horror al agua*) introducido por Frank y Evans en 1945.²³ De esta forma el efecto solvófobo (*Sp*) indica la insolubilidad relativa que presentan algunos solutos (orgánicos) en disolventes estructurados (agua, amidas, aminas, alcoholes) respecto a la solubilidad que muestran en disolventes de tipo orgánico de igual naturaleza. Debe tenerse en cuenta que este efecto se refiere exclusivamente a las interacciones soluto/disolvente.²⁴

Una forma cuantitativa de determinar el efecto solvófobo de un disolvente fue propuesta por Abraham et al. Este procedimiento se apoya en que la variación de la energía libre de Gibbs molar estándar de transferencia de solutos hidrófobos X (X = argón, helio, alcanos...) desde el agua (W) a otros disolventes (S) o mezclas presenta una dependencia lineal del tipo

$$\Delta G_t^o (X, W \to S) = M \cdot R_T + D \tag{1}$$

en la que M, D y R_T son parámetros característicos del soluto (R_T) y del disolvente (M, D). Tomando dos puntos fijos M = 0 para el agua y M = -4.2024 para el disolvente más hidrófobo (n-hexadecano) se define una escala de poder solvófobo (Sp)

$$Sp = 1 - \frac{M(\text{disolvente o mezcla})}{M(\text{n - hexadecano})} = 1 + \frac{M(\text{disolvente o mezcla})}{4.2024}$$
 (2)

en la que el agua es el disolvente con mayor poder solvófobo (o hidrófobo con Sp = 1) y el n-hexadecano el de menor (Sp = 0).

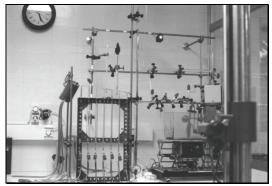
De esta manera teniendo en cuenta la ecuación (1), la forma experimental más adecuada de conocer el valor del parámetro *Sp* para un disolvente o mezcla es mediante la determinación de la solubilidad a presión atmosférica de varios gases (He, Ar, Kr, Xe, CH₄, C₂H₆...) en dicho disolvente y en agua haciendo uso de la relación:

$$\Delta G_{\text{sol,disolv}}^{\text{o}} = - \text{RT ln } x_{\text{sol}} \text{ (sat.)}$$

donde x_{sol} es la concentración de soluto (gas) disuelta en el disolvente (o mezcla) expresada como fracción molar en condiciones estándar (1 bar y 298.15 K). Las solubilidades de gases en agua a presión atmosférica en estas condiciones de trabajo han sido determinadas con muy buena precisión por diversos autores²⁵ y pueden encontrarse en la recopilación de Wilhelm. Sin embargo solubilidades de gases en mezclas de interés como las señaladas (agua+fluoroalcohol) con la incertidumbre conveniente para la aplicación del método de Abraham, no suelen encontrarse en la literatura por lo que es necesario determinarlas experimentalmente con un dispositivo adecuado.

Se sabe que, atendiendo al método experimental utilizado en la determinación del gas disuelto, los métodos volumétricos a presión atmosférica son los más precisos. Estos aparatos en general, emplean sistemas de buretas y/o bulbos calibrados junto con dispositivos de control y medida de la presión. Los dispositivos, dependiendo de sus dimensiones, se sitúan dentro de un baño termostático de aire o agua. En general todos ellos son capaces de obtener precisiones de $\pm 1\%$ o mejores para presiones parciales de gas en torno a 1 atmósfera. Entre ellos puede citarse los aparatos de Morrison y Billett, $^{27,30-32}$ de Cook y Hanson, 33,34 de Ben-Naim y Baer 35 y los de Scholander 36 y Douglas. 37

Recientemente, Clever y Battino,³⁸ en un capítulo dedicado a las solubilidades de gases en líquidos señalaron que de todos los dispositivos el más adecuado para medidas a presión atmosférica y que combina una buena incertidumbre con simplicidad es el de Ben-Naim y Baer. Nada sorprendente en las afirmaciones de estos autores para quien escribe, ya que un dispositivo inspirado en sus principios (Fig. 1) lleva funcionando desde 1979 en el Departamento de Química Física de nuestra Facultad proporcionando una incertidumbre inferior al 0.5%.³⁹



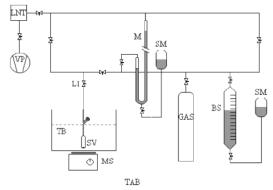
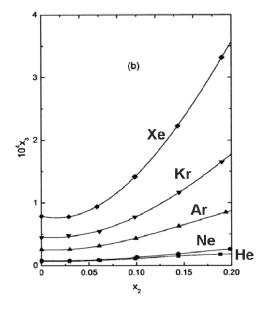


Figura 1.- Fotografía (izda.) y esquema (dcha.) del aparato de medida de solubilidades de gases en líquidos. Dpto. de Química Física. Facultad de Ciencias. VP, bomba de vacío; LNT, trap de nitrógeno líquido; TB, Baño termostático; SV, vasija de disolución; M, manómetro; MS, agitador magnético; BS, sistema de buretas; SM reservorio de mercurio; TAB, baño termostático de aire.

Con este dispositivo se determinaron las solubilidades de helio, argón y metano en mezclas acuosas de TFE⁴⁰ y HFIP a 298.15 K y fracciones aproximadas de fluoroalcohol (en la mezcla disolvente) de 0.04, 0.20 y 0.50. A partir de estos resultados experimentales se obtuvieron los efectos solvófobos (*Sp*) de estos medios constatándose su relación directa con un aumento de la velocidad de reacción y de la selectividad (endo/exo) de las reacciones de cicloadición Diels-Alders de ciclopentadieno + metil vinil cetona y de ciclopentadieno + (1R,2S,5R)-mentil acrilato.²¹ Las correlaciones encontradas en el trabajo conjunto realizado en nuestra Facultad han sido destacadas por Reichardt en la tercera edición de su libro "*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*".¹

El estudio de solubilidades realizado en el Área de Química Física fue más allá con el sistema agua+TFE, 41,42 determinándose las solubilidades de 14 gases no polares (helio, neón, argón, kriptón, xenón, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, metano, etano, etileno, tetrafluoruro de carbono, hexafluoruro de azufre y dióxido de carbono) para fracciones molares de fluoroalcohol comprendidas entre 0.03 y 1. Durante los

experimentos se observó que las solubilidades de algunos gases presentaban un mínimo de solubilidad en la zona rica en agua ($x_{TFE} \approx 0.03$, Fig. 2).



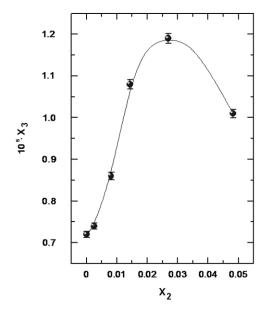


Figura 2.- Solubilidades de He, Ne, Ar, Kr y Xe en la mezcla H_2O (1) + TFE (2) a 298.15 K y 101.33 kPa de presión parcial de gas. Detalle de la zona rica en agua. Mainar *et al.* 42

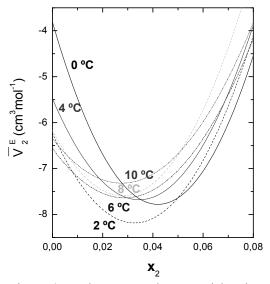
Figura 3.- Solubilidades de He en la mezcla H_2O (1) + TFE (2) a 283.15 K y 101.33 kPa de presión parcial de gas. 44,45

Una vez descartados errores experimentales⁴³ y mejorado el dispositivo para reducir la incertidumbre en un factor de 5, se realizó una nueva evaluación de la solubilidad de helio en mezclas acuosas de TFE para fracciones molares comprendidas entre $0.0025 \le x_{\rm TFE} \le 0.0500.^{44,45}$ Las medidas se efectuaron a 283.15 K para hacer más patentes los posibles fenómenos del proceso. Los resultados obtenidos (Fig. 3) muestran un máximo de la solubilidad para una fracción molar de TFE en torno a 0.03 que precede a un mínimo (la solubilidad de He en TFE es mucho mayor que en agua). Este comportamiento (disminución de la energía libre de Gibbs del proceso de solvatación) sugiere que las moléculas de TFE (y también las del gas) provocan una mayor reorganización en la estructura del agua. Estos efectos han sido constatados mediante el estudio volumétrico del sistema H_2O+TFE a distintas temperaturas. En concreto, el volumen molar parcial de exceso de TFE en esa zona diluida presenta un mínimo (Fig.4) para esa misma fracción molar de fluoroalcohol indicativo de la compactación máxima de las moléculas de TFE.

Estos trabajos han suscitado el interés de químico-físicos teóricos de la Universidad de Rostock (Alemania) quienes nos solicitaron datos experimentales para corroborar algunas anomalías en la mezcla detectadas con sus modelos... Sin embargo una vez más la brecha entre teóricos y experimentalistas se hizo patente y se está a la espera de la oportuna colaboración. Este hecho me lleva a recordar con una sonrisa las palabras pronunciadas*, no sin cierto desdén, por un "preclaro" catedrático de Química Física de la Universidad de Salamanca: -...hemos descubierto que en Zaragoza aún existen grupos de investigadores que están en la luna, aislados, dedicados a la Termodinámica... -

-

^{*} Prueba de habilitación, diciembre 2006.



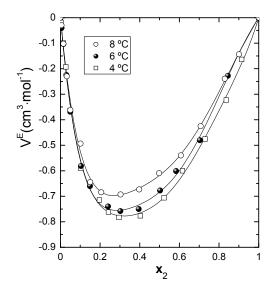


Figura 4.- Volúmenes molares parciales de exceso de 2,2,2-trifluoroetanol (2) a (0, 2, 4, 6, y 10) $^{\circ}$ C en la mezcla $_{2}$ O (1) + TFE (2). López *et al.* 45

Figura 5.- Volúmenes de exceso del sistema agua (1) + 2,2,2-trifluoroetanol (2) a (4, 6 y 10) $^{\circ}$ C. López *et al.*⁴⁵

En el año 2005 Takamuku *et al.*⁴⁶ realizaron un estudio experimental de la estructura y dinámica del sistema H₂O+TFE mediante LAXS (Large-AngleX-ray Scattering) SANS (Small-Angle Neutron Scattering) y técnicas de relajación RMN. Hasta la fecha es el trabajo más completo sobre la estructura de este tipo de mezclas, sin embargo los efectos estructurales allí descritos están más cerca de proporcionar explicación al mínimo del volumen de exceso de la mezcla (Fig. 5, $0.2 \le x_{TFE} \le 0.25$) que a los resultados aquí presentados obtenidos mediante sencillas técnicas experimentales macroscópicas.

Pese a los avances de las técnicas y de los modelos teóricos todavía quedan por escribir bastantes páginas sobre el comportamiento de éstas y de otras mezclas de características similares, en las que la adición de un cosolvente es capaz de inducir comportamientos solvófobos útiles tanto para propósitos prácticos como teóricos.

3 Equilibrios de fase y sistemas de refrigeración: un bienestar sostenible

El incremento de la demanda energética que se viene produciendo desde el siglo pasado, ha conducido al planteamiento de políticas específicas a nivel mundial. Desde mediados de los años noventa uno de los objetivos principales de la política energética de la Comunidad Europea ha sido la integración de las consideraciones medioambientales con la seguridad en el abastecimiento y la competitividad industrial, configurando un panorama de desarrollo económico asentado en estos tres pilares fundamentales. 47,48

La política energética española, consciente de su papel en el establecimiento de un desarrollo sostenible, ha compartido plenamente las directrices comunitarias estableciendo diversos Planes de Fomento de Energías Renovables y de Ahorro y Eficiencia Energética que han ido acompañados por una creciente (aunque nunca suficiente) apuesta por la investigación y el desarrollo tecnológico en esta materia. No podemos olvidar tampoco, el cumplimiento de los compromisos asumidos por nuestro país en el Protocolo de Kioto, ⁴⁹ que proporciona un papel protagonista al sector de la energía, dada su elevada contribución a las emisiones de gases de efecto invernadero (alrededor del 80% del total).

Así, en este entramado de directrices, que debieran suponer una revolución estructural, † las actividades investigadoras a corto, medio y largo plazo están dirigidas a cubrir una producción de energía limpia, principalmente renovable (considerando conceptos como integración, almacenamiento, distribución y uso), hacia el ahorro y la eficiencia energética (eco-edificios, poligeneración), hacia los combustibles alternativos y al desarrollo de nuevas fuentes de energías nuevas (pilas de combustible, tecnologías del hidrógeno, etc.) sin olvidar la eliminación, captura y retención del CO₂.

En este marco, las tecnologías de desarrollo de equipamientos de refrigeración son importantes, no solo desde el punto de vista industrial, sino por su creciente demanda en el sector terciario, fundamentalmente en países especialmente cálidos como el nuestro.

En los siguientes apartados presentaré las contribuciones, que desde el estudio de mezclas, hemos venido realizando en la última década a las tecnologías de refrigeración en colaboración con el Grupo de Ingeniería Térmica Aplicada (CREVER) de la Universitat Rovira i Virgili y con el Laboratorio de Propiedades Termofísicas de la Universidade de Santiago de Compostela. Sinergias entre la Ingeniería, la Física Aplicada y la Química Física que nos han permitido obtener una visión más amplia, germen para el planteamiento y resolución de nuevas problemáticas.

† Esperemos que las normativas y acuerdos no deriven solo en un intercambio de cupos y en gravámenes

Debe tenerse en cuenta que los usuarios han sido avocados al consumo de productos que cuentan con todos los permisos pero que se emitieron y se siguen emitiendo desde fábrica con los defectos "medioambientales" conocidos. Como ejemplo, recuérdese el intento fallido del Gobierno de limitar la circulación de los todoterrenos al medio rural.

a los usuarios, ya anunciados "sorprendentemente" en el acto de clausura del 6.º Congreso Internacional de la ANQUE (Tenerife, 2006) por el entonces Secretario General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático (bajo la titularidad de Cristina Narbona en la cartera de Medio Ambiente) y actual Director de Relaciones Institucionales y Responsabilidad Corporativa de REPSOL. Debe tenerse en cuenta que los usuarios han sido avocados al consumo de productos que cuenta con

3.1 Lubricantes y aditivos para refrigerantes tipo HFC

Como consecuencia del descubrimiento de la degradación de la capa de ozono, y fruto de una cooperación internacional en materia de medio ambiente en 1987 (publicado en 1991) se estableció el Protocolo de Montreal. En este acuerdo, que ya ha sido modificado en 5 ocasiones y enmendado en otras 4, se establecieron restricciones sobre el uso clorofluorocarburos (CFC's) o hidroclorofluorocarburos (HCFC's) en actividades de toda índole y productos de uso entre las que se mencionan de forma explícita los sistemas de refrigeración (refrigeradores con instalación de refrigeración, acondicionadores de aire e instalaciones, bombas de calor, etc.). Estas pautas hicieron iniciar la búsqueda de nuevos pares de trabajo refrigerante/lubricante que no difiriesen de los anteriores en prestaciones pero que fuesen benignos para la capa de ozono. De este modo, las investigaciones se enfocaron hacia la búsqueda de refrigerantes alternativos de tipo hidrofluorocarburo (HFC's) como el 1,1,1,2-tetrafluoroethano (HFC134a) e incluso de alcoholes como metanol y los ya mencionados TFE y HFIP.

Como era de prever, la miscibilidad de estos nuevos refrigerantes en los lubricantes convencionales como aceites minerales, poli(α-olefinas), alquilbenceno, etc. resultó ser insuficiente, iniciándose una búsqueda de lubricantes alternativos y de aditivos para mejora de las mezclas de trabajo. En este sentido desde el punto de vista experimental continuamos el trabajo iniciado por Tseregounis y Riley sobre solubilidades de HFC134a en compuestos tipo poli(etilenglicol) dimetil éter {CH₃O-[(CH₂)₂O]_n - CH₃}. En particular, se examinaron las posibilidades del par de trabajo HFC134a/trietilenglicol dimetil éter (TrEGDME). Para ello se obtuvieron las solubilidades a presión atmosférica y a temperaturas comprendidas entre (258.15 y 298.15) K realizando una adaptación previa tanto del dispositivo experimental anteriormente descrito (Fig. 1) como del criterio seleccionado en el cálculo de la composición de las fases. En la Universitat Rovira i Virgili se realizó un estudio de equilibrio líquido-vapor isotermo para temperaturas comprendidas entre (283.15 y 353.15) K. Pudo comprobarse que ambos métodos de medida conducían a resultados plenamente concordantes. De estos estudios se desprendieron varias conclusiones:

- El par de trabajo HFC134a/TrEGDME presenta, incluso a temperaturas bajas, características de solubilidad similares a las de sistema HFC134a/TEGDME⁵⁸ y adecuadas para ser utilizado en equipos de refrigeración ya que no aparecen zonas de miscibilidad parcial que dificultarían el buen funcionamiento de los equipos.
- Desde el punto de vista teórico, para la simulación de procesos de refrigeración por absorción, el modelo basado en coeficientes de actividad, NRTL (Non Random Two Liquids) 60 resulta adecuado en la correlación del equilibrio líquido-vapor. Sin embargo las predicciones calculadas mediante UNIFAC (tanto en su versión original 61 como Dortmund 62), haciendo uso de los parámetros específicos de refrigerantes y lubricantes de Kleiber y Axmann 63 no dan buenos resultados. Recientemente Chaudari *et al.* 64 a partir de datos de equilibrio HFC134a/TrEGDME y HFC134a/MEGDME han realizado un nuevo cálculo de los parámetros específicos para los grupos "CF3", "CH2F", "CH3" y "CH3O". No obstante, como ya había sido puesto de manifiesto desde nuestro laboratorio, 41,58 estos modelos de contribución de grupos basados exclusivamente en \overline{G}_m^E no son los más idóneos para predecir resultados de sistemas para los no que existen datos previos y mucho

menos de poder ser empleados en la predicción del equilibrio en condiciones de presión distintas de las experimentales.

Para finalizar este apartado señalaremos el resultado de los estudios realizados con dialquil carbonatos y que apuntan a su idoneidad como aditivos para lubricantes. Estos productos, debido a su carácter medioambientalmente benigno, han resultado ser altamente compatibles con el HFC134a (solubilidades muy próximas a las encontradas en TrEGDME y TEGDME). Además, en este trabajo se estableció una estrategia de selección previa a la experimentación para determinar la compatibilidad entre sustancias utilizando teorías de aplicación simple como la de la solución regular. En concreto nos referimos a la estimación del parámetro de solubilidad de Hildebrand y Scott^{66,67} modificado posteriormente con la incorporación de una contribución debida a Hansen⁶⁸ para describir sustancias polares y asociadas. Según estos autores, el parámetro de solubilidad, δ_{Γ} , queda dividido en tres contribuciones: dispersiva, δ_{D} , polar, δ_{P} , y de puente de hidrógeno, δ_{H}

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \tag{4}$$

la determinación de estas tres contribuciones puede realizarse mediante el método de Martin and Hoy. ⁶⁹

Estos parámetros pueden visualizarse en un espacio tridimensional de forma que la distancia, D_{ij} , entre los valores correspondientes a soluto (i, refrigerante) y disolvente (j, lubricante) darán idea de su solubilidad mutua. Cuanto menor sea la distancia relativa, mayor su solubilidad.

$$D_{ij} = \left[\left(\delta_{D,i} - \delta_{D,j} \right)^2 + \left(\delta_{P,i} - \delta_{P,j} \right)^2 + \left(\delta_{H,i} - \delta_{H,j} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$
 (5)

3.2 Mejora de los sistemas salinos tradicionales

Aunque los HFC's han constituido una de las primeras alternativas a CFC's y HCFC's ya que no destruyen la capa de ozono, tienen como principal inconveniente contribuir al efecto invernadero. Esto significa que desde la entrada en vigor del Protocolo de Kioto son sustancias cuya emisión debe reducirse por debajo de los niveles estipulados en los correspondientes acuerdos. Atendiendo a estos compromisos adquiridos, la actividad investigadora ha vuelto de nuevo su mirada hacia sistemas tradicionales de refrigeración como agua/LiBr y NH₃/agua que habían empezado a caer en desuso por inconvenientes como corrosión y mantenimiento de los dispositivos, toxicidad y complejidad en el manejo.

Para intentar resolver paliar los problemas del sistema agua/LiBr algunos autores sugirieron el empleo de aditivos como el ioduro de litio, el nitrato de litio y cloruro de litio para mejorar su solubilidad, disminuir la presión de vapor y minimizar los problemas de corrosión. En 1999, Koo *et al.* propusieron una proporción de sales optima (5:1:1:2, relación en moles) LiBr+LiI+LiNO₃+LiCl y determinaron algunas propiedades termofísicas, sin embargo en un rango de trabajo insuficiente para diseñar y desarrollar un sistema de refrigeración por absorción.

En colaboración con el CREVER se determinaron, en primera instancia, las solubilidades, densidades y viscosidades de esta mezcla salina cuaternaria. El estudio ha sido completado posteriormente por Salavera con medidas de presiones de vapor y capacidades caloríficas. Cabe destacar el desarrollo (Servicio de Soplado de Vidrio, Universidad de Zaragoza), de una celda con doble camisa, Fig. 6, para la determinación de las solubilidades de las sales en agua por el método visual politérmico (VP) y la puesta a punto del correspondiente método experimental junto con otro basado en calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los mismos fines.

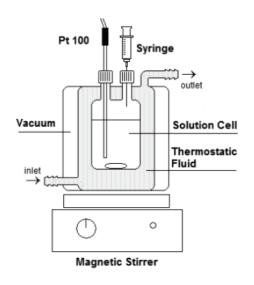


Figura 6.- Esquema de la celda de medida empleada en el método visual politérmico. Salavera *et al.*⁷⁶

Figura 7.- Solubilidades de sistemas acuosos de bromuro de litio. H₂O+LiBr: □, VP; DSC, □. H₂O+LiBr+LiI+LiNO₃+LiCl (5:2:2:1): ×. VP; +, DSC. Salavera *et al.*⁷⁶

Los resultados alcanzados por los dos procedimientos experimentales para el sistema cuaternario fueron coherentes (Fig. 7), si bien la precisión del método visual es mayor que la del calorimétrico; aunque potencialmente esta última técnica tendría más interés por la posibilidad de medir hasta 573 K. A modo comparativo y para verificar la idoneidad de los procedimientos experimentales se efectuaron también medidas de solubilidad del sistema agua/LiBr, constatándose la mayor solubilidad del sistema cuaternario. El estudio de propiedades termofisicas se completó en el CREVER con otro comparativo de simulación termodinámica de las dos mezclas salinas considerando ciclos de simple y doble efecto que concluyó con la caracterización experimental del proceso de absorción mediante un absorbedor tubular vertical enfriado por aire. Los resultados obtenidos indicaron que la mezcla cuaternaria es la más adecuada para ser utilizada en sistemas de refrigeración por absorción cuya fuente de calor sea de baja temperatura.

En lo relativo a los sistemas NH₃/agua, en los últimos años se han realizado estudios de caracterización termofísica de los sistemas NH₃/agua/NaOH, NH₃/agua/KOH⁷⁷ y NH₃/agua/LiNO₃. Para el sistema NH₃/agua/NaOH se han realizado pruebas en planta piloto y se ha encontrado que la adición de hidróxido de sodio mejora el proceso de separación del amoníaco en el generador y que reduce tanto la temperatura de funcionamiento del refrigerador y las pérdidas por rectificación. Según Steiu *et al.*, ⁸⁴ las principales desventajas a la hora de implementar esta mezcla

ternaria son: a) la escasez de datos experimentales de propiedades termofísicas o de correlaciones/modelos eficaces para su obtención, b) la selección de sistemas adecuados para la separación del hidróxido sódico c) la evaluación de los problemas de corrosión potenciales. En éste último apartado nuestro grupo de investigación ha realizado estudios previos de corrosión para el sistema NH₃/agua/NaOH a temperatura ambiente empleando métodos electroquímicos suficientemente precisos como el de extrapolación de las rectas de Tafel y el de determinación de la resistencia de polarización. A 25 °C, la velocidad de corrosión calculada para algunos metales férreos es de aproximadamente 0.2 mm/10 años. Estudios preliminares realizados en nuestro laboratorio con disoluciones alcalinas sobre otros metales a temperaturas similares a las que se alcanzan en el generador (90°C) indican que la velocidad de corrosión podría verse incrementada unas diez veces.⁸⁴

Por último hay que señalar la existencia en la bibliografía trabajos de simulación como el de Venegas *et al.*⁸⁵ en el que se valora la incorporación sistemas de absorción por pulverización para disoluciones NH₃/LiNO₃ que permitan reducir el tamaño de los equipos de absorción para aplicaciones domésticas.

3.3 CO₂ como refrigerante en sistemas de compresión

Aunque la tecnología de los equipos de refrigeración por absorción presenta ventajas como menores requerimientos de potencia eléctrica, utilización de calor residual, funcionamiento más flexible y fiable, en muchas ocasiones los equipos de compresión mecánica de vapor tienen una mayor demanda debido fundamentalmente a su eficiencia, menor tamaño y precio competitivo. 86,87 En las últimas décadas, ha vuelto a reconsiderarse el uso de CO₂ como refrigerante para este tipo de equipamientos de compresión 88-90, sobre todo en máquinas de tamaño medio y pequeño. 40 Al igual que sucedía en los sistemas HFC+lubricante, el refrigerante entra en contacto directo con el lubricante del compresor, de forma que su solubilidad mutua y la variación de la viscosidad del lubricante al mezclarse con el refrigerante resultan los principales problemas a resolver en la identificación y formulación de lubricantes adecuados. Esta mezcla puede conllevar una inadecuada acumulación de lubricante en distintas partes del circuito como el evaporador, el condensador, el dispositivo de expansión y las tuberías.⁸⁷ El resultado de la mezcla supone la aparición de una película de aceite que recubre las paredes interiores del dispositivo y de cuyo grosor depende la transferencia de calor. 91 A menor solubilidad del refrigerante en el lubricante, mayor viscosidad y tensión superficial de la película, mayor grosor de la misma y peor transferencia de calor. 92 El CO₂ no presenta una solubilidad adecuada en la mayoría de los lubricantes comunes, y aunque han sido identificadas algunas familias de compuestos idóneas⁹⁰ (polialquilenglicoles, poliol ésteres o alquilbencenos) todavía nos encontramos lejos de poder indicar cual de los compuestos es el óptimo para el CO₂, cuáles son las mejores condiciones de trabajo de las mezclas y cuáles son sus límites de miscibilidad.

Esta es una de las líneas de investigación que se están desarrollando en el laboratorio de propiedades termofísicas de la Universidade de Santiago de Compostela con el que establecimos una colaboración para diseñar y montar un dispositivo experimental que permitiese acometer los estudios de solubilidad en condiciones de presión similares a las de las máquinas de refrigeración. ⁹³

Para trabajar a presiones de hasta 10 MPa se seleccionó un dispositivo de medida isocoro, similar a otros descritos en la literatura, $^{94-96}$ y que pese a proporcionar mayores incertidumbres que el presentado anteriormente ($\pm 5\%$ vs $\pm 0.5\%$), Fig. 1, resulta mucho más adecuado por su sencillez de manejo a presión (Fig. 8).

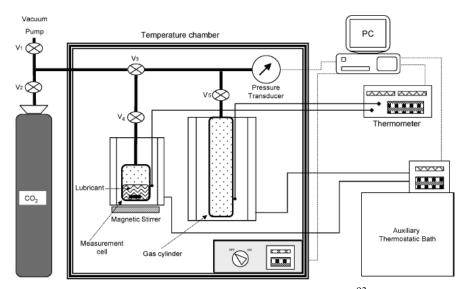


Figura 8.- Esquema del dispositivo de solubilidades. Fandiño et al. 93

Con este dispositivo se determinó la solubilidad de dióxido de carbono en dos pentaeritritol ésteres (PEs), en concreto se midió su solubilidad en pentaeritritol tetrapentanoato (PEC5) y en pentaeritritol tetra(2-etilhexanoato) (PEBE8) en un rango de temperaturas de (283.15 a 333.15) K y hasta presiones de 7 MPa. Las diferencias máximas encontradas para el sistema CO₂+PEC5 respecto a datos disposibles en la literatura⁹⁷ fueron del 3.6%, dentro del error experimental de los dispositivos de medida empleados.

Los sistemas estudiados muestran una desviación negativa respecto de la ley de Raoult evidenciando la presencia de fuertes interacciones en la mezcla entre moléculas de refrigerante y lubricante. Este comportamiento justifica la elevada solubilidad de CO₂ que aumenta con la presión y disminuye con la temperatura como es más usual en las disoluciones de gases en líquidos.

Desde el punto de vista teórico, teniendo en cuenta lo indicado en el apartado 3.1 relativo a la no idoneidad de modelos basados en \overline{G}_m^E , se utilizó el convenio ϕ - ϕ para describir el comportamiento del equilibrio de fases. Los coeficientes de fugacidad se obtuvieron a partir de la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y los parámetros correspondientes a la mezcla (k_{ij} y l_{ij}) se ajustaron a partir de los datos experimentales utilizando una regla de mezcla cuadrática. Las desviaciones promedio máximas encontradas entre valores experimentales y teóricos para los sistemas CO_2 +PEC5 y +PEBE8 fueron de 0.7% y 1.5% respectivamente. Con esta ecuación de estado y los valores de los parámetros de "interacción" se han podido predecir equilibrios líquido-líquido y líquido-líquido-vapor para ambos sistemas a temperaturas comprendidas entre 298.15 K y 313.15 K y a fracciones molares de dióxido de carbono superiores a 0.9. Los resultados alcanzados muestran la idoneidad del modelo SRK y el de la regla de mezcla clásica para la correlación de la solubilidad de estos pares refrigerante/lubricante.

Los estudios teórico-experimentales realizados ponen de manifiesto que estos sistemas son potencialmente utilizables de forma ventajosa en lo referente a la miscibilidad mutua de los componentes en las mezclas. Sin embargo, una solubilidad tan elevada podría limitar su aplicación debido a la drástica reducción de la viscosidad que podría producir pérdidas de lubricación del compresor. Teniendo en cuenta las predicciones arrojadas por el modelo aplicado, el diseño del modo de operación del dispositivo de refrigeración debería considerar la posibilidad de aparición de miscibilidad parcial a concentraciones elevadas de refrigerante y temperaturas moderadas.

4 El CO₂ como disolvente alternativo: un guiño a los productos naturales

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, una de las direcciones en las que el sector energético debe redoblar esfuerzos de investigación es en la eliminación, captura y retención del dióxido de carbono (CO₂). El CO₂ es uno de los gases causantes del efecto invernadero y también el más conocido y difundido por los medios de comunicación.[‡] Actualmente se está estudiando la posibilidad de mineralizar este gas para convertirlo en carbonatos minerales o policarbonatos orgánicos aunque los requerimientos energéticos son altos y la velocidad de transformación lenta. En los últimos años también está cobrando fuerza la idea de almacenarlo en las bolsas exhaustas de gas natural, pero no existe una seguridad absoluta sobre la estanqueidad de estos geo-contenedores.⁹⁸ Eventuales fugas hacia acuíferos producirían una acidificación y redisolución de metales pesados no deseables a la que muchos organismos son sensibles.[§]

Una de las alternativas al almacenamiento de dióxido de carbono es la de potenciar su uso en dispositivos industriales y/o comerciales para un amplio rango de aplicaciones. En el apartado §3.3 se revisaron algunas de las aportaciones más recientes para mejorar sus prestaciones como refrigerante en equipos de compresión y en este epígrafe se tratará su empleo en condiciones supercríticas como disolvente alternativo a los compuestos orgánicos convencionales.

Desde el arranque de la utilización industrial de los fluidos supercríticos en la década de los 70 del siglo pasado, sus aplicaciones en diversos campos tanto de química básica como de tecnologías químicas no han hecho sino aumentar a la par que el interés de los investigadores debido a que sus posibilidades todavía están poco explotadas. Si bien se ha trabajado con diferentes sustancias en estado supercrítico, cabe decir que el compuesto más utilizado con diferencia es el CO₂ debido a sus características favorables: es inerte, inocuo, barato y fácilmente reciclable. El CO₂ cumple muchos de los requisitos para ser considerado un disolvente sostenible ("verde") por ser, en la

_

[‡] Sin duda existen intereses político-económicos en torno al dióxido de carbono ya que su generación no es exclusiva del sector de producción de energía sino que involucra a todos los usuarios de vehículos de combustión. Por el contrario, poco o casi nada trasciende de otros gases de efecto invernadero como los óxidos de nitrógeno, NO_x, generados en los procesos de combustión a alta temperatura como los que por ejemplo, se producen en todos los vuelos comerciales y que se "inyectan" directamente en la parte alta de la troposfera. Obviamente, intervenciones políticas en este sentido afectarían indirectamente al flujo de capital hacia otros sectores así como al propio sistema consumista en el que vivimos.

[§] Antes de proceder a invertir las chimeneas de las fábricas, deberían adoptarse otras medidas como la disminución drástica de las emisiones en el sector del transporte junto con una reforestación adecuada que permita cerrar el ciclo del CO₂.

mayor parte, un subproducto de las plantas de síntesis de amoniaco. 99 Recientemente, Beckman¹⁰⁰ ha enumerado nada menos que trece áreas de interés de aplicación del CO₂ supercrítico en la investigación futura acerca de procesos sostenibles.

Una de las áreas más caracterizadas es la de la extracción con fluidos supercríticos (SFE)^{101,102} hasta tal punto que entre 1994 y 2003 pueden encontrarse en la bibliografia nada menos que 3678 referencias. 103 Entre la gran variedad de sistemas a los que se ha aplicado la extracción con CO2 supercrítico ocupa un lugar destacado el material vegetal (plantas arbustivas, aromáticas y especies arbóreas entre otras) con el objeto de obtener los denominados aceites volátiles, que son de gran utilidad en industrias como la cosmética, la alimentaria o la farmacéutica. En el último año, el número de artículos dedicados a extracción supercrítica de estos productos se ha incrementado en un 30% respecto a los publicados en 2005. 104

La extracción con CO₂ supercrítico, ya sea con o sin la adición de modificadores** es una alternativa con futuro para la extracción de productos naturales (frente a la clásica hidrodestilación o el uso de disolventes orgánicos) debido a que permite trabajar a temperaturas no muy elevadas, siendo por ello, menos agresiva con las sustancias termolábiles (Fig. 9). Así mismo, la técnica permite modular con precisión la capacidad solvente del CO₂ manipulando las condiciones de presión y temperatura con el fin de enriquecer el extracto en los componentes de interés. Una vez disuelto el soluto, basta una variación en las condiciones de presión y temperatura para que soluto y disolvente se separen eficazmente, e incluso éste último puede ser reutilizado posteriormente. Es posible realizar varios fraccionamientos empleando diversos colectores que operen en distintas condiciones de trabajo. Debido a la distinta naturaleza del dióxido de carbono y de los solutos a extraer, la separación es relativamente sencilla y no deja en los extractos ningún tipo de residuo perjudicial.



Figura 9.- Fracciones de ajenjo obtenidas en el Área de Química Física (de izda, a dcha,): hidrodestilado, Soxhlet-etanol, Soxhlet-hexano y extracto supercrítico. Puede apreciarse el tono oscuro del extracto hidrodestilado (azul en realidad) debido a la presencia, confirmada por GC-Masas, de camazuleno, un producto procedente de la degradación térmica.

En este marco de aplicación cabría destacar el diseño, montaje y puesta a punto de la primera planta piloto (1L de capacidad, Fig. 10) de nuestra Comunidad Autónoma para extracción con CO₂ supercrítico que desarrollamos en colaboración con el Departamento de Ingeniería Química del Instituto Superior Técnico de Lisboa. En ella venimos trabajando con materiales de cultivo controlado procedentes del Centro de

alcoholes, preferentemente etanol en proporciones inferiores al 10% en volumen.

^{**} Los modificadores son sustancias de carácter polar que mejoran la capacidad de solvatación del dióxido de carbono permitiendo arrastrar los componentes más polares de la matriz. En general suelen emplearse

Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón (CITA) y del Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC (Madrid).

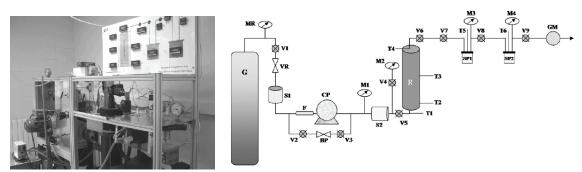
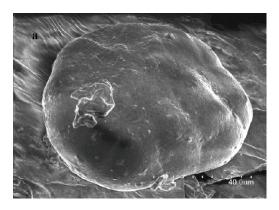


Figura 10.- Planta piloto de extracción con CO₂ supercrítico. Langa et al. 105

Los estudios iniciales realizados se enfocaron a la caracterización y optimización del proceso de extracción de dos plantas aromático-medicinales: *Hyssopus officinalis* L. ^{106,105} y *Salvia lavandulifolia* Vahl. ^{106,107} El hisopo es una planta con un amplio espectro de aplicaciones farmacológicas bien reconocidas (antirreumático, antiespasmódico, expectorante, etc.) y recientemente se ha descrito actividad antifúngica asociada a algunos de sus componentes principales (terpinen-4-ol y 1,8-cineol). ¹⁰⁸ Por su parte, la salvia contiene monoterpenoides reconocidos en el tratamiento del Alzheimer como inhibidores de la colinesterasa. ^{109,110}

Para ambas especies, las condiciones óptimas de extracción fueron de 90 bar, 40 °C, 1.32 kg/h de caudal de CO₂ y 0.8 mm de diámetro de tamaño de partícula. El componente mayoritario en el aceite de hisopo fue el 1,8-cineol (o eucaliptol, 60-75%) y en el aceite de salvia el alcanfor (40%). En la Fig. 11 aparecen las imágenes SEM del tejido glandular de las dos especies que alberga la mayor parte de los componentes volátiles.



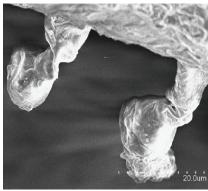


Figura 11.- Imágenes obtenidas con un microscopio de barrido electrónico (SEM) de los tricomas de hisopo (izda.) y de salvia (dcha). Langa $et\ al.^{105,107}$

El proceso de extracción, aunque complejo, fue descrito satisfactoriamente por el modelo desarrollado por Sovová¹¹¹ basado en las siguientes ecuaciones de transferencia de materia:

$$uV\frac{\partial c}{\partial h} + \varepsilon V\frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon)V\frac{\partial q}{\partial t} = 0$$
(6)

$$(1 - \varepsilon)V \frac{\partial q}{\partial t} = -A_p K(q - q^*) \tag{7}$$

donde ε es la porosidad del lecho, V el volumen del extractor (m³); c la concentración del extracto en la fase fluida (kg·m³), q la concentración del extracto en la fase sólida (kg·m³), u la velocidad superficial del disolvente (m·s¹), A_p la superficie total de partícula (m²), q* la concentración en la interfase sólido-fluido que se asume en equilibrio con la fase fluida (kg·m³), h la coordenada espacial a lo largo del lecho (m), t el tiempo de extracción(s), q_0 la concentración inicial en la fase sólida (kg·m³) y K (m·s¹) el coeficiente interno de transferencia de masa.

De forma muy resumida, la hipótesis del modelo considera que el material a extraer (soluto = aceites volátiles, en el caso que nos ocupa) se encuentra alojado en estructuras esféricas constituidas en su parte externa por celdas rotas y en la interna (núcleo) por celdas intactas. Además, también se considera un reparto homogéno del soluto en la matriz sólida que lo contiene. Siguiendo a la propia autora, el soluto ubicado en las celdas externas (rotas) es fácilmente accesible y se transfiere directamente a la fase fluida del disolvente, mientras que el soluto ubicado en las celdas internas debe transferirse primero a las celdas rotas y posteriormente a la fase fluida lo que, al igual que sucede en los experimentos, permite distinguir dos zonas diferenciadas en las curvas de extracción: la primera (más rápida) gobernada por fenómenos de solubilidad y la segunda (más lenta) por fenómenos de difusión.

Para hacer más versátil el modelo, Sovová ha proporcionado soluciones matemáticas a los distintos balances planteados teniendo en cuenta el tipo de flujo y de matriz vegetal empleado. En la Figura 12, se muestra la influencia de la presión y la temperatura en la extracción de aceites volátiles de salvia con CO₂ supercrítico junto con las correlaciones del modelo de Sovová. En dicha figura pueden apreciarse claramente las dos regiones características indicadas (distinta pendiente) que son específicas para este tipo de operaciones de extracción con fluidos supercríticos.

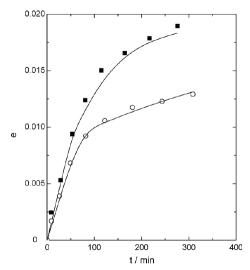


Figura 12.- Influencia de la presión de CO_2 y de la temperatura en la extracción de aceites volátiles de salvia: e (rendimiento) vs t (minutos). 90 bar-40°C-1,32 kg/h-0.8 mm, \blacksquare ; 100 bar-50°C-1,32 kg/h-0.8 mm, \circ ; — Modelo de Sovová. Langa et al. 107

En los últimos cuatro años la actividad más novedosa que hemos venido desarrollando en el campo de la extracción supercrítica se ha centrado en dos grandes áreas de interés que se encuentran plenamente integradas en la sostenibilidad medioambiental y económica: bioplaguicidas naturales y recuperación de materiales valiosos de residuos.

La vuelta a la naturaleza como fuente de nuevos compuestos para la protección de cultivos o para la revalorización de residuos ha venido condicionada tanto por los graves problemas originados por los insecticidas sintéticos^{††} como por la necesidad de generar alternativas económicas y sostenibles mediante un mejor aprovechamiento de los recursos vegetales y agronómicos.^{‡‡}

Los plaguicidas botánicos se incluyen en la definición de semioquímicos dada por la Organización para el Desarrollo y la Cooperación Económica (OECD) como: "Compuestos químicos emitidos por plantas, animales u otros organismos –y análogos sintéticos— que inducen una respuesta fisiológica o de comportamiento en individuos de la misma o de diferente especie". Un informe del Mercado Europeo de Bioplaguicidas 112 revela que su tasa de crecimiento anual es actualmente del 10,1%, con tendencia a aumentar y que en el mercado Europeo representa el 45% de la demanda de estos productos. Las cifras presentadas junto con restricciones aplicadas recientemente por la UE a los plaguicidas de síntesis dan cuenta de todo un nicho de mercado pendiente de explotar. §§

Además del sector de los plaguicidas botánicos, la recuperación de productos valiosos a partir de residuos agrícolas puede suponer una revitalización del entorno vitivinícola (en Aragón se producen 32.000 Tm/año de orujos, datos de la campaña 2007) y de la producción de biomasa con fines energéticos. Todas estas demandas socio-económicas implican el desarrollo de nuevos productos mediante la investigación sistemática de plantas, de hongos y de residuos agrícolas. Los extractos obtenidos deberán ser sometidos a ensayos de actividad para pasar posteriormente al aislamiento e identificación de las moléculas activas. Se deberán optimizar métodos de cultivo eficaz de aquellas plantas que presenten una actividad de interés y para obtener los productos finales será necesario aplicar métodos de extracción ambientalmente seguros.

Así, en colaboración con el CCMM-CSIC y el CITA, estamos realizando estudios sobre especies como *Artemisia absinthium* L., *Lavandula luisieri* L, *Senecio*

_

^{††} Como la contaminación ambiental, persistencia de residuos en alimentos y aguas y el desarrollo de resistencias en los organismos plaga.

Desmantelamiento de alcoholeras por baja rentabilidad del producto obtenido a partir de los restos orgánicos del proceso de vinificación.

^{§§} El mercado principal de los bioplaguicidas lo constituyen la agricultura ecológica, los cultivos bajo plástico, parques y jardines. La agricultura ecológica tiene una gran demanda de bioplaguicidas ya que sus productores no pueden usar los agroquímicos convencionales. Al mismo tiempo, este sector se encuentra en clara expansión debido al requerimiento creciente de alimentos sanos por parte de los consumidores y por los ya mencionados problemas de contaminación ambiental derivados del uso de plaguicidas sintéticos. Con una media de crecimiento anual del 30%, la agricultura ecológica en la EU constituye uno de los mercados más dinámicos del sector agrícola. Desde la puesta en vigor de una legislación comunitaria que regula la producción ecológica (Council Regulation No 2092/91/EEC del 24 de Junio 1991) aumenta cada día el número de agricultores que se acogen a ella. Para lograr una producción agrícola sostenible en Europa (uno de los principales objetivos de la "Common Agricultural Policy", CAP) se requieren medidas "limpias" de control de plagas y enfermedades.

Palmensis, Persea indica, entre otros, como fuente natural de bioplaguicidas que recientemente han desembocado en la solicitud de una patente europea.

En cuanto a la revalorización de residuos, dentro de una de las líneas prioritarias del Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), se está trabajando en colaboración con el profesor J. A. Cacho en la recuperación, mediante extracción con CO₂ supercrítico de resveratrol, tocoferoles (vitamina E) y ácidos grasos (Omega 6 y 9) a partir de pepitas y hollejos de uva procedentes del proceso de vinificación. Los primeros resultados muestran, Fig. 13, un elevado contenido de Omega 6 en los residuos estudiados y una elevada capacidad antioxidante.

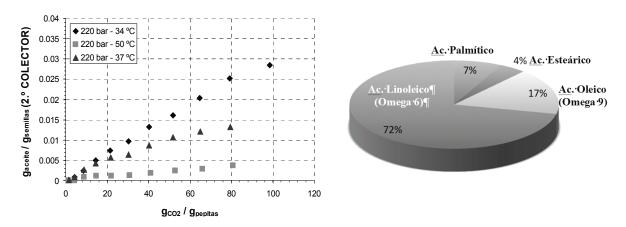


Figura 13.- Evolución de la curva de extracción del aceite de pepitas de uva con CO₂ supercrítico (izda.) y composición media obtenida en ácidos grasos (dcha.).

Otra línea de reciente inicio, en colaboración con el CITA y el CCMA-CSIC, está dedicada a la revalorización y conservación de especies arbóreas autóctonas como el chopo negro (*Populus nigra* L.). En los estudios previos 113-116 se ha conseguido concentrar mediante extracción supercrítica un derivado de las chalconas con capacidades bacterióstaticas bien descritas y que es el componente mayoritario de las yemas de la especie autóctona frente a la composición de las yemas de otros clones de uso más extendido en la ribera del Ebro. Confiamos en que esta línea de trabajo, pueda conjugarse en el futuro con el reciente interés que, desde el punto de vista energético, están adquiriendo las especies de chopo de crecimiento rápido para la obtención de biomasa. Conseguir aunar estas dos perspectivas permitiría dar un mayor valor y aprovechamiento del chopo dentro de una filosofía de trabajo que entronca directamente con el actual concepto de bio-refinería.

Y en todas estas aplicaciones, ¿dónde se encuentra la Termodinámica química? Oculta tras cada extracción, discreta, sin hacer alardes pero anticipándose y dando respuestas y soluciones cuando los procesos no funcionan como se había pensado... En el fondo la termodinámica es el ingrediente "secreto" de una buena receta que los químico-físicos teórico-experimentalistas debemos aprender a cultivar y conservar.

hidrosoluble estable que presenta un máximo de absorbancia a unos 517 nm de longitud de onda.

-

^{***} $EC_{50} = 0.15$ g extracto pepitas/ g DPPH vs $EC_{50} = 0.18$ g Trolox/ g DPPH. El Trolox es una vitamina E sintética e hidrosoluble que se emplea como referencia para las determinaciones de capacidad antioxidante. El EC_{50} es la cantidad de antioxidante que ha de añadirse a una disolución de radical DPPH para conseguir reducir concentración del radical a la mitad de la inicial. El DPPH es un radical

Para la optimización de cualquier proceso, y los que involucran a fluidos a presión o en condiciones supercríticas no son la excepción (extracción, reacciones, micronización, tratamiento de materiales, etc.) resulta primordial conocer los fenómenos que se producen en el interior de los dispositivos. A este respecto, el estudio teórico-experimental del equilibrio de fases y de las propiedades termofísicas a temperaturas y presiones elevadas, a ser posible en torno del punto crítico, es fundamental.

La adquisición del conocimiento necesario sobre procesos en los que se trabaja con fluidos supercríticos o a presión debe abordarse, según mi opinión, a distintos niveles. El primero, constituve el nivel básico imprescindible (operativo) que permitirá establecer las variables de estado óptimas para que las fases presentes en cada momento sean las adecuadas para obtener una buena disolución, o una separación o una reacción. Esta fase previa vendrá marcada por la elección de modelos que sean capaces de proporcionar una imagen lo más fiel posible del comportamiento de fases de nuestro sistema. Por ejemplo, en el campo de las reacciones en fluidos supercríticos resulta conveniente que la reacción se lleve a cabo en fase homogénea, mientras que la separación de productos y reactivos mejora considerablemente si se produce en fase heterogénea. En el caso de la extracción la aparición de dobles fases durante el proceso de disolución de los solutos resulta inconveniente, mientras que durante el fraccionamiento se busca una separación de fases lo más selectiva posible para lo que es aconsejable conocer la solubilidad de soluto y disolvente. Los modelos más adecuados en la correlación de datos a presión suelen ser ecuaciones de estado (EoS) de tipo cúbico como Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson combinadas con reglas de mezcla clásicas como van der Waals (1 o 2 parámetros) o Wong-Sandler. Para sistemas que contengan un fluido supercrítico o para los que no se conozcan los parámetros de interacción soluto-disolvente la EoS de tres parámetros de Patel-Teja-Valderrama es una de las más idóneas. Si los sistemas en estudio contienen moléculas complejas (polímeros, moléculas asociadas) las ecuaciones basadas en teoría de perturbaciones (SAFT y PC-SFAT) son las más recomendables, incluso desde el punto de vista predictivo.

La utilización de estos modelos implica disponer de datos experimentales tanto volumétricos como de equilibrio de los componentes del sistema en condiciones tan próximas a las del proceso como sea posible. Si la disponibilidad de equipamientos de equilibrio a presión es limitada o nula puede recurrirse a la determinación de medidas a presión atmosférica y seleccionar modelos de correlación/predicción basados en la función de Helmholtz, en lugar de en la Energía libre de Gibbs, que nos permitan extrapolar a presiones elevadas con la garantía suficiente.

El siguiente nivel de modelización en procesos de extracción es el que intenta reproducir la solubilidad o el rendimiento y la composición del extracto en función de parámetros como el fluido empleado, la temperatura, la presión y velocidad de flujo del fluido del proceso, el tiempo de extracción, el tratamiento previo del sustrato, etc. Entre ellos se encuentran los modelos de Sovová, Reverchón, y Reis-Vasco que están siendo aplicados para la extracción supercrítica de matrices sólidas de distinta naturaleza.

Más allá, se sitúa el conocimiento fundamental a nivel microscópico de lo que sucede estos sistemas. Así, para establecer las propiedades de solvatación de un fluido supercrítico sería de gran interés conocer si la distribución de solventes supercríticos es relativamente homogénea o si hay algún tipo de agregación de moléculas de solvente alrededor del soluto. Las mezclas de fluidos presentan heterogeneidades en su estructura y composición a nivel microscópico que hay que tener en cuenta para realizar estudios teóricos. La simulación computacional basada en partículas es una herramienta ideal para abordar esta problemática. Para ello es necesaria la utilización de métodos de Monte Carlo mediante los cuales simular el comportamiento crítico de fluidos complejos y obtener predicciones realistas acerca de propiedades que no son accesibles experimentalmente. En los últimos años esta metodología ha sido aplicada con éxito en sistemas modelo como la disolución de metanol y naftaleno en CO₂ supercrítico o el efecto del cosolvente en CO₂. Estos estudios son un ejemplo de cómo las simulaciones computacionales, que actualmente está abordando nuestro grupo investigador, pueden proporcionar información precisa y exacta sobre propiedades termoquímicas y, a partir de ellas, obtener correlaciones y predicciones que ayuden a optimizar de manera racional el diseño de los procesos de extracción en medios supercríticos.

Como se ha reflejado a lo largo de estas páginas, las posibilidades de transferencia de conocimiento desde los fundamentos termodinámicos mediante el establecimiento de sinergias adecuadas alcanzan a campos muy diversos. Y es precisamente en las áreas comunes donde pueden encontrarse las mejores oportunidades de aplicación de los estudios fundamentales.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos del Gobierno de España MEC-FEDER (CTQ2006-15597-C02-02) y MINCINN-FEDER (CTQ2009-14629-C02-02), del Gobierno de Aragón (PI068/08 y Grupo E-52) y DGA-La Caixa (2008/200-1) y de la Unión Europea (Eurostars, Proposal No. E! 4428) y es una pequeña muestra de la evolución de las labores de más de cuatro décadas de investigación dirigida por el Catedrático de Química Física José S. Urieta. Así mismo, querría agradecer a los Doctores Carlos Cativiela (Química Orgánica-IUCH-Unizar), Alberto Coronas (Ingeniería Química-CREVER-URV), Josefa Fernández (Física Aplicada-USC), Antonio M. F. Palavra (Ingeniería Química-IST-UTL), Juan Cacho (Química Analítica-I3A-Unizar), Carmen Maestro (Forestales-CITA-DGA) y a D. Jesús Burillo (Aromáticas y Medicinales-CITA-DGA) las posibilidades de poder "ver" más allá de los fundamentos para poder crecer en su entendimiento y aplicación. Mi agradecimiento especial a la Real Academia de Ciencias de Zaragoza por haberme distinguido con su mención y en particular a la Sección de Químicas y a su Presidente el Profesor Luis Oro.

Referencias

- (1) C. Reichardt. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003
- (2) C. Cativiela, J. I. García, J. A. Mayoral y L. Salvatella. Modelling of solvent effects on the Diels-Alder reaction. *Chem. Soc. Rev.*, **1996**, *25*, 209-218.
- (3) H. J. Schneider y N. K. Sangwan. Diels-Alder reactions in hydrophobic cavities a quantitative correlation with solvophobicity and rate enhancements by macrocycles. *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, **1986**, *24*, 1787-1789.
- (4) N. K. Sangwan y H. J. Schneider. The kinetic effects of water and of cyclodextrins on Diels-Alder reactions host-guest chemistry .18. *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2*, **1989**, *9*, 1223-1227.
- (5) C. Cativiela, J. A. Mayoral, A. Avenoza, J. M. Peregrina y M. A. Roy. Correlations of rate and selectivity of a diels-alder reaction with sp parameters. *J. Phys. Org. Chem.*, **1990**, *6*, 414-418.
- (6) C. Cativiela, J. I. García, J. A. Mayoral, A. Avenoza, J. M. Peregrina y M. A. Roy. Development of a model to explain the influence of the solvent on the rate and selectivity of diels-alder reactions. J. Phys. Org. Chem., 1991, 4, 48-52.
- (7) C. Cativiela, J. I. García, J. A. Mayoral, A. J. Royo, L. Salvatella, X. Assfeld y M. F. Ruiz-López. Experimental and theoretical-study of the influence of the solvent on asymmetric Diels-Alder reactions. J. Phys. Org. Chem., 1992, 5, 230-238.
- (8) C. Cativiela, J. I. García, J. A. Mayoral, A. J. Royo and L. Salvatella. Fluorinated alcohols as solvents for Diels-Alder reactions of chiral acrylates. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, *4* (7), 1613-1618.
- (9) C. Cativiela, J. I. García, J. A. Mayoral and L. Salvatella. On the role of hexafluoroisopropanol in Diels-Alder reactions of acid-sensitive reagents. *Can. J. Chem.*, **1994**, *72*, 308-311.
- (10) J. P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, B. Crousse. Fluorinated alcohols: a new medium for selective and clean reaction. *Synlett*, **2004**, *1*, 18-29.
- (11) L. Eberson, M. P. Hartshorn, O. Persson. 1,1,1,3,3,3-Hexafluoropropan-2-ol as a solvent for the generation of highly persistent radical cations. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, **1995**, *9*, 1735-1744.
- (12) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft. Linear solvation energy relationships .23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, pi-star, alpha and beta, and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation. *J. Org. Chem.*, **1983**, *48* (18), 2877-2887.
- (13) M. Fabbrini, G. Galli, P. Gentili, D. Macchitella, H. Petride. Aromatic iodination: a new investigation on the nature of the mechanism. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, *9*, 1516-1521.
- (14) L. Biczók, H. Linschitz, Oxidation of triplet C-60 by hydrogen-bonded chloranil: Efficient formation, spectrum and charge-shift reactions of C-60+center dot cation radical. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*(49), 11051-11056.
- (15) V. Dichiarante, M. Fagnoni, M. Mella, A. Albini. Intramolecular photoarylation of alkenes by phenyl cations. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12* (*14*), 3905-3915.
- (16) J. H. Horner, E. Taxil, M. Newcomb. Laser Flash-Photolysis Kinetic-Studies of Enol Ether Radical Cations Rate Constants for Heterolysis of Alpha-Methoxy-Beta-Phosphatoxyalkyl Radicals and for Cyclizations of Enol Ether Radical Cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124* (19), 5402-5410.
- (17) R. Xue, S. Wang, H. Qi, Y. Song, S. Xiao, C. Wang, F. Li. Structure and topology of Slc11a1(164-191) with G169D mutation in membrane-mimetic environments. *J. Structural Biology*, **2009**, *165* (*1*), 27–36
- (18) M. A Castiglione-Morelli, P. Cristinziano, A. Pepe, P. A. Temussi. Conformation-activity relationship of a novel peptide antibiotic: Structural characterization of dermaseptin DS 01 in media that mimic the membrane environment. *Biopolymers (Peptide Sci.)*, **2005**, *80*, 688–696.
- (19) J. H. Chill, J. M. Louis, C. Miller, A. Bax. NMR study of the tetrameric KcsA potassium channel in detergent micelles Bax, *Protein Sci.* **2006**, *15* (*4*), 684–698.

- (20) A. M. Tamburro, A. Pepe, B. Bochicchio. Localizing alpha-helices in human tropoelastin: Assembly of the elastin "puzzle". *Biochemistry*, **2006**, *45*, 9518–9530.
- (21) C. Cativiela, J. I. García, J. Gil, R. M. Martínez, J. A. Mayoral, L. Salvatella, J. S. Urieta, A. M. Mainar and M. H. Abraham, Solvent effects on Diels-Alder reactions. The use of aqueous mixtures of fluorinated alcohols and the study of reactions of acrylonitrile. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2, 1997, 3, 653-660.
- (22) A. Ben-Naim. Statistical mechanical study of hydrophobic interaction .I. Interaction between 2 identical nonpolar solute particles. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 1387-1404.
- (23) H. S. Frank and M. W. Evans. Free volume and entropy in condensed systems .3. Entropy in binary liquid mixtures partial molal entropy in dilute solutions structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *J. Phys. Chem.*, **1945**, *13*, 507-532.
- (24) M. H. Abraham, P. L. Grellier, and R. A. McGill. A quantitative measure of solvent solvophobic effect. *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* 2, **1988**, 339-345.
- (25) R. A. Pierotti. Solubility of gases in liquids. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1840-1845.
- (26) E. Wilhelm, R. Battino, R. J. Wilcock. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.*, 1977, 77 (2), 219–262
- (27) H. L. Clever. The solubility of argon and krypton in p-xylene and p-xylene-p-dihalobenzene mixtures at 30-degrees. *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61* (8), 1082-1083.
- (28) H. L. Clever. The solubility of xenon in some hydrocarbons. J. Phys. Chem., 1958, 62 (3), 375-376.
- (29) H. L. Clever, R. Battino, J. H. Saylor y P. M. Gross. The solubility of helium, neon, argon and krypton in some hydrocarbon solvents. *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61* (8), 1078-1082.
- (30) H. L. Clever, J. H. Saylor y P. M. Gross. The solubility of helium, neon, argon, krypton and xenon in methylcyclohexane and perfluoromethylcyclohexane. *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62* (1), 89-91.
- 31 J. H. Saylor, R. Battino. The solubilities of the rare gases in some simple benzene derivatives. *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62* (*10*), 1334-1337.
- (32) H. König. Über die löslichkeit der edelgase in meerwasser, Z. Naturforsch. 1963, 18A (3), 363-367
- (33) M. W. Cook, U. S. Atomic Energy Commission, UCRI-2459, Jan 14, 1954 (Ph.D. Thesis).
- (34) M. W. Cook y D. N. Hanson. Accurate measurement of gas solubility. *Rev. Sci. Instr.*, **1957**, *28* (5), 370-374.
- (35) A. Ben-Naim y S. Baer. Method for measuring solubilities of slightly soluble gases in liquids. *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, *59* (492), 2735-2738.
- (36) P. F. Scholander. Analyzer for accurate estimation of respiratory gases in one-half cubic centimeter samples. *J. Biol. Chem.*, **1947**, *167* (*1*), 235-250.
- (37) E. Douglas. Solubilities of oxygen, argon and nitrogen in distilled water *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68* (1), 169-174.
- (38) L. Clever and R. Battino, chapter 2.1 in *The experimental determination of solubilities*, Wiley Series in Solution Chemistry (Volume 6). John Wiley & Sons, LTD, Chichester, England, **2003.**
- (39) J. Carnicer, F. Gibanel, J. S. Urieta y C. Gutiérrez Losa. Aparato para la medida de solubilidades de gases en líquidos. Solubilidades de He, D₂, N₂ y SF₆ en p-xileno. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, **1979**, *34*, 115-122.
- (40) A. M. Mainar, Estudio termodinámico de las solubilidades de gases no polares en mezclas agua+2,2,2-trifluoroetanol a 298.15 K. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza 1995.
- (41) A. M. Mainar, Solubilidades de gases no polares en mezclas $H_2O+2,2,2$ -trifluoroetanol y $H_2O+1,1,1,3,3,3$ -hexafluoroisopropanol. Tesis Doctoral y Premio Extraordinario. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza, **2000**.

- (42) A. M. Mainar, J. I. Pardo, J. Santafé, J. S. Urieta. Solubility of gases in binary liquid mixtures: An experimental and theoretical study of the system noble gas plus trifluoroethanol plus water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (7), 1439-1450.
- (43) S. Fernando, B. Cardil, M. Domínguez, A. M. Mainar, J. S. Urieta, *Una Pieza Clave en el Método Científico: Validación de dispositivos Experimentales.- Solubilidad de Gases en Líquidos.* XXIX Bienal de Física y Química. Madrid, **2003**.
- (44) B. Cardil, A. M. Mainar, J. I. Pardo, M. Domínguez, J. Santafé Solubilidades de Gases Nobles en Mezclas Acuosas Diluidas de 2,2,2-Trifluoroetanol. XXIX Bienal de Física y Química. Madrid, 2003
- (45) M. T. López, S. Altabás, J. Santafé, J. I. Pardo, A. M. Mainar. *Explorando el Efecto del Cosolvente en la Solubilidad de Gases Nobles en Agua*. XXX Bienal de Física. Orense, **2005**.
- (46) T. Takamuku, T. Kumai, K. Yoshida, T. Otomo, and T. Yamaguchi. Structure and dynamics of halogenoethanol-water mixtures studied by large-angle x-ray scattering, small-angle neutron scattering, and NMR relaxation. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7667-7676.
- (47) Libro Blanco: Una Política Energética para la Unión Europea. Bruselas, 1995, COM(95) 682
- (48) Libro Verde: Sobre la eficiencia energética; como hacer más con menos. Bruselas, 2005. COM(2005)265.
- (49) Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. ONU, **1998**. GE.05-61702 (S) 130605.
- (50) Manual del Protocolo de Montreal relativo a las sustancias que agotan la Capa de Ozono. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA-ONU). 7.ª Ed. Nairobi, Kenia, **2006**.
- (51) Medrano, M.; Bourouis, M.; Coronas, A. Double-Lift Absorption Refrigeration Cycles Driven by Low-Temperature Heat Sources Using Organic Fluid Mixtures as Working Pairs. *Appl. Energy* **2001**, *68*, 173
- (52) Boer, D.; Vallés, M.; Coronas, a. Performance of double effect absorption-compression cycles for air conditioning using methanol-TEGDME and TFE-TEGDME systems as working pairs. *Int. J. Refrig.* **1998**, *21*, 542.
- (53) Levy, A.; Jelinek, M.; Borde, I. Single stage absorption system based on refrigerants R125 and R134A with DMETEG. *Therm. Sci.* **2000**, *1*, 511.
- (54) J. Herráiz Fernández, *Equilibrio líquido vapor de fluidos orgánicos para ciclos de absorción*. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Mecànica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, **2001**.
- (55) H. O. Spauschus. Lubricants for refrigeration compressors: A 1996 status report. *Bull. Int. Inst. Refrig.* **1997**, *97*, 3.
- (56) K. N. Marsh, M. E. Kandil. Review of thermodynamic properties of refrigerants + lubricant oils. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *199*, 319-334.
- (57) S. I. Tseregounis, M. J. Riley. Solubility of HFC-134a refrigerant in glycol-type compounds: effects of glycol structure. *AIChE J.* **1994**, *40*, 726-737.
- (58) E. R. López, A. M. Mainar, J. García, J. S. Urieta, J. Fernández. Experimental and predicted solubilities of HFC134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane) in polyethers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1523–1529.
- (59) A. Coronas, A. M. Mainar, K. R. Patil, A. Conesa, S. Shen, S. Zhu. Solubility of 1,1,1,2-tetrafluoroethane in triethylene glycol dimethyl ether. *J. Chem. Eng. Data*, **2002**, *47*, 56-58
- (60) H. Renon, J. M. Prausnitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.*, **1968**, *14*(*1*), 135-144.
- (61) A. Fredenslund, R. L Jones, J. M. Prausnitz. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* **1975**, *21*, 1086-1099.
- (62) J. Gmehling, J. Li, M. A. Schiller. Modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 178-193.

- (63) M. Kleiber, J. K. Axmann. Evolutionary algorithms for the optimization of modified UNIFAC parameters. *Comput. Chem. Eng.* **1998**, *23*, 63-82.
- (64) S.K. Chaudhari, D. Salavera, X. Esteve, A. Coronas, Vapour–liquid equilibria of the system 1,1,1,2-tetrafluoroethane + monoethylene-glycol dimethylether from 283.15 to 353.15 K: New modified UNIFAC parameters. *Fluid Phase Equilibr.* **2008**, *271*, 28–33.
- (65) E. R. López, A. M. Mainar, J. S. Urieta, J. Fernández. Solubility of HFC134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane in two dialkyl carbonates. *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, *54* (9), 2609–2615.
- (66) J. H. Hildebrand, R. L. Scott. *The solubility of non-electrolytes*, 3rd ed., Reinhold Publ. Corp.: New York, **1950**.
- (67) J. H. Hildebrand, R. L. Scott. Regular solutions, Prentice Hall: Englewood Cliff, New Jersey, 1962.
- (68) C. M. Hansen, Universality of the solubility parameter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1969**, 8, 2-11
- (69) R. A. Martin, K. L. Hoy. *Tables of Solubility Parameters*; Research and Development Department, Union Carbide: Tarrytown, New York, **1975**.
- (70) T. Uemura. Working medium-absorbent systems for absorption refrigeration machine, absorption heat pump and heat transformer. *Refrigeration* **1993**, *68*, 699-709.
- (71) S. Iyoki, S. Iwasaki, Y. Kuriyama, T Uemura. Solubilities of the two ternary systems water + lithium bromide + lithium iodide and water + lithium chloride + lithium nitrate at various temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 396-398.
- (72) S. Iyoki, R. Yamanaka, T. Uemura. Physical and thermal properties of the water-lithium bromide-lithium nitrate system. *Int. J. Refrig.* **1993**, *16*, 191-200.
- (73) K. K. Koo, H. R. Lee, S. Y. Jeong, Y. S. Oh, D. R. Park, Y. S. Baek. Densities, viscosities, and surface tensions of the (water + lithium bromide + lithium nitrate + lithium iodide + lithium chloride) system. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1175-1177.
- (74) K. K. Koo, H. R. Lee, S. Y. Jeong, Y. S. Oh, D. R. Park, Y. S. Baek. Solubilities, Vapor Pressures and Heat Capacities of the Water + Lithium Bromide + Lithium Nitrate + Lithium Iodide + Lithium Chloride System. *Int. J. Thermophys.* **1999**, *20*, 589-600.
- (75) D. Salavera Muñoz. Determinación experimental de las densidades, solubilidades y viscosidades del sistema LiBr+LiNO₃+LiI+LiCl+H₂O. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza, **2002**.
- (76) D. Salavera, X. Esteve, K. R. Patil, A. M. Mainar y A. Coronas, Solubility, Heat Capacity, and Density of Lithium Bromide + Lithium Iodide + Lithium Nitrate + Lithium Chloride Aqueous Solutions at Several Compositions and Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 613-619.
- (77) D. Salavera Muñoz. *Propiedades Termofísicas de Nuevos Fluidos de Trabajo*. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Mecànica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, **2005**.
- (78) M. Medrano Martorell. Desarrollo de un absorbedor tubular vertical enfriado por aire para un climatizador de absorción de agua-bromuro de litio. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Mecànica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, 2000.
- (79) M. Bourouis, M. Vallès, M. Medrano, A. Coronas, Performance of air-cooled absorption air-conditioning systems working with water-(LiBr + Lil + LiNO₃ + LiCl). *Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering*, **2005**, 219 (2), 205-213.
- (80) S. N. Libotean. Caracterización termofísica de la mezcla ternaria amoníaco /(nitrato de litio + agua) para aplicaciones de refrigeración por absorción. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Mecànica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, 2008.
- (81) S. Libotean, A. Martín, D. Salavera, M. Valles, X. Esteve y A.Coronas. Densities, viscosities, and heat capacities of ammonia + lithium nitrate and ammonia + lithium nitrate + water solutions between (293.15 and 353.15) K. J. Chem. Eng. Data, 2008, 53 (10), 2383–2388.

- (82) S. Libotean, D. Salavera, M. Valles, X. Esteve y A.Coronas. Vapor–liquid equilibrium of ammonia + lithium nitrate + water and ammonia + lithium nitrate solutions from (293.15 to 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, *52* (3),1050–1055.
- (83) S. Steiu, J.C. Bruno, A. Coronas, M. F. San Román, I. Ortiz. Separation of ammonia/water/sodium hydroxide mixtures using reverse osmosis membranes for low-temperature driven absorption chillers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 10020–10026.
- (84) S. Steiu, D. Salavera, J. C. Bruno, A. Coronas. A basis for the development of new ammonia–water–sodium hydroxide absorption chillers. *Int. J. Refrig.*, **2009**, *32*, 577-587.
- (85) M. Venegas, P. Rodríguez, A. Lecuona, M. Izquierdo, Spray absorbers in absorption systems using lithium nitrate–ammonia solution. *Int. J. Refrig.* **2005**, *28*, 554–564.
- (86) J. M. Calm. Options and outlook for chiller refrigerants. Int. J. Refrig. 2002, 25, 705–715.
- (87) J. M. Calm. Comparative efficiencies and implications for greenhouse gas emissions of chiller refrigerants. *Int. J. Refrig.* 2006, 29, 833–841.
- (88) S. F. Pearson. Refrigerants past, present and future. Bull. IIR 2004, 3, 5-26.
- (89) J. Fleming. Carbon dioxide as the working fluid in heating and/or cooling systems. *Bull. IIR* **2003**, *4*, 6–15.
- (90) M.-H. Kim, J. Pettersen, C. W. Bullard. Fundamental process and system design issues in CO2 vapor compression systems. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2004**, *30*, 119–174.
- (91) J.-P. Lee. Experimental and theoretical investigation of oil retention in a carbon dioxide air-conditioning system. *CEEE*; University of Maryland: College Park, MD, **2003**.
- (92) C. Dang, K. Iino, K. Fukuoka, E. Hihara. Effect of lubricating oil on cooling heat transfer of supercritical carbon dioxide. *Int. J. Refrig.* **2007**, *30*, 724–731.
- (93) O. Fandiño, E. R. López, L. Lugo, M. Teodorescu, A. M. Mainar, and J. Fernández. Solubility of carbon dioxide in two pentaerythritol ester oils between (283 and 333) K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1854–1861.
- (94) S. Maaβen, A. Reichl, H. Knapp. Measurements at high dilution: Ecological significance. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, 82, 71–78.
- (95) W. M. Melzer, F. Schrodter, H. Knapp, H. Solubilities of methane, propane and carbon dioxide in solvent mixtures consisting of water, N,N-dimethylformamide, and N-methyl-2-pyrrolidone. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *49*, 167–186.
- (96) A. Wahlström, L. Vamling. The solubility of HCFC22, CFC114 and HFC152a in n-hexadecane. *Can. J. Chem. Eng.* **1996**, *74*, 426–428.
- (97) S. Bobbo, M. Scattolini, R. Camporese, L. Fedele, R. Stryjek. Solubility of carbon dioxide in Pentaerythritol esters. *IIR Conferences in Vicenza*, Vicenza, Italy, **2005**.
- (98) P. N. Price y C. M. Oldenburg, The consequences of failure should be considered in sitting geologic carbon sequestration projects, *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2009**, *3* (5), 658-663.
- (99) A European Platform for Sustainable Chemistry. CEFIC July 2004 Dépôt légal D/3158/2004/1
- (100) E. J. Beckman, Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, *28*, 121-191.
- (101) M. McHugh, V. Kukronis. *Supercritical Fluid Extraction*. 2^a Edición, Butterworth-Heinemann, Boston, **1994**.
- (102) L.T. Taylor, Supercritical Fluid Extraction. J. Wiley&Sons, New York 1996.
- (103) P. T. V. Rosa, M. Angela, A. Meireles, Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994-2003). *J. Supercrit. Fluid*, **2005**, *34*, 109-117.
- (104) Isi Web of KnowledgeSM, Thomson Reuters, Copyright © 2009. http://isiwebofknowledge.com/

- (105) E. Langa, J. Cacho, A.M.F. Palavra, J. Burillo, A.M. Mainar, J.S. Urieta, The evolution of hyssop oil composition in the supercritical extraction curve Modelling of the oil extraction process. *J. Supercrit. Fluid*, **2009**, *49*, 37–44.
- (106) E. Langa Morales. Extracción con CO₂ Supercrítico de aceites esenciales de plantas aromáticas. Tesis Doctoral. Área de Química Física. Universidad de Zaragoza. Zaragoza, **2007**.
- (107) E. Langa, G. Della Porta, A.M.F. Palavra, J.S. Urieta, A.M. Mainar, Supercritical fluid extraction of Spanish sage essential oil: Optimization of the process parameters and modelling. *J. Supercrit. Fluid* **2009**, *49*, 174–181.
- (108) J. Burillo, Investigación y experimentación de plantas aromáticas y medicinales en Aragón. Cultivo, transformación y analítica, Gobierno de Aragón, Zaragoza, **2003**.
- (109) N.S.L. Perry, P.J. Houghton, J. Sampson, A.E. Theobald, S. Hart, M. Lis-Balchin, J.R.S. Hoult, P. Evans, P. Jenner, S. Milligan, E.K. Perry, In-Vitro activity of *S-lavandulaefolia* (Spanish sage) relevant to treatment of Alzheimer's disease, *J. Pharm. Pharmacol.*, **2001**, *53* (10), 1347–1356.
- (110) N.S.L. Perry, P.J. Houghton, A. Theobald, P. Jenner, E.K. Perry, In-Vitro inhibition of human erythrocyte acetylcholinesterase by *Salvia lavandulaefolia* essential oil and constituent terpenes, *J. Pharm. Pharmacol.* **2000**, *52* (7), 895–902.
- (111) H. Sovová, Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation, *J. Supercrit. Fluid*, **2005**, *33*, 35–52.
- (112) Frost & Sullivan. European Biopesticide Market. 2001. Disponible en http://www.frost.com
- (113) Elisa Langa, Beatriz Berrueco, Carmen Maestro, José S. Urieta Ana M. Mainar. *Antioxidant Activity of Supercritical Extracts of Populus Buds*. 11th European Meeting on Supercritical Fluids. Barcelona (Spain), **2008**.
- (114) B. Berrueco, C. Maestro, L. Martín, J. S. Urieta, A.M. Mainar. Extracción de mezclas con propiedades antioxidantes procedentes de *Populus nigra*. XI Encuentro Inter-bienal del Grupo Especializado de Termodinámica (Reales Sociedades de Química y Física). Jaca-Zaragoza. 2008.
- (115) B. Berrueco, C. Maestro, L. Martín, J. S. Urieta, A.M. Mainar en *La investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades de Física y Química*, Volumen 4, pp 191-201. Reales Sociedades Españolas de Física y Química. Zaragoza. **2008**.
- (116) B. Berrueco, Revalorización de residuos forestales: Extracción con CO2 Supercrítico y Aplicaciones de Principios Activos de Populus nigra L. Postgrado de Iniciación a la Investigación en Áreas Científicas. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza, 2009.
- (117) H. Sixto, M. J. Hernández, M. Barrio, J. Carrasco e I. Cañellas. Plantaciones del género Populus para la producción de biomasa con fines energéticos: revisión. *Investigación Agraria: Sistemas y Recursos Forestales*, **2007**, *16*(3), 277-294.
- (118) J. I. Siepmann, S. Karaborni, B.Smit. Simulating the critical-behavior of complex fluids. *Nature*, **1993**, *365* (6444), 330-332.
- (119) J. M. Stubbs, J. I. Siepmann. Binary phase behavior and aggregation-of dilute methanol in supercritical carbon dioxide: A Monte Carlo simulation study. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121* (3), 1525-1534.
- (120) J. M. Stubbs, D. D. Drake-Wilhelm, J. I. Siepmann. Partial molar volume and solvation structure of naphthalene in supercritical carbon dioxide: A Monte Carlo simulation study. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (*42*), 19885-19892.
- (121) K. E. Anderson, J. I. Siepmann. Solubility in supercritical carbon dioxide: Importance of the Poynting correction and entrainer effects. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112* (36), 11374-11380.