



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Sección de Estudios de Posgrado e Investigación

TESIS

Determinación experimental de la solubilidad de ácido carmínico en CO_2 y propiedades PvT de los sistemas ácido carmínico + agua y ácido carmínico + agua + CO_2 de 313 a 363 K y hasta 20 MPa

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

I.Q.I. Rubén Pólux Mendo Sánchez

Director de Tesis:

Dr. Luis Alejandro Galicia Luna



México. D.F

JUNIO 2012



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 7 del mes de Junio del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DE ÁCIDO CARMÍNICO EN CO₂ Y PROPIEDADES PVT DE LOS SISTEMAS ÁCIDO CARMÍNICO + AGUA Y ÁCIDO CARMÍNICO + AGUA + CO₂ DE 313 A 363 K Y HASTA 20 MPa"

Presentada por el alumno:

MENDO

Apellido paterno

SÁNCHEZ

Apellido materno

RUBÉN PÓLUX

Nombre(s)

Con registro:

B	1	0	1	7	1	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

DR. LUIS ALEJANDRO GALICIA LUNA



DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

DR. JIN AN WANG

DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS

DR. BENJAMÍN MARCOS MARÍN SANTIBÁÑEZ

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 28 del mes Junio del año 2012, el (la) que suscribe Rubén Pólux Mendo Sánchez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química con número de registro B101715, adscrito (a) a la Sección de Estudios de Posgrado de Investigación, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Luis Alejandro Galicia Luna y cede los derechos del trabajo intitulado “Determinación experimental de la solubilidad de ácido carmínico en CO₂ y propiedades PvT de los sistemas ácido carmínico + agua y ácido carmínico + agua + CO₂ de 313 a 363 K y hasta 20 MPa”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección lgalicial@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

I.Q.I. Rubén Pólux Mendo Sánchez

Nombre y firma





AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme todo como creador y padre.

Al Dr. Luis Alejandro Galicia Luna, por permitirme formar parte de su grupo de investigación y apoyarme en el desarrollo del presente trabajo, además de su orientación y consejos.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) que es una institución de alto prestigio y me forjó y apoyó en mi formación académica.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (SEPI-ESIQIE) que es donde realice mis estudios de posgrado y al director, Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa Institucional para la Formación de Investigadores (P.I.F.I.) por el apoyo económico.

A los miembros del jurado, Dr. José Javier Castro Arellano, Dr. Jin An Wang, Dr. Benjamín Marcos Marín Santibáñez, Dr. Rogelio Sotelo Boyás y Dr. Octavio Elizalde Solis.

A mis padres, María de Socorro Enriqueta Sánchez González y Rubén de la Paz Mendo Muñoz por haberme brindado su amor y educación incondicional, y a mis hermanas Amanda Enriqueta Mendo Sánchez y Rubí Deneb Mendo Sánchez.

A las familias Mendo y Sánchez, a mis tíos, Refugio Sánchez y Pedro Félix, por brindarme su apoyo.

A los investigadores que me brindaron su tiempo, conocimientos, consejos y amistad, Dr. Octavio Elizalde Solis y Dr. Luis Enrique Camacho Camacho. A mi novia Ing. Yohuali Zarazúa Aguilar y a mis amigos M. C. Rodolfo Quevedo Nolasco, M. C. Rafael Macías





Pérez, M. C. José Domenzain González, M. C. Alfredo Pimentel Rodas, Ing. Hugo Isidro Pérez López, Ing. Moisés Said Durán Zenteno, Ing. Ricardo García Morales, Ing. Carmen Sánchez García, Ing. María Fernanda Sánchez Mora, Ing. Héctor Saturnino Zamora López, Ing. Diana García Fuentes e Isael Barreda Solis.





INDICE

Lista de figuras	viii
Nomenclatura.....	xv
Resumen	xix
Abstract.....	xx
Introducción.....	xxi
1. Generalidades	1
1.1 Colorantes naturales	2
1.1.1 Ácido carmínico	3
1.2 Propiedades volumétricas.....	7
1.2.1 Comportamiento PvT de las sustancias puras.....	8
1.2.2 Diagrama presión – volumen.....	8
1.3 Equilibrio líquido – vapor.	9
1.3.1 Comportamiento del equilibrio líquido-vapor.....	11
1.4 Fluidos supercríticos.....	14
1.5 Equilibrio sólido-fluido supercrítico	18
1.5.1 Cálculo de solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos	20
2. Métodos experimentales para determinar propiedades PvT y equilibrio de fases..	23
2.1 Regla de las fases	23
2.2 Métodos experimentales para determinar propiedades PvT	23
2.2.1 Métodos directos	24
2.2.2 Métodos indirectos	28
2.3 Métodos experimentales para determinar el equilibrio de fases	29
2.3.1 Método estático-analítico	31
2.3.2 Método estático-sintético.....	31
2.3.3 Método de recirculación	31
2.3.4 Método de semiflujo.....	31
3. Equipo y metodología experimental.....	33
3.1 Equipo experimental para determinar solubilidad de sólidos en FSC.....	33





3.2	Equipo experimental para determinar propiedades PvT	34
3.3	Metodología experimental.....	37
3.3.1	Calibración de los equipos de medición.....	37
3.3.2	Metodología para las mediciones de solubilidad.....	47
3.3.3	Metodología para las mediciones de propiedades PvT	48
4.	Análisis de resultados.....	51
4.1	Solubilidad de ácido carbónico en CO_2	52
4.2	Puntos de burbuja del sistema agua + ácido carbónico + CO_2	56
4.3	Densidades de mezclas binarias y ternarias.....	58
	Conclusiones.....	62
	Recomendaciones.....	63
	Bibliografía.....	64
	Anexo 1. Densidades del sistema agua + ácido carbónico.....	69
	Anexo 2. Cálculo de incertidumbres.....	108
	Anexo 3. Sistema de adquisición de datos.....	120





LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de la secuencia del diseño de un proceso.	1
Figura 2 Obtención de extracto de cochinilla y carmín.	6
Figura 3 Estructura del ácido carmínico.	6
Figura 4 Diagrama P - T de una sustancia pura.	8
Figura 5 Diagramas P - v para una sustancia pura: a) regiones sólida, líquida y gaseosa; b) regiones líquido, líquido-vapor y vapor con isotermas.	9
Figura 6 Diagrama PT_{xy} para el equilibrio líquido-vapor.	10
Figura 7 Diagrama de fases del agua: (a) diagrama P - T ; y (b) diagrama P - v	14
Figura 8 Características generales de los fluidos supercríticos.	14
Figura 9 Características deseables que debe poseer un fluido supercrítico para su uso como solvente.	16
Figura 10 Etapas de un proceso de extracción por fluidos supercríticos.	18
Figura 11 Diagrama de fases P - T para sistemas fluido (1) + sólido (2).	19
Figura 12 Diagrama P - T : zona donde se determinaron las solubilidades del ácido carmínico en CO_2	20
Figura 13 Diagramas esquemáticos de piezómetros	25
Figura 14 Volúmetros de pistón líquido.	26
Figura 15 Volúmetros de pistón sólido.	27
Figura 16 Diagrama de los volúmetros de fuelle.	27
Figura 17 Densímetro de tubo vibrante (DTV)	29
Figura 18 Clasificación de los métodos experimentales para mediciones de equilibrio de fases.	30
Figura 19 Equipo estático-analítico.	34
Figura 20 Equipo para la determinación de propiedades PvT	35
Figura 21 Metodología experimental para determinar las propiedades termodinámicas (PvT y solubilidad) para este trabajo.	37
Figura 22 Configuración del sistema de calibración de termómetros de platino	38





Figura 23 Polinomio de ajuste y desviaciones en temperatura para el termómetro de platino conectado al canal 1 del indicador chub e4.	40
Figura 24 Equipo de calibración de presión.	41
Figura 25 Polinomio de ajuste y desviaciones en presión para el transductor de presión del equipo de solubilidad de sólidos en FSC a 60°C.	43
Figura 26 Polinomios de ajuste para el DAD del HPLC.	45
Figura 27 Desviaciones reportadas por a) la ecuación de Wagner y Pruß para el agua y b) para el nitrógeno con la ecuación propuesta por Span <i>et al.</i>	47
Figura 28 Gráficas de medición de densidades para el sistema ácido carmínico + agua + CO ₂ a 313 K.	49
Figura 29 Gráfica de medición del punto de burbuja con la adquisición de datos para la mezcla ácido carmínico + agua + CO ₂	50
Figura 30 Solubilidades experimentales de ácido carmínico (2) en CO ₂ (3) a 313.42 K.	52
Figura 31 Representación de la solubilidad del ácido carmínico (2) en CO ₂ (3) a 313.52 K con la ecuación de Méndez-Santiago y Teja.	53
Figura 32 Solubilidad de ácido carmínico (2) en CO ₂ (3) a 313.52 K en función de los parámetros del modelo de Méndez-Santiago y Teja.	54
Figura 33 Desviaciones porcentuales en composición en base al modelo de Méndez-Santiago y Teja.	55
Figura 34 Solubilidad de sólidos (y ₂) en CO ₂ para (■) 1,4-bis (octilamino) antraquinonona; (▲) ácido carmínico; (◆) 1,4-bis (duodecilamino) antraquinonona a 313 K.	55
Figura 35 Puntos de burbuja del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3), a x ₂ =0.00008 y x ₃ =0.08841.	57
Figura 36 Densidades experimentales del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a x ₂ =0.00009.	58
Figura 37 Correlación de los datos experimentales a x ₂ =0.00009 del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) con la ecuación de 6 parámetros modificada de Toscani y Szwarc.	59





Figura 38 Desviaciones de la densidad calculada del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) con las ecuaciones de 5(a) y 6(b) parámetros a $x_2 = 0.00017$	60
Figura 39 Densidades experimentales del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO_2 (3) a $x_2=0.00008$ y $x_3=0.08841$	61





LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Colorantes flavonoides.....	2
Tabla 2 Colorantes carotenoides.....	2
Tabla 3 Colorantes tipo quinona.....	2
Tabla 4 Propiedades del ácido carmínico.....	7
Tabla 5 Comparación de las magnitudes de densidad (ρ), viscosidad (μ) y coeficiente de difusividad (D) entre CO ₂ supercrítico, gases y líquidos ordinarios.	15
Tabla 6 Aspectos favorables y desfavorables de los fluidos supercríticos más usuales.	17
Tabla 7 Panorama general de las aplicaciones de los fluidos supercríticos.	17
Tabla 8 Valores de ajuste para el baño de recirculación en la calibración de temperatura.....	39
Tabla 9 Constantes del polinomio de ajuste para los termómetros de platino y desviaciones.....	40
Tabla 10 Polinomios de ajuste para el transductor de presión del equipo de solubilidades.....	43
Tabla 11 Polinomios de calibración de presión para el equipo de propiedades PvT	44
Tabla 12 Condiciones HPLC en bibliografía.	45
Tabla 13 Datos experimentales que se reportan en éste trabajo.....	51
Tabla 14 Compuestos empleados.....	52
tabla 15 Resultados experimentales de la solubilidad del ácido carmínico (2) en CO ₂ (3).	53
Tabla 16 Puntos de burbuja experimentales para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3).....	56
Tabla A 1 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 312.01 K.	69
Tabla A 2 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 321.93 K.	70
Tabla A 3 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 331.88 K.	71





Tabla A 4 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 342.66 K.	72
Tabla A 5 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 352.49 K.	73
Tabla A 6 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 362.42 K.	74
Tabla A 7 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 312.07 K.	75
Tabla A 8 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 321.98 K.	76
Tabla A 9 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 331.87 K.	77
Tabla A 10 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 342.73 K.	78
Tabla A 11 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 352.67 K.	79
Tabla A 12 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 362.53 K.	80
Tabla A 13 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 312.09 K.	81
Tabla A 14 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 322.05 K.	82
Tabla A 15 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 331.97 K.	83
Tabla A 16 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 342.84 K.	84
Tabla A 17 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 352.73 K.	85
Tabla A 18 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 362.68 K.	86





Tabla A 19 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 312.07 K.	87
Tabla A 20 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 322.07 K.	88
Tabla A 21 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 332.01 K.	89
Tabla A 22 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 342.90 K.	90
Tabla A 23 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 352.82 K.	91
Tabla A 24 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 362.71 K.	92
Tabla A 25 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 312.09 K.	93
Tabla A 26 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 322.04 K.	94
Tabla A 27 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 332.02 K.	95
Tabla A 28 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 342.84 K.	96
Tabla A 29 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 352.72 K.	97
Tabla A 30 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 362.68 K.	98
Tabla A 31 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3) a $x_2=0.00008$, $x_3=0.08841$ y 312.05, 321.97, 331.94, 342.72 K.....	99
Tabla A 32 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3) a $x_2=0.00008$, $x_3=0.08841$ y 342.72, 352.65, 362.50 K.....	100
Tabla A 33 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3) a $x_2=0.00024$, $x_3=0.07843$ y 312.10, 322.05, 331.98, 342.87 K.....	101





Tabla A 34 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3) a $x_2=0.00024$, $x_3=0.07843$ y 342.87, 352.76, 362.73 K.....	102
Tabla A 35 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3) a $x_2=0.00039$, $x_3=0.08385$ y 312.07, 322.03, 332.00, 342.80 K.....	103
Tabla A 36 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3) a $x_2=0.00039$, $x_3=0.08385$ y 342.80, 351.83, 362.63 K.....	104
Tabla A 37 Unidades de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros.....	105
Tabla A 38 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$	105
Tabla A 39 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$	106
Tabla A 40 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$	106
Tabla A 41 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua(1) + ácido carmínico(2) a $x_2=0.00035$	107
Tabla A 42 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua(1) + ácido carmínico(2) a $x_2=0.00040$	107
Tabla A 43 Incertidumbres en temperatura, presión y masa.	109
Tabla A 44 Periodos de vibración de los fluidos de calibración y del fluido de estudio.....	112
Tabla A 45 Valores del factor de cobertura para determinar la incertidumbre expandida.....	116
Tabla A 46 Datos de masa y peso molecular del ácido carmínico (2) y agua (1).	117





NOMENCLATURA

Abreviaturas

AAD	desviación absoluta promedio
CENAM	Centro Nacional de Metrología
CFS	cromatografía por fluidos supercríticos
CG	cromatografía de gases
CL	cromatografía líquida
DAD	detector de arreglo de diodos
EFS	extracción por fluidos supercríticos
ELV	equilibrio líquido-vapor
FAO	Organización para la Alimentación y la Agricultura (siglas en inglés)
FDA	Administración de alimentos y drogas (siglas en inglés)
FSC	fluido supercrítico
HPLC	cromatografía de líquidos de alta eficiencia
JECFA	comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios
LCEP	punto crítico terminal inferior
NIST	Instituto Nacional de Normas y Tecnología
OMS	Organización Mundial de la Salud
PC	punto crítico
PT	punto triple
PvT	propiedades volumétricas
SLV	solido-líquido-vapor
THF	tetrahidrofurano
UCEP	punto crítico terminal superior





Variables y

Constantes

A	pendiente de una línea recta.
a	parámetro de atracción de la mezcla de ecuación de van der Waals
A', B', C'	parámetros de la ecuación de Méndez-Santiago y Teja, ec. (28)
A_n	área de pistón cilindro
B	ordenada al origen de una línea recta.
b	parámetro de repulsión de la mezcla de ecuación de van der Waals
C_p	capacidad calorífica a presión constante
D	coeficiente de difusividad
F	grados de libertad
f	fugacidad
g	aceleración de la gravedad local
H	entalpía
H	altura
K_i	relación de equilibrio
k	factor de cobertura
M	masa
m	parámetro de la ecuación de Peng-Robinson
N	número de compuestos
n	número de moles
Nd	número de datos
P	presión
P_c	presión crítica
PM	peso molecular
P_n	presión nominal
R	constante de los gases ideales
S	concentración
S'	área cromatográfica





T	temperatura
T_b	temperatura de ebullición
T_c	temperatura crítica
U	incertidumbre expandida
u	incertidumbre estándar
u_c	incertidumbre combinada
V	volumen
v	volumen molar
x	fracción mol en la fase líquida
y	fracción mol en la fase vapor
Z	factor de compresibilidad

Letras griegas

α_{pc}	expansión térmica del pistón-cilindro
Δ	cambio en la propiedad
δ_{ij}	parámetro de interacción binaria
ε	error
γ	coeficiente de actividad
γ_s	tensión superficial del sebacate
φ	coeficiente de fugacidad
λ	coeficiente de distorsión
μ	viscosidad
π	número de fases
ρ	densidad
τ	periodo de vibración
ω	factor acéntrico





Superíndices

<i>Fus</i>	fusión
<i>L</i>	fase líquida
<i>S</i>	fase sólida
<i>Sat</i>	propiedad en la zona de saturación
<i>V</i>	fase vapor

Subíndices

<i>A</i>	aire
<i>Abs</i>	valor absoluto
<i>Atm</i>	condiciones atmosféricas
<i>Cal</i>	valor calculado
<i>Calib</i>	valor en la calibración
<i>Cil</i>	cilindro
<i>CO₂</i>	dióxido de carbono
<i>Exp</i>	valor experimental
<i>FF</i>	fase fluida
<i>F</i>	fluido
<i>Fus</i>	fusión
<i>H₂O</i>	agua
<i>i,j</i>	componente "i, j" en la mezcla
<i>LC</i>	cromatógrafo de líquidos
<i>m</i>	mezcla
<i>N₂</i>	nitrógeno
<i>r</i>	propiedad reducida
<i>Real</i>	valor real
<i>Ref</i>	valor de referencia
<i>Repet</i>	repetibilidad
<i>Resol</i>	resolución
<i>s</i>	sólido





RESUMEN

En este trabajo se reportan mediciones experimentales de solubilidad de ácido carmínico en CO₂ supercrítico a 313 K; densidad de mezclas binarias ácido carmínico + agua y ternarias ácido carmínico + agua + CO₂ en la región líquida dentro del intervalo de 313 a 363 K y presiones de 1 a 20 MPa; puntos de burbuja del sistema ternario ácido carmínico + agua + CO₂ a composiciones diluidas del colorante. El objetivo es obtener el comportamiento de estas propiedades y de ésta manera proporcionar información para una futura aplicación en la extracción del colorante ácido carmínico por fluidos supercríticos.

El equipo experimental utilizado para determinar la solubilidad de sólidos en solventes supercríticos está basado en el método estático-analítico. La celda de equilibrio está conectada a un HPLC. Por lo tanto, las muestras de la fase fluida saturadas con el sólido se tomaron por medio de una válvula de 6 vías. Los datos experimentales tienen un intervalo de medición de 9.77 a 23.24 MPa a 312.42 K y se correlacionaron con la ecuación de Méndez-Santiago y Teja con desviaciones menores al 13%.

Las densidades experimentales se midieron utilizando un equipo computarizado experimental basado en el método estático-sintético acoplado a un densímetro de tubo vibrante comercial Anton Paar en un intervalo de 313 a 363 K y presiones de 1 a 20 MPa. Los resultados de densidad en las mezclas binarias y ternarias fueron representados con ecuaciones empíricas de 5 y 6 parámetros con desviaciones absolutas promedio de 0.088%.

En los equipos experimentales utilizados se implemento un sistema de adquisición de datos por computadora inalámbrico. En particular, dicha implementación dentro del equipo estático-sintético acoplado al densímetro de tubo vibrante permite la determinación de puntos de burbuja; ya que se monitorea de manera casi simultánea las variables del sistema y por lo tanto, la zona donde coexiste la transición de fases líquido a líquido-vapor.





ABSTRACT

In this work, experimental measurements are reported for the solubility of carminic acid in supercritical CO₂ at 313 K, density of binary carminic acid + water and ternary carminic acid + water + CO₂ mixtures in the liquid region within the range of 313 to 363 K and pressures from 1 to 20 MPa; bubble points for the ternary system carminic acid + water + CO₂ at diluted dye compositions. The aim of these measurements is to obtain the behavior of these properties and thus providing information for a future application in the extraction of this dye using supercritical fluids.

The experimental equipment used to determine the solubility of solids in supercritical solvents is based on the static-analytical method. The equilibrium cell is connected to an HPLC. Therefore, samples of the fluid phase saturated with the solid were taken through a 6-way valve. The experimental data were measured in the range of 9.77 to 23.24 MPa at 312.42 K and correlated with the equation of Méndez-Santiago and Teja with deviations lower than 13%.

The experimental densities were measured using a computer-based experimental static-synthetic method coupled to a commercial vibrating tube densimeter Anton Paar in a range of 313 - 363 K and pressures from 1 to 20 MPa. Densities for the binary and ternary mixtures were represented by 5- and 6-parameter empirical equations with average absolute deviations of 0.261%.

On each equipment was implemented a wireless computer data acquisition system. In particular, this accomplishment in the static-synthetic apparatus coupled to the vibrating tube densimeter allows the determination of bubble points because variables are monitored quasi-simultaneously; therefore, the region where occur phase transitions from liquid to vapor-liquid.





INTRODUCCIÓN

Las propiedades termodinámicas obtenidas a través de experimentación son la base fundamental para el desarrollo de modelos empíricos, semi-empíricos o teóricos utilizados para representar y predecir el comportamiento de los fluidos. De las cuales en este trabajo se determinaron la solubilidad y las propiedades volumétricas.

Las propiedades volumétricas (PvT) son importantes en la ingeniería química para el diseño, simulación y optimización de procesos de separación, tales como la destilación, absorción, desorción, secado, extracción líquido-líquido, la extracción con fluidos supercríticos entre otros. El conocimiento de la densidad a diferentes temperaturas y presiones, es también esencial y crucial para el cálculo de propiedades tales como la solubilidad o la viscosidad en diferentes campos de la tecnología ⁽¹⁾.

El conocimiento de la solubilidad, es necesario en la industria para el diseño y optimización de procesos ⁽²⁾. El estudio de la solubilidad de diversos compuestos en fluidos supercríticos se ha dado desde el año de 1882 cuando Hannay y Hogart ⁽²⁾ descubrieron su alto grado de disolución en 1979. Esto ha permitido un avance en la extracción de productos petroquímicos, alimentos, productos farmacéuticos, perfumes, sabores, complementos alimenticios y pesticidas; en las reacciones de polimerización y biológicas; diversas reacciones químicas orgánicas e inorgánicas; la limpieza de los semiconductores y maquinaria de precisión; teñido de textiles y la fabricación de micro y nanopartículas. Las aplicaciones comerciales de los fluidos supercríticos incluyen la descafeinización del café, eliminación de la nicotina del tabaco, la extracción de aromas y sabores, en las plantas de tratamiento de aguas residuales y extracción de algunos componentes del petróleo.

El alcance de la tecnología de fluidos supercríticos se está expandiendo a una variedad de áreas, incluyendo la química, la biología, ciencia de los alimentos, ciencias ambientales, militares, cosméticos, ingeniería textil, ingeniería metalúrgica, industria de los semiconductores y la industria de polímeros. Los fluidos supercríticos presentan





propiedades de líquido como solvente y propiedades de gas en el transporte. La combinación de estas propiedades hace que los fluidos supercríticos sean adecuados para las diversas aplicaciones mencionadas anteriormente.

El ácido carmínico es un colorante natural que tiene usos en múltiples industrias tales como en la preparación de fármacos, elaboración de embutidos y fabricación de lápices, polvos faciales, etc. En 2009, México exportó 20004 kg bajo el concepto de rojo natural 4 con un valor de 219,324 dólares. Es un producto rentable con potencial económico en el mercado⁽³⁾.

Actualmente el proceso de obtención del rojo carmín a partir de la cochinilla requiere de varias operaciones unitarias, solventes y reactivos tóxicos, el producto final no tiene alta pureza y no se cuenta con procesos alternativos que reduzcan costos en la producción. Por esta razón se propone la extracción de ácido carmínico por medio de fluidos supercríticos, la cual puede ser una alternativa limpia de separación sin emisiones a la atmósfera, reciclable y de bajo costo. Sin embargo, no existen datos de solubilidades de ácido carmínico en dichos fluidos. Por ello la importancia del presente trabajo que radica en ampliar la información sobre la solubilidad de éste compuesto en dióxido de carbono, con una futura aplicación en un proceso de extracción por fluidos supercríticos.

El motivo por el cual se utilizó el dióxido de carbono se debe a que es el fluido supercrítico más empleado y por sus propiedades físicas favorables tales como inerte, no tóxico, temperatura crítica y presión crítica bajas en comparación con la mayoría de los solventes. La adición de un cosolvente como un alcohol o el agua permitirá solubilizar más al ácido carmínico bajo el concepto de la polaridad⁽⁴⁾.

El presente trabajo aporta información del comportamiento del equilibrio sólido-FSC del sistema binario “ácido carmínico + CO₂” como representación de un sistema “compuesto natural + fluido supercrítico” necesaria para llegar a establecer un proceso de extracción de compuestos naturales. Además de las propiedades PvT de las mezclas





“agua+ ácido carmínico” y “agua + ácido carmínico + CO₂” como sistemas “solvente + compuesto natural” y “solvente + compuesto natural + fluido supercrítico”.

La tesis se ha distribuido en cuatro capítulos; en el primer capítulo se tiene una descripción general de las sustancias empleadas en la experimentación, así como las bases de los temas de propiedades volumétricas, equilibrio sólido-gas y de los fluidos supercríticos. El estudio de mezclas es interesante desde el punto de vista experimental y teórico. Desde el punto de vista teórico para su modelación o predicción y en el caso experimental no se ha reportado información bibliográfica de éstos sistemas mencionados en el párrafo anterior.

En el segundo capítulo, se describen los métodos experimentales y su clasificación para determinar propiedades volumétricas y equilibrio de fases dentro del cual se clasifica la medición de solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos.

Posteriormente, en el capítulo 3 se presenta la descripción de los equipos estático-analítico para determinar solubilidades y estático-sintético acoplado a un densímetro de tubo vibrante para la medición de propiedades volumétricas; además, se describe la metodología experimental empleada en cada equipo experimental.

El cuarto capítulo contiene el análisis de los datos experimentales. Así mismo la correlación de los datos de solubilidad con la ecuación de Méndez-Santiago Teja ⁽⁵⁾ y las ecuaciones empíricas de 5 y 6 parámetros para las propiedades PvT . Finalmente se incluyen las conclusiones, recomendaciones y los resultados del análisis de incertidumbre experimental de este trabajo.





1. GENERALIDADES

La termodinámica es la rama de la física y de la química que estudia las transformaciones de la energía en forma de calor y trabajo e intenta describir el cambio de las propiedades en la materia por medio de correlaciones, modelos, datos, diagramas, entre otros. Estas herramientas permiten describir los efectos que ocasionan los cambios de presión, temperatura y volumen en las propiedades de los compuestos puros o mezclas ⁽⁶⁾.

La obtención de propiedades termodinámicas por medio de la experimentación, constituye la base fundamental para el desarrollo de modelos termodinámicos (ecuaciones de estado), los cuales puedan describir o en el mejor de los casos predecir el comportamiento de los fluidos puros y mezclas entre ellos ⁽⁷⁾. Como se presenta en la figura 1, el diseño y la puesta en marcha de un proceso lleva varias etapas, en las cuales determinar las propiedades PvT y solubilidades es de gran importancia.

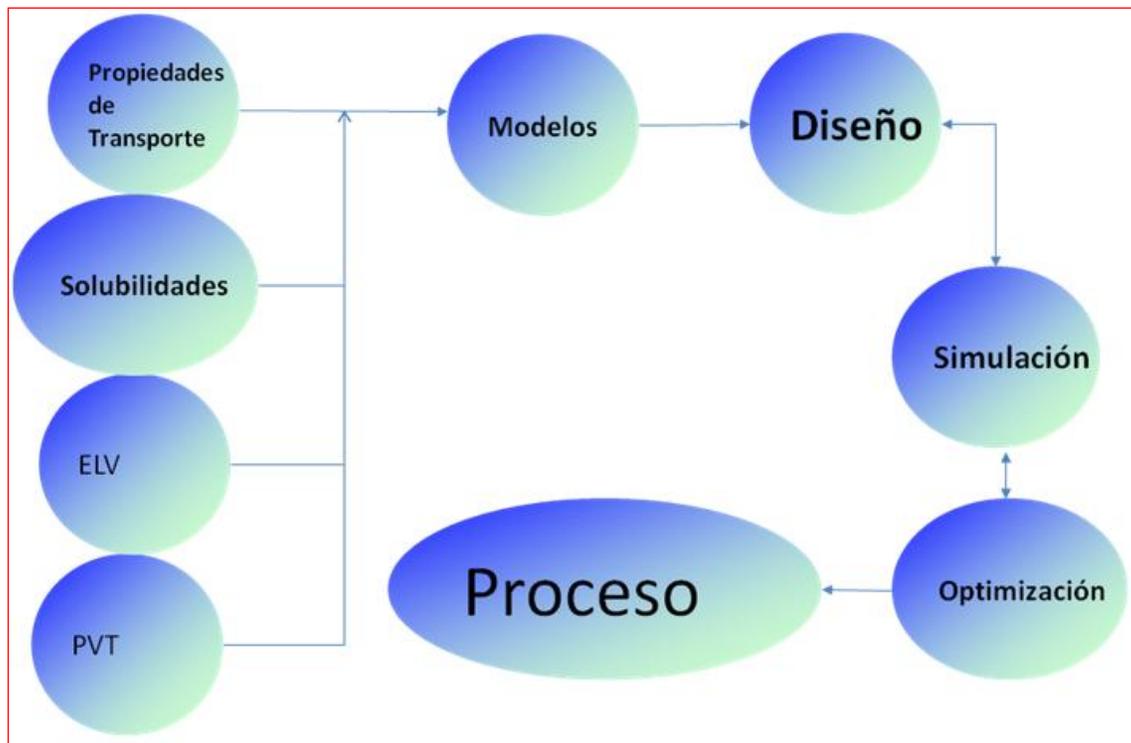


Figura 1 Diagrama de la secuencia del diseño de un proceso ⁽⁸⁾.





1.1 COLORANTES NATURALES ⁽⁹⁾

Son los colorantes o tintes derivados de plantas, insectos o minerales. Su clasificación en base a sus características químicas es la siguiente:

A. Colorantes flavonoides.

Tabla 1 Colorantes flavonoides.

Grupo	Color	Procedencia
Flavonol	Amarillo	Bidens
Flavonona	Crema Amarillo	Perejil
Calcona	Rojo y amarillo	Cártamo
Antocianina	Rojo y violeta	Tinantía

B. Colorantes carotenoides

Tabla 2 Colorantes carotenoides.

Grupo	Color	Procedencia
Caroteno	Anaranjado	Zanahoria
Xantofila	Amarillo	Achiote

C. Colorantes tipo quinona

Tabla 3 Colorantes tipo quinona.

Grupo	Color	Procedencia
Antraquinona	Rojo	Cochinilla
Naftoquinona	Violeta	Henna

D. Derivados del indol: color azul proveniente del añil.

E. Derivados de delfinidina: color azul proveniente de la hierba de pollo.

F. Derivados de dihidropilano: color rojo y violeta proveniente del palo de Brasil.

G. Grupo betaleína: color rojo proveniente del betabel.

H. Grupo xantonas: Color amarillo proveiniente de algunos líquenes.

I. Grupo tanino-pirogallo y catecol: color café proveniente del castaño.

J. Grupo clorofíla: color verde proveniente de las plantas verdes.

El ácido carmínico se clasifica dentro del colorante tipo quinona, su grupo característico es la antraquinona.





1.1.1 ÁCIDO CARMÍNICO

El ácido carmínico, conocido más comúnmente como rojo carmín o carmín de cochinilla, es uno de los productos industriales más atractivos que se obtiene de la cochinilla. Este colorante natural es considerado hoy en día uno de los colorantes rojos naturales más seguros aplicado en alimentos por su inocuidad en la salud. El carmín de cochinilla, se encuentra permitido por la mayoría de las legislaciones alimentarias en diversos países; por ejemplo, lo incluye la Food and Drug Administration (FDA) de Estados Unidos de América, la Unión Europea (que le ha otorgado el código de identificación E-120) y el listado del Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA) (FAO/OMS, 2000). Este pigmento es una alternativa como colorante rojo natural a los colorantes sintéticos y se utiliza ampliamente en la industria de alimentos y cosmética. Perú es el primer productor mundial de cochinilla seca y exporta cochinilla procesada como carmín, ácido carmínico y soluciones ⁽¹⁰⁾.

La producción de cochinilla (*dactylopius coccus hemíptera*) se realiza a través de la explotación de tipo agrícola-biológica mediante un insecto parásito de la planta del nopal. Esta planta debe tener un manejo diferente al que recibe la producción de nopal verdura. El insecto es procesado de diferentes formas para la obtención del colorante rojo carmín, en comparación a los colorantes utilizados para la producción de alimentos y aditivos o subproductos. El hospedante natural generalmente es la variedad de nopal conocida como “*Opuntia ficus indica*”, en donde el insecto crece y se desarrolla para ser procesado en la extracción del ácido carmínico. En este aspecto, se prefiere al insecto hembra debido a su mayor tamaño y cantidad de ácido carmínico ⁽¹⁰⁾.

1.1.1.1 INDUSTRIALIZACIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO

El ácido carmínico es un producto de gran valor para muchas industrias, principalmente en la industria farmacéutica y alimentaria, a continuación se describe el proceso industrial para su obtención:

- De la cochinilla se toman las hembras, maduras y ovopositantes, que son las que poseen el pigmento en mayor cantidad (19-22% de ácido carmínico). La cosecha, se puede





efectuar tres o cuatro veces al año, se realiza con pinceles, brochas finas o cucharas para ir separando cuidadosamente el insecto y se coloca en recipientes no muy profundos.

- Posterior a la cosecha, se selecciona la cochinilla madura y se sacrifica a los insectos; el método más empleado es dejarlo morir naturalmente a la sombra, de modo que exista una ovoposición completa. Este método permite obtener mayores porcentajes de ácido carmínico de hasta 26%.
- Después, la cochinilla se seca, mediante métodos naturales (secado solar durante 4-5 horas por 6 días o a la sombra de 20 a 30 días) o artificiales (sistemas de aire caliente, 323-343 K, durante 3-4 horas), hasta un contenido de humedad de 7 a 10%. El segundo método, permite un secado más uniforme, disminuye la contaminación e incrementa la calidad de la materia prima.
- Posteriormente, la cochinilla se limpia para eliminar las impurezas como espinas, arena u otros elementos silíceos; esta operación se puede realizar por medio de una corriente de aire y cribas.
- La clasificación de la cochinilla se realiza en intervalos de calidad, para lo cual se utilizan tamices con distintas aberturas de malla. La calidad de la cochinilla está referida principalmente a los contenidos de ácido carmínico, humedad y metales pesados. Respecto al contenido de ácido carmínico se considera bueno un valor superior a 22%.
- Una vez seca y clasificada, la cochinilla se envasa en sacos de yute o plástico impermeable o en tambores de 50 kg hechos de cartón prensado con aros metálicos que permiten que la cochinilla no se dañe. Se almacena a temperaturas inferiores a 293 K y humedad relativa menor de 50%. Así, la cochinilla está en condiciones de ser enviada a la planta procesadora.
- En la planta procesadora, se elimina la capa cerosa que cubre a la cochinilla. Este proceso es uno de los factores que determinan la brillantez del producto final. La





cochinilla se deposita en un recipiente de acero inoxidable y se vierte acetona, que actúa como solvente, también se puede usar hexano u otros tipos de solventes orgánicos comunes. Cuando el solvente disuelve por completo la cera se filtra a través de una malla. Luego la cochinilla se introduce en una molienda para permitir que sea más fácil la extracción del colorante. El producto debe estar totalmente pulverizado.

- Para la extracción del colorante existen varios métodos, algunos utilizan mezclas de solventes y otros solamente agua. Por ejemplo, se puede efectuar la extracción mediante una mezcla de agua y alcohol, en una proporción que puede variar entre 1:1 y 1:5 vol/vol. Para ello, la cochinilla molida se coloca en un tanque de doble fondo de acero inoxidable y se agrega la mezcla de solventes, se agita en forma permanente y se mantiene a una temperatura de 353 K. También se puede hacer la extracción en agua caliente a 373 K durante 15 minutos, con la adición de carbonato de sodio que actúa como regulador de pH (pH = 9.0) y manteniendo una agitación constante.
- La solución obtenida se tamiza y filtra. El extracto se concentra, utilizando un evaporador. El extracto así obtenido tendrá entre un 50 y 60% de ácido carmínico (el producto comercializable). A partir de este extracto, se obtienen otros productos comerciales, como el carmín y el ácido carmínico.
- Para la obtención del carmín de cochinilla, la solución de extracto de cochinilla se introduce a una operación llamada «lacaaje», que consiste en hacer precipitar el carmín con sales de calcio y aluminio. Para ello, al extracto de cochinilla se le agrega goma vegetal disuelta en agua y alumbre de potasio (disulfato de potasio y aluminio), agitando constantemente. En la evaporación, la mezcla se introduce en un evaporador y se agregan sales de calcio, como el carbonato de calcio (CaCO_3). A continuación se efectúa un ajuste de pH mediante la adición de acetato de sodio o ácido cítrico para acidificar hasta pH 4.5-4.8. En la segunda evaporación se concentra la solución; posteriormente se agrega cloruro de sodio como reactivo final y se deja decantar el producto formado durante 12 horas. Una vez totalmente frío el producto, se procede a la separación, que se puede llevar a cabo por filtración y secado en un filtro rotatorio, en un filtro prensa o en





una centrífuga. El filtrado da como resultado un pigmento de color rojo intenso, que es el carmín. A continuación, el carmín se lava con agua deionizada para retirar cualquier impureza adquirida en el proceso. Finalmente el carmín es secado (313 K) para eliminar la humedad remanente y mejorar la calidad del producto. El carmín, una laca del ácido carmínico, tendrá más de 60% de ácido carmínico y un contenido de humedad entre 7 y 10%. En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo del proceso de extracción.

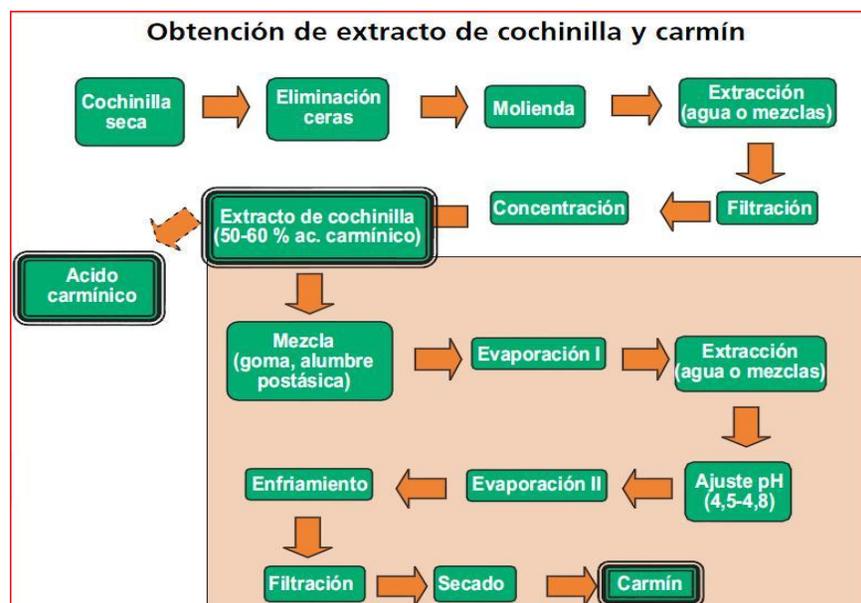


Figura 2 Obtención de extracto de cochinilla y carmín⁽¹⁰⁾.

1.1.1.2 PROPIEDADES DEL ÁCIDO CARMÍNICO

En la figura 3 se muestra la estructura del ácido carmínico y en tabla 4 algunas de sus propiedades reportadas en la literatura.

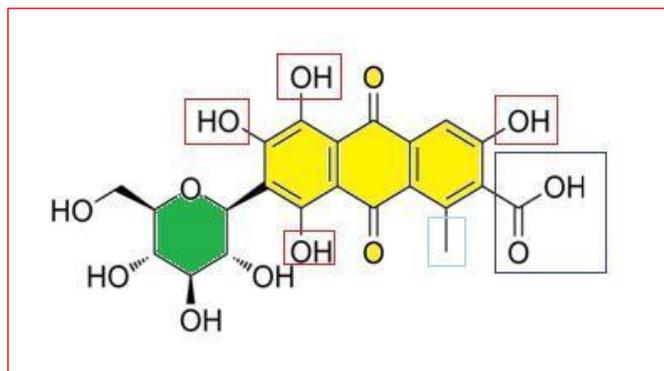


Figura 3 Estructura del ácido carmínico.





Tabla 4 Propiedades del ácido carmínico ⁽¹¹⁾.

Nombre común	ácido carmínico
Sinónimos	ácido 7- α -d-glucopiranosil-9,10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxo-2-antraceno carboxílico. ácido 7- β -d-glucopiranosil-9,10-dihidro-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-9,10-dioxo-2-antraceno carboxílico. ácido 7-glucopiranosil-3,4,5,8-tetrahidroxi-1-metil-antraquinona-2-carboxílico
Descripción	colorante purpura castaño o rojo brillante que oscurece a 120 °C
Peso molecular	492.40
Composición química	C (53.66%), H (4.10%) y O (42.24%)
Punto de fusión	Descomposición a 409 K
Solubilidad	agua; etanol al 95%; acetona <1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$; dimetil sulfoxido 50-100 $\mu\text{g}/\text{ml}$; ácido sulfúrico concentrado. Ligeramente soluble en cloroformo, benceno y éter de petróleo.

Como se observa, el ácido carmínico consta un grupo antraquinona, un grupo glúcido, un grupo carboxilo y radicales $-\text{OH}$. En este trabajo se utilizó el peso molecular para calcular la composición de las mezclas en fracción mol; su alta solubilidad en agua fue razón para determinar sus propiedades volumétricas (PvT) del ácido carmínico + agua. A causa de su punto de descomposición, no se realizaron experimentaciones a temperaturas mayores a 363 K.

1.2 PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS ⁽⁶⁾

Las cantidades de trabajo y calor que se necesitan para llevar a cabo procesos industriales se calculan a partir del conocimiento de propiedades termodinámicas de los fluidos, tales como la energía interna y la entalpía. Estas propiedades son generalmente evaluadas a partir de medidas del volumen molar como una función de la temperatura y la presión, y proporcionan relaciones entre las variables PvT . Dichas relaciones se pueden expresar en forma matemática como ecuaciones de estado que son de gran utilidad para la





predicción de las propiedades de los fluidos y estimar la dimensión de recipientes y tuberías.

1.2.1 COMPORTAMIENTO PvT DE LAS SUSTANCIAS PURAS

En la figura 4 se representan las condiciones de presión y temperatura de una sustancia pura en donde existen las fases líquida, sólida y gaseosa. Además se puede observar algunos puntos y curvas de coexistencia entre fases, las cuales indican las condiciones de temperatura (T) y presión (P) a las cuales la sustancia presenta 2 fases. El punto crítico presenta la separación de las 3 regiones: fluido supercrítico, gaseosa y líquida; mientras que el punto triple presenta los 3 estados de agregación de la materia (sólido, líquido y gas). De acuerdo con la regla de las fases, el punto triple es invariante, las líneas de dos fases son univariantes y la las regiones son divariantes.

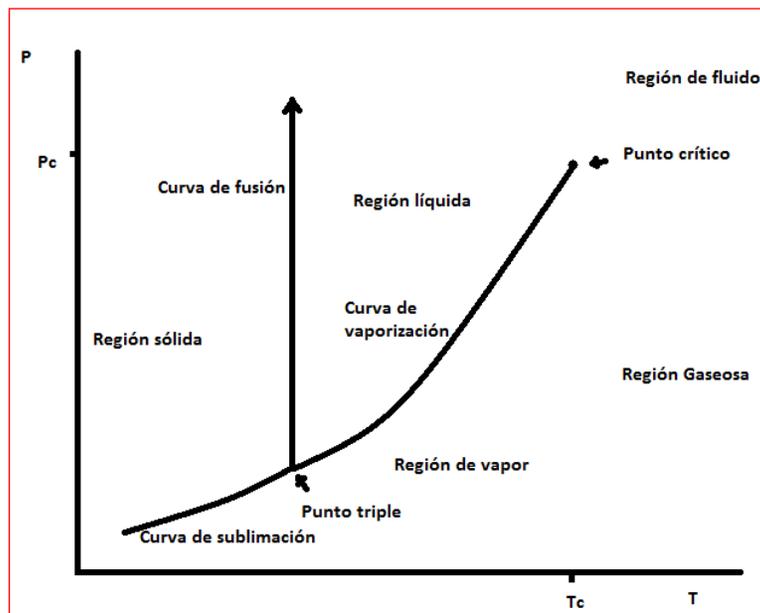


Figura 4 Diagrama P - T de una sustancia pura.

1.2.2 DIAGRAMA PRESION – VOLUMEN

En un diagrama presión – volumen ($P-v$), como se muestra en la figura 5, se proporciona información del volumen de la sustancia; de igual forma, en la figura 5a se muestran las fronteras entre las fases por medio de las curvas de coexistencia de equilibrio de fases, cuyas cantidades relativas determinan los volúmenes molares (o específicos) de





puntos intermedios. La figura 5b muestra las regiones de líquido-vapor y vapor en un diagrama $P-v$, con 4 isotermas superpuestas. Las isotermas a temperaturas mayores que la temperatura crítica (T_c) no cruzan una frontera de fase.

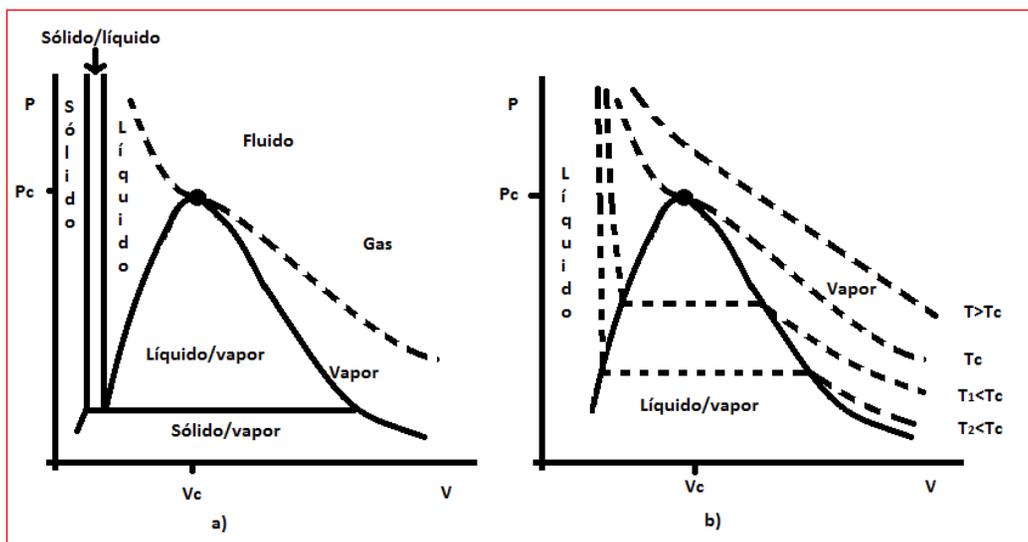


Figura 5 Diagramas $P-v$ para una sustancia pura: a) regiones sólida, líquida y gaseosa; b) regiones líquido, líquido-vapor y vapor con isotermas.

1.3 EQUILIBRIO LÍQUIDO – VAPOR ⁽⁶⁾.

Se considera al equilibrio líquido-vapor (ELV) como el estado de coexistencia de ambas fases. El presente análisis cualitativo se limita a estudiar los sistemas constituidos por dos especies químicas.

En la figura 6 se ilustra un diagrama esquemático tridimensional que señala estas superficies para el ELV. En esta gráfica se indica de modo esquemático la relación de las superficies presión – temperatura – composición (x, y) las cuales contienen los estados de equilibrio de vapor y líquido saturados para un sistema binario. La superficie inferior $P-T-y_1$ comprende los estados de vapor saturado. La superficie superior $P-T-x_1$ incluye los estados de líquido saturado. Ambas superficies se cortan transversalmente a lo largo de las líneas $UBHC_1$ y KAC_2 , que representan las curvas de presión de vapor en función de T para dos especies puras. Además, las superficies inferiores y superiores





forman un plano redondo continuo a lo largo de la parte alta del diagrama entre C_1 y C_2 , los puntos críticos de las dos especies puras; los puntos críticos de las diversas mezclas de las dos especies yacen a lo largo de una línea sobre el borde redondo de la superficie entre C_1 y C_2 . Este lugar geométrico crítico se define por los puntos en los cuales son idénticas las fases de vapor y líquido en el equilibrio.

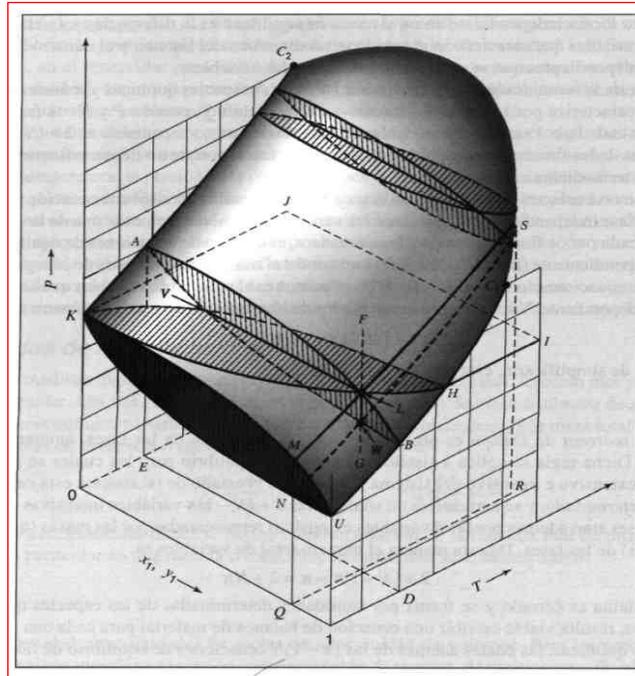


Figura 6 Diagrama PT_{xy} para el equilibrio líquido-vapor⁽⁶⁾..

La región líquida subenfriada se encuentra arriba de la superficie superior de la figura 6. La región de vapor sobrecalentado se sitúa debajo de la superficie inferior. El espacio interno entre ambas superficies es la región de coexistencia de las fases de vapor y líquido. Si uno comienza con un líquido en F y reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical FG, la primera burbuja de vapor aparece en el punto L, que se ubica sobre la superficie superior. De esa forma, L es un punto de burbuja y la superficie superior es la superficie de punto de burbuja. El estado de burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en L se debe representar por un punto sobre la superficie inferior a la temperatura y presión de L. Dicho punto se indica por V. La línea V L es un ejemplo de una línea de pliegue, la cual une los puntos que representan fases en equilibrio.





Conforme más se reduce la presión a lo largo de la línea FG, el líquido se vaporiza hasta W donde el proceso se termina. Así, W se localiza sobre la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado que tiene la composición de la mezcla. Puesto que W es el punto en el que desaparecen las últimas gotas de líquido (rocío), es un punto de rocío, y la superficie inferior es la superficie de punto de rocío. La continua reducción de la presión simplemente conduce a la región de vapor sobrecalentado.

Un plano vertical perpendicular al eje de temperatura se indica como ALBDEA, las líneas sobre este plano forman un diagrama de fase $P - x_1 - y_1$ a temperatura constante. Un plano horizontal que atraviesa perpendicular al eje de la presión se identifica por HIJKLH. Observadas desde la parte superior, las líneas sobre este plano expresan un diagrama $T - x_1 - y_1$. El tercer plano vertical y perpendicular al eje de composición se señala por MNQRSLM. Cuando se proyectan sobre un plano paralelo, las líneas desde los diversos planos presentan un diagrama $P - T$.

1.3.1 COMPORTAMIENTO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Se han propuesto varios modelos en la literatura para la representación y/o predicción del comportamiento de fases del equilibrio líquido-vapor a altas presiones. El más sencillo y consistente es una ecuación de estado. La cual parte de la siguiente ecuación de fugacidad.

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad (1)$$

donde f_i^L es la fugacidad del componente i en la fase líquida, f_i^V es la fugacidad del componente i en la fase vapor, x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida, y_i es la fracción mol del componente i en la fase vapor. La fugacidad en cada fase se puede escribir como:

$$f_i^L(T, P, x_i) = x_i \phi_i^L P \quad (2)$$

$$f_i^V(T, P, y_i) = y_i \phi_i^V P \quad (3)$$





φ_i^L representa el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida, P es la presión del sistema, T es la temperatura del sistema, y φ_i^V es el coeficiente de fugacidad de i en la fase vapor. Los coeficientes de fugacidad son calculados siguiendo una relación termodinámica exacta.

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i} - \frac{RT}{v} \right] dV - \ln Z \quad (4)$$

donde R es la constante de los gases, V es el volumen del sistema, n_i y n_j son el número de moles de los componentes i y j , respectivamente y Z es el factor de compresibilidad. Una medida conveniente de la tendencia de una especie química dada a la partición misma preferencial entre las fases vapor y líquido es la relación de equilibrio K_i , definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (5)$$

En esta ecuación y_i , x_i son las fracciones mol en la fase vapor y líquida respectivamente, φ_i^L es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida y φ_i^V es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor. Una ecuación simple para calcular los coeficientes de fugacidad es la ecuación de Peng Robinson (1976)⁽¹²⁾, ec. (6).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (6)$$

donde v es el volumen molar, a es un valor para las interacciones entre las especies en la mezcla, y b es un valor para las diferencias de tamaño entre las especies de la mezcla. Las constantes para compuestos puros son:

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (8)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (9)$$

$$\alpha^{1/2}(\omega) = 1 + m \left(1 - T_r^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (11)$$





La temperatura reducida está representada por T_r es función de T y T_c , y ω es el factor acéntrico. Para mezclas, siguiendo las reglas clásicas de mezclado los cálculos cambian a:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (12)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (13)$$

donde δ_{ij} es un parámetro de interacción ajustable obtenido por una regresión a partir de datos experimentales en equilibrio de fases. El valor de b se calcula de la siguiente forma

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (14)$$

Cuando la ecuación de Peng-Robinson se incorpora en la expresión del coeficiente de fugacidad de los componentes usando las reglas de mezclado, se obtiene la ecuación:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} [Z - 1] - \ln [Z - B] - \left[\frac{A}{2.828B} \right] \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2 \sum_j^N y_j a_{ij}}{a} \right] \left[\ln \frac{Z - 2.414B}{Z - 0.414B} \right] \quad (15)$$

donde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (16)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (17)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (18)$$

De esta manera, la ecuación (6) se expresa en función de Z como:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (19)$$

La información presentada en éste capítulo es la base para el desarrollo del trabajo de tesis. En el siguiente capítulo se presentan los diferentes métodos experimentales y su clasificación para la determinación del ELV.





1.4 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS⁽¹³⁾

Un fluido supercrítico (FSC) es cualquier compuesto o sustancia que se encuentre a presión y temperatura mayores a las de su punto crítico. En la figura 7 se muestra la región donde se localiza un FSC de acuerdo a los diagramas $P-T$ y $P-v$ del agua. La región supercrítica se encuentra por encima del punto crítico del fluido (PC) y está representada por la zona sombreada⁽¹⁴⁾.

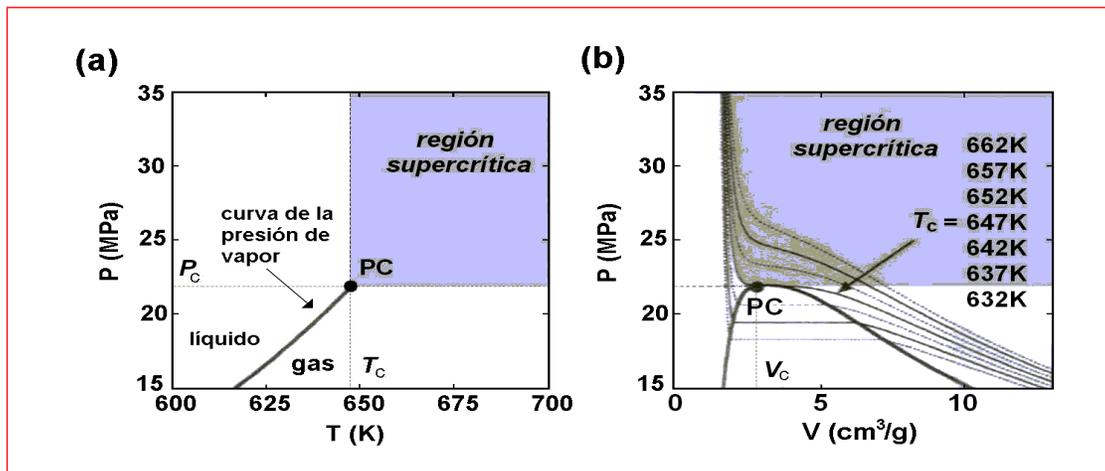


Figura 7 Diagrama de fases del agua: (a) diagrama $P-T$; y (b) diagrama $P-v$ ⁽¹⁴⁾.

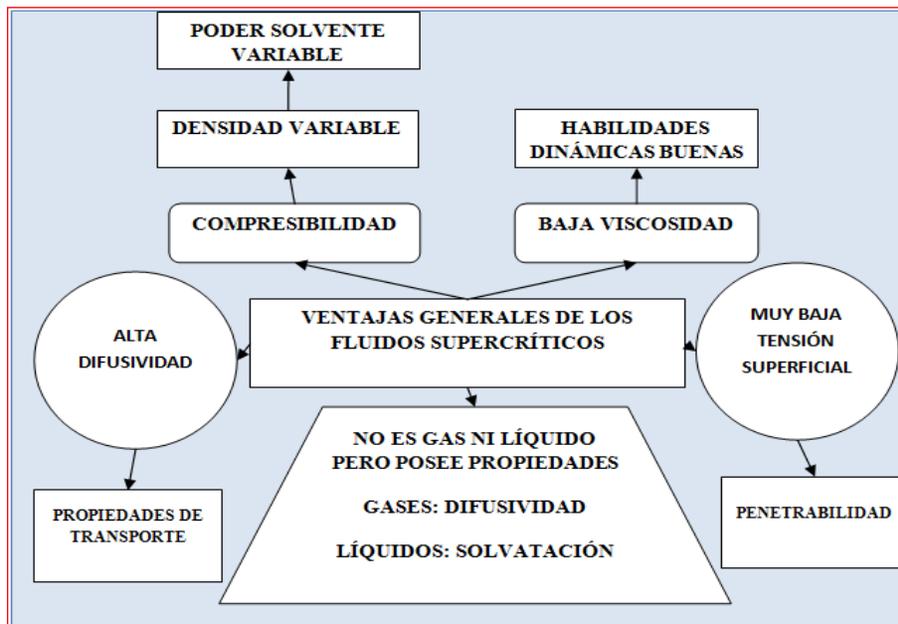


Figura 8 Características generales de los fluidos supercríticos⁽¹³⁾.





Las ventajas generales de los fluidos supercríticos se enumeran en el esquema de la figura 8. En primer lugar la densidad de un fluido supercrítico depende de la presión y la temperatura a la que se encuentre el fluido; sin embargo, su valor está próximo a los valores típicos de los líquidos como puede comprobarse en la tabla 5. Esta es la causa de sus buenas propiedades solventes, ya que las interacciones entre las moléculas del fluido y las del soluto son fuertes.

Tabla 5 Comparación de las magnitudes de densidad (ρ), viscosidad (μ) y coeficiente de difusividad (D) entre CO_2 supercrítico, gases y líquidos ordinarios ⁽¹³⁾.

		$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\mu/\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Gases		$(0.1 - 2) \times 10^{-3}$	$(1 - 3) \times 10^{-4}$	0.1 - 0.4
CO_2 supercrítico	T_c, P_c	0.47	3×10^{-4}	7×10^{-4}
	$T_c, 6P_c$	1.0	1×10^{-3}	2×10^{-4}
Líquidos		0.6-1.6	$(0.2 - 3) \times 10^{-2}$	$(0.2 - 2) \times 10^{-5}$

Los valores de viscosidad en la región supercrítica están entre los que presentan un líquido o gas, lo que les proporciona características hidrodinámicas más favorables comparadas con los líquidos. Por otra parte, la baja tensión superficial permite una alta penetrabilidad de los mismos a través de sólidos porosos y lechos empacados. Estas características son importantes para su uso en análisis de cromatografía de los fluidos supercríticos. En igualdad de dimensiones de la columna, la caída de presión a lo largo de ésta en cromatografía de fluidos supercríticos (CFS), será 10 veces más baja que en cromatografía líquida (CL); pero 10 veces más alta que en cromatografía de gases (CG) ⁽¹⁵⁾.

En fluidos supercríticos, los solutos tienen valores de coeficientes de difusión intermedios entre los de los líquidos y gases. Debido a que los coeficientes de difusión de los fluidos supercríticos son mayores que en líquidos, la transferencia de masa en un FSC es más favorable. Las dos últimas propiedades, alta difusividad y baja viscosidad tienen gran importancia en los procesos de lixiviación por que mejoran tanto la velocidad como la eficacia de la extracción. La fuerza solvente de los fluidos supercríticos se aproxima a la de los solventes líquidos, solamente cuando sus densidades aumentan; sin embargo es mayor





en éstos últimos. Aunque los fluidos supercríticos no tienen ninguna ventaja sobre los solventes líquidos, en cuanto a poder solvente, la comparación de algunas otras características demuestra el potencial de la extracción con fluidos supercríticos para conseguir los objetivos ideales de lixiviación analítica.

Las limitaciones en la transferencia de masa son las que determinan de manera concluyente la velocidad con que puede realizarse una extracción. Puesto que la difusividad de los solutos en los fluidos supercríticos es de un orden de magnitud más alta (10^{-4} a 10^{-5} cm^2/s) y la viscosidad de estos fluidos tiene un orden de magnitud más baja (10^{-4} a 10^{-3} Ns/m^2) que la reportada en solventes líquidos; sus características de transferencia de masa son mucho mejores que las de los líquidos. Esto se traduce que en la extracción con fluidos supercríticos (EFS) es más rápida. Por lo tanto, la EFS se completa en 10-60 min, mientras que la extracción con solventes líquidos oscilan desde varias horas a días⁽¹³⁾.

Las propiedades deseables para un FSC se esquematizan en la figura 9. Un resumen de las características de los FSC se encuentra en la tabla 6 y algunas de sus aplicaciones se presentan en la tabla 7. El efecto modificador se define como el aumento de la solubilidad de un soluto, cuando se añade una cantidad relativamente pequeña de un segundo solvente al FSC. Este aumento de la solubilidad se produce por la interacción entre el soluto y el co-solvente en la fase supercrítica a través de fuerzas intermoleculares preferenciales.

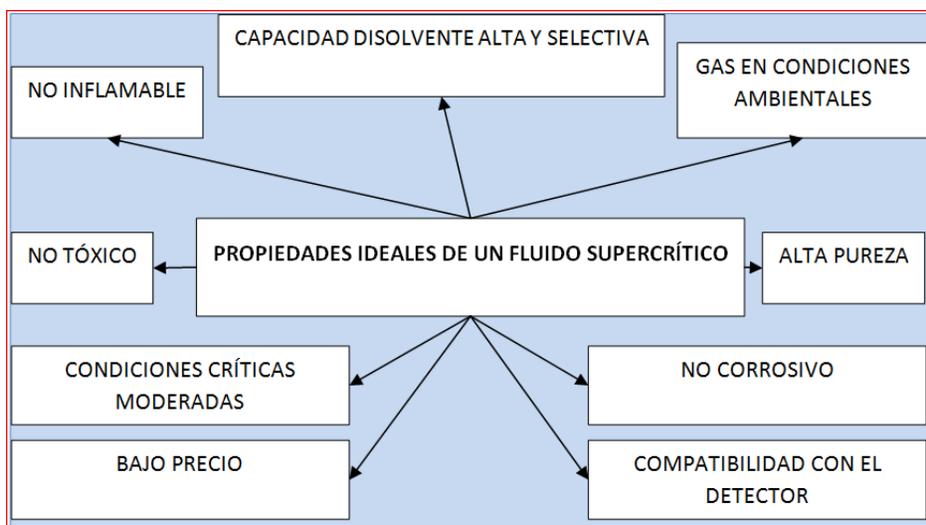


Figura 9 Características deseables que debe poseer un fluido supercrítico para su uso como solvente.





Tabla 6 Aspectos favorables y desfavorables de los fluidos supercríticos más usuales.

Propiedades	Inorgánicos						
	CO ₂	NH ₃	H ₂ O ⁽¹⁾	N ₂ O	CFC	HC	MeOH
Toxicidad	+	-	+		+	+	-
Inflamabilidad	+	-	+		+	-	-
Bajo coste	+	-	+		+	+	-
Reactividad	+	-	-	-	+	+	-
Facilidad para alcanzar las condiciones críticas	+	-	-	+	+	+	-
Agresividad con el medio ambiente	+	-	+		-		
Gas en condiciones ambientales	+		-	+	+	+	-
Compatibilidad con el detector	+					-	
Polaridad	-	+		+	+	-	+

(24) No se usa como fluido de extracción, + Favorable, - Desfavorable, Clorofluorocarbonos (CFC), Hidrocarburos (HC), Metanol (MeOH).

Tabla 7 Panorama general de las aplicaciones de los fluidos supercríticos.

Procesos Industriales	-Alimentos	Descafeinización de los granos de café Extracción y refinado de aceites y grasas. Extracción de sabores, fragancias, drogas, etc. De plantas.
	-Polímeros	Síntesis de polímeros. Eliminación de impurezas. Fraccionamiento según P. M. Medio de precipitación-polimerización.
	-Petróleo e hidrocarburos pesados	Desasfaltización del petróleo. Destilación del carbón. Fraccionamiento de hidrocarburos.
	-Farmacéutica.	
Analíticas	-Cromatografía de fluidos supercríticos. -Extracción de fluidos supercríticos. -Otras.	
Eliminación de residuos (tóxicos)		
Otras	-Cristalización en condiciones supercríticas. -Regeneración de adsorbentes. -Deposición de materiales en microscópicos. -Secado arriba el punto crítico. -etc.	





La extracción por fluidos supercríticos es una técnica para la extracción o separación de solutos en la que el solvente de extracción es un fluido en estado supercrítico. Si bien todos los compuestos son susceptibles de alcanzar el estado supercrítico y ser utilizados como solventes de extracción, los más utilizados son el agua, por su inocuidad, el propano, porque permite emplear temperaturas y presiones moderadas de extracción, y principalmente el dióxido de carbono, porque combina las dos cualidades anteriores. La figura 10 muestra un diagrama general del proceso de EFS. Es importante aclarar que el presente trabajo no abarca este tema; sin embargo, los datos experimentales son de gran utilidad para los procesos de extracción por fluidos supercríticos.

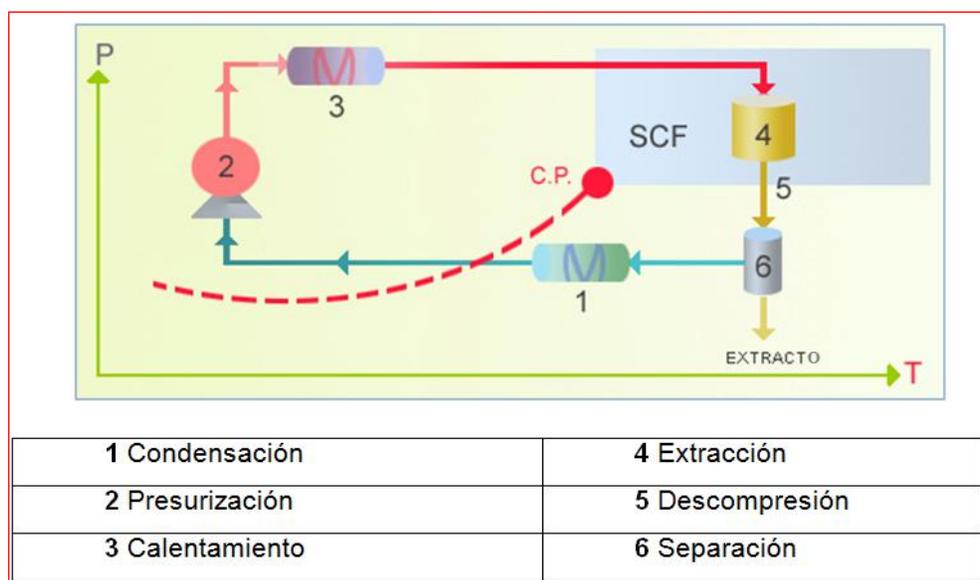


Figura 10 Etapas de un proceso de extracción por fluidos supercríticos ⁽¹⁶⁾.

1.5 EQUILIBRIO SÓLIDO-FLUIDO SUPERCRÍTICO ⁽¹³⁾

Generalmente las propiedades físicas entre un sólido y un fluido supercrítico son muy diferentes tales como estructura, tamaño de molécula, punto crítico, punto triple. En la figura 11 se muestran dos diferentes comportamientos de estos sistemas. La figura 11(a) es un diagrama $P-T$ en la que se observan las curvas de presión de vapor de los componentes puros inmiscibles, AM para el componente ligero y BN para el sólido; así como las curvas de fusión BD y sublimación BC del sólido, los puntos críticos PC_1 y PC_2





de ambos componentes. La curva crítica de esta mezcla tiene dos segmentos, uno que empieza en el punto crítico del componente pesado PC_2 uniéndose a la curva SLV con su punto crítico terminal superior UCEP. El otro segmento, de forma similar para el componente ligero, intercepta de PC_1 a la otra curva SLV en el punto crítico terminal inferior LCEP. También puede ocurrir que la curva crítica de la mezcla toque los puntos críticos de ambos componentes, como se muestra en la figura 11(b) cuando existe miscibilidad entre ellos.

El cambio de posición del punto de fusión en el diagrama $P-T$ se debe a la solubilidad del componente ligero (1) en el pesado (2). Si la solubilidad es alta, la curva SLV inicia en el punto de fusión del componente 2 y se desplaza hacia la izquierda hasta terminar a una temperatura menor a T_c del componente 1; mientras la presión se incrementa como se muestra en la figura 11(b). Si el componente 1 es escasamente soluble en la fase líquida, como es el caso de los sólidos en fluidos supercríticos, entonces el cambio en la temperatura de fusión del componente 2 es muy pequeño.

La curva SLV de la figura 11(a) intercepta la curva crítica de la mezcla en ambos UCEP y LCEP. En estos puntos críticos terminales, las fases líquida y gaseosa de la línea SLV convergen en una fase fluida en presencia del sólido en exceso. La extracción de sólidos con solventes supercríticos puede ocurrir en la región sólido-vapor limitada por los dos segmentos de la curva SLV. En el presente trabajo se determinará la solubilidad a condiciones mayores de P_c y T_c del fluido supercrítico.

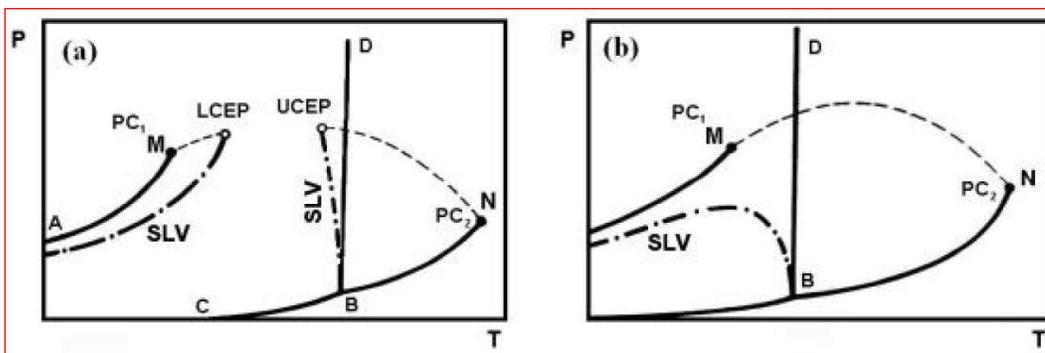


Figura 11 Diagrama de fases $P-T$ para sistemas fluido (1) + sólido (2): (a) inmisible y (b) miscible ⁽¹³⁾.





En la figura 12 se muestra un diagrama $P-T$ para ubicar la zona de trabajo donde se realizaron las mediciones de solubilidad del ácido carmínico en CO_2 . Las propiedades del CO_2 son: punto triple a 0.5185 Mpa⁽¹⁷⁾ y 216.58 K⁽¹⁸⁾; punto crítico a 7.3825 Mpa⁽¹⁷⁾ y 304.200 K⁽¹⁹⁾ y el ácido carmínico con una temperatura de descomposición de 409.15 K.

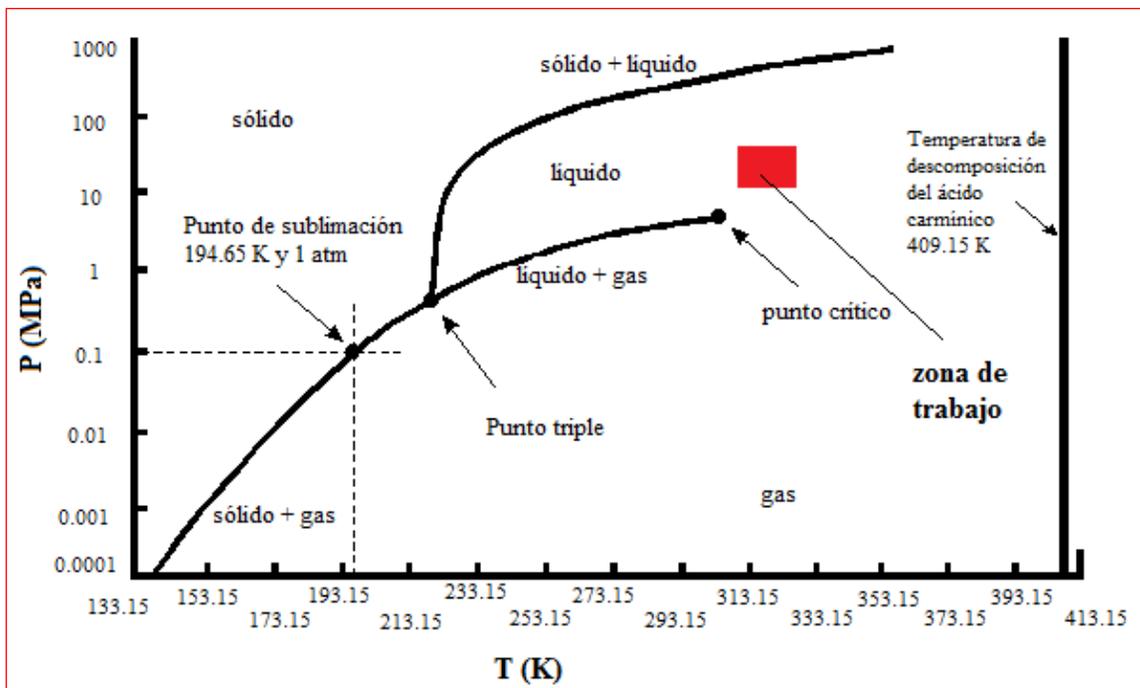


Figura 12 Diagrama $P-T$: Zona donde se determinaron las solubilidades del ácido carmínico en CO_2 .

1.5.1 CÁLCULO DE SOLUBILIDADES DE SÓLIDOS EN FLUIDOS SUPERCRÍTICOS⁽²⁰⁾

El modelo del gas expandido parte de igualar la fugacidad del sólido entre la fase sólida y la fase fluida.

$$f_2^S = f_2^{FSC} \quad (20)$$

En la cual, se considera que la fase sólida contiene únicamente el componente 2 puro⁽²⁰⁾ obteniendo:

$$f_2^S = \varphi_2^S P_2^{sat} \exp\left[\frac{v_2^S (P - P_2^{sat})}{RT}\right] \quad (21)$$





Puede asumirse que el coeficiente de fugacidad del sólido es igual a uno por su baja presión de vapor $\varphi_2^S = 1$, por lo tanto:

$$f_2^{FSC} = y_2 \varphi_2^{FSC} P \quad (22)$$

El modelado de la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos se calcula por la siguiente fórmula al igualar las ecuaciones (21) y (22):

$$y_2 = \frac{P_2^{sat} \exp\left[\frac{v_2^S(P - P_2^{sat})}{RT}\right]}{\varphi_2^{FSC} P} \quad (23)$$

Donde:

y_2 : fracción mol del sólido en la fase supercrítica.

P_2^{sat} : presión de vapor del sólido.

φ_2^{FSC} : coeficiente de fugacidad del soluto en el fluido supercrítico obtenido a partir de una ecuación de estado.

v_2^S : volumen molar del sólido.

El término exponencial representa la correlación Poynting.

El modelo del líquido expandido considera que el solvente supercrítico es un líquido expandido.

$$f_2^S = \gamma_2 \gamma_2 f_2^L \quad (24)$$

Despejando la ecuación anterior

$$y_2 = \frac{1}{\gamma_2} \left(\frac{f_2^S}{f_2^L} \right) \quad (25)$$

donde $\gamma_2 \approx 1$ debido a que se considera que la naturaleza del solvente y del soluto es similar (líquido subenfriado). Para la relación de fugacidades, Prauznitz⁽²⁰⁾ demuestra que el cálculo de fugacidad de un líquido hipotético se obtiene por:

$$\ln \left(\frac{f_2^S}{f_2^L} \right) = \frac{\Delta H_2^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_{fus}}^T \Delta C_p dT - \frac{1}{R} \int_{T_{fus}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \int_{P_2^S}^P \frac{\Delta v_2}{RT} dP \quad (26)$$





Con las consideraciones anteriores e igualando las ecuaciones (25) y (26) la solubilidad se calcula:

$$y_2 = \exp\left(\frac{\Delta H_2^{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{1}{RT} \int_{T_{fus}}^T \Delta C_p dT - \frac{1}{R} \int_{T_{fus}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT - \int_{P_2}^P \frac{\Delta v_2}{RT} dP\right) \quad (27)$$

Otro método utilizado para la representación de la solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos está basado en la densidad del fluido supercrítico; en este sentido, existen diversas correlaciones empíricas que permiten realizar los cálculos fácilmente. En consecuencia, para este trabajo, las solubilidades del ácido carmínico en CO₂ supercrítico se representan con la ecuación de Méndez-Santiago y Teja ⁽⁵⁾ expresada de la siguiente manera:

$$T \ln(y_2 P) = A' + B' \rho_1 + C' T \quad (28)$$

donde ρ_1 es la densidad del solvente y las constantes A' , B' y C' son los parámetros ajustables en función de los datos experimentales de solubilidad a determinadas condiciones de T y P . La razón por la cual se utilizó la correlación expresada en la ecuación (28) es porque solo es necesaria la densidad del solvente a las condiciones de T y P ya que se considera que la mezcla está infinitamente diluida y se puede asumir que la densidad de la mezcla es aproximadamente igual a la densidad del solvente ($\rho_m = \rho_1$).





2. MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR PROPIEDADES PvT Y EQUILIBRIO DE FASES

Existen diversos métodos experimentales para la medición del equilibrio de fases. En el presente capítulo se describen los más usuales y una descripción de la regla de las fases que rige estos sistemas.

2.1 REGLA DE LAS FASES

La regla de las fases fue deducida por Josiah Willard Gibbs en 1875⁽⁶⁾; en la cual establece que para determinar el estado intensivo de un sistema deben fijarse por lo menos un número de variables independientes arbitrariamente conocido como grados de libertad.

$$F = 2 - \pi + N \quad (29)$$

donde F significa los grados de libertad, π es el número de fases y N el número de compuestos. Las variables independientes son presión, temperatura y composición en todas sus fases. Cuando $N = 2$, la regla de las fases será $F = 4 - \pi$. Puesto que debe haber al menos una fase ($\pi = 1$), el número máximo de variables que debe especificarse para fijar el estado intensivo del sistema es tres: particularmente, P , T y una fracción mol (o de masa). En consecuencia, todos los estados de equilibrio del sistema se representan en el espacio tridimensional $P-T-x_i$. En este espacio, los estados de pares de fases coexistentes en equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definen superficies.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR PROPIEDADES PvT ⁽²¹⁾

Existe una gran variedad de instrumentos que se utilizan para medir propiedades PvT , generalmente diseñados y contruidos en los laboratorios de investigación. Los métodos para la determinación experimental de las propiedades PvT en líquidos puros y





mezclas están clasificados en dos grupos: métodos directos e indirectos. Con los métodos directos una de las variables P , v o T se mide como una función de los otros dos; por lo general un volumen de una cantidad conocida de líquido se mide como una función tanto de la temperatura como presión. Los métodos indirectos se basan en las relaciones entre algunas de las propiedades del líquido (por ejemplo el índice de refracción y la velocidad del sonido) con la compresión del líquido, o en el hecho de que un cambio en la densidad provoca algún fenómeno físico (por ejemplo un cambio de una fuerza de empuje que actúa sobre un cuerpo duro sumergido en el líquido). En general, se puede asumir que los métodos directos tienden a ser más precisos que los indirectos.

2.2.1 MÉTODOS DIRECTOS

2.2.1.1 Piezómetros⁽²¹⁾

Los piezómetros son partes básicas de los aparatos para mediciones directas de las propiedades PvT de líquidos puros y mezclas. El piezómetro se usa ampliamente como instrumento para medir una compresión de líquidos. Por lo general consiste en un recipiente lleno con un líquido y los compuestos a los que se determinarán la compresión así como un dispositivo para medir la compresión. La forma de determinar la compresión es mediante la medición de temperatura, presión y volumen del fluido.

En la figura 13 se presentan dos tipos básicos de piezómetros: a) volumen variable y b) volumen constante. Dos partes básicas se pueden distinguir en un piezómetro de acuerdo a la figura 13: Un contenedor A, cuyo volumen determina la magnitud de los cambios de volumen observados de un líquido bajo investigación y un volúmetro B, para medir cambios de volumen. Generalmente, el piezómetro es un recipiente de pared delgada colocado dentro de un vaso D de paredes gruesas de presión (o por separado en D y E). Así, la máxima diferencia en las presiones dentro y fuera del piezómetro está dada por la diferencia de presiones hidrostáticas.

Esta disposición reduce al mínimo los cambios de volumen interno del piezómetro, causados por los cambios de presión. El volúmetro generalmente funciona como un





dispositivo de transmisión de presión que separa el líquido experimental a partir de un fluido hidráulico. Sin embargo, el uso del fluido hidráulico no siempre es necesario, el líquido experimental puede ser comprimido por una fuerza mecánica que actúa sobre un pistón. Estos líquidos pueden ser líquidos inmiscibles como el mercurio, gasolina ⁽²²⁾, un gas ⁽²³⁾ o un sólido.

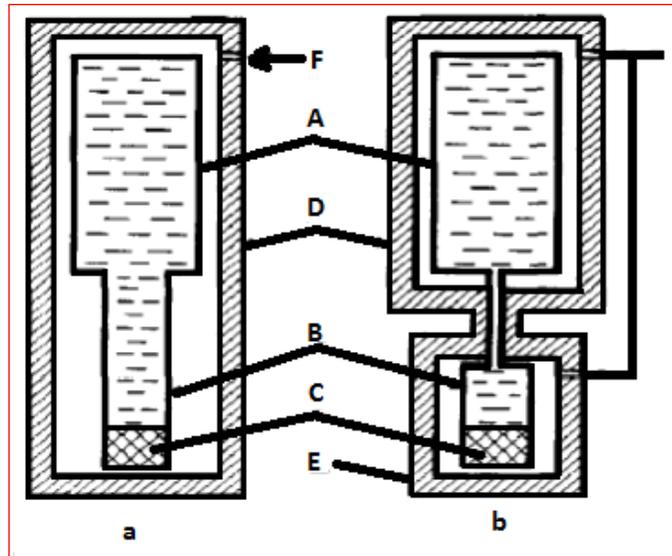


Figura 13 Diagramas esquemáticos de piezómetros; a) volumen variable, b) volumen constante. A) Contenedor, B) Volúmetro, C) Sensor de volumen, D) Recipiente a presión y a temperatura de medición, E) Recipiente de presión a temperatura constante, F) Presión hidráulica transmitida ⁽²¹⁾.

2.2.1.1.1 Volúmetro de pistón líquido ⁽²¹⁾

El más simple volúmetro de pistón líquido se ilustra en la figura 14 utilizado por Cantón ⁽²⁴⁾. El volúmetro consiste en un capilar de vidrio unido a un bulbo de vidrio como contenedor el cual se llena con el líquido experimental. El piezómetro se coloca dentro de un recipiente de vidrio presurizado por aire y el movimiento de la interfase líquido-aire en el capilar se observa visualmente. En este caso, el aire funciona simultáneamente como el pistón de fluido y fluido hidráulico. Con este volúmetro, es necesario considerar la solubilidad de gases en líquidos, presión de vapor del líquido y observar el movimiento del pistón; razón por la cual se usa frecuentemente mercurio como pistón líquido. Sin embargo, el volúmetro de Cantón se sigue utilizando, incluso para las mediciones de la densidad de líquidos saturados.



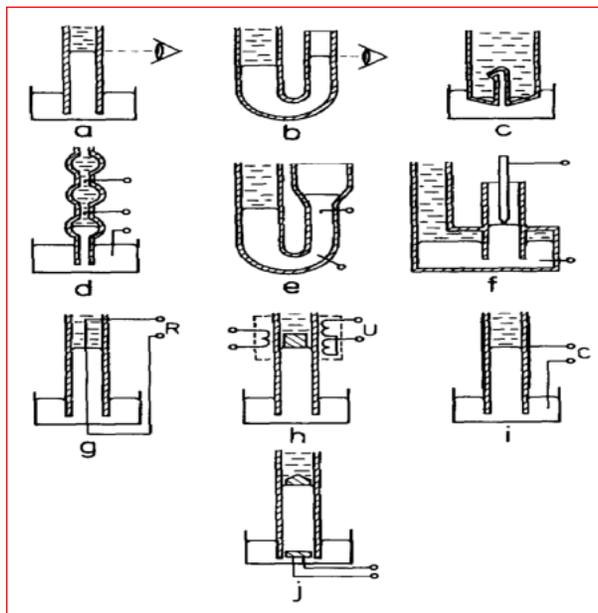


Figura 14 Volúmetros de pistón líquido: a) interfase líquido-mercurio, b) interfase entre líquido hidráulico-mercurio c) tipo Aime, d,e) de contactos eléctricos, f) de contactos eléctricos móviles, g) de cable con resistencia; h) de transformador diferencial, i) de capacitancia, j) acústica de pulso-eco ⁽²¹⁾.

2.2.1.1.2 Volúmetro de pistón sólido ⁽²¹⁾

Los volúmetros de pistón sólido consisten en un pistón dentro de un tubo cilíndrico (figura 15a) o en forma de una varilla (émbolo) que pasa a través de un agujero en la pared del volúmetro (figura 15b). El pistón se mueve por un dispositivo mecánico o usado como una parte para separar el líquido experimental del fluido hidráulico y transmitir la presión desde el fluido hidráulico al líquido experimental. De esta manera, la medición de los cambios de volumen se relaciona con la medición de los desplazamientos del pistón. Actualmente, existen otras formas de llevar a cabo este tipo de medición. Se utiliza un cable con resistencia con un contacto fijo (figura 15c), un tornillo micrométrico (figura 15d), o un transformador diferencial (figura 15e). Otro posible método para medir el movimiento del pistón es eléctricamente, aislando el tubo del pistón con empaques y medir la capacidad de este condensador (figura 15f).

Un problema de los volúmetros de pistón sólido es la determinación de la presión dentro del piezómetro. Si esta presión se deriva de la fuerza que actúa sobre el pistón de un



área conocida o de la presión del fluido hidráulico, el valor de la presión interna tiende a ser incierto dentro de los límites ocasionados por la fricción de los sellos del pistón.

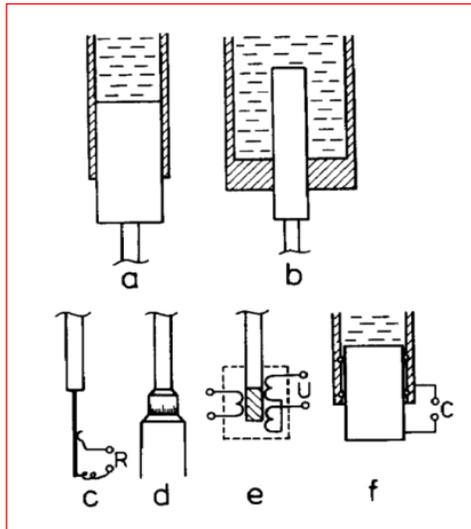


Figura 15 Volúmetros de pistón sólido: a, b) tubo cilíndrico. Las determinaciones de posición del pistón: c) cable con resistencia, d) tornillo micrométrico, e) transformador diferencial, f) capacitancia ⁽²¹⁾.

2.2.1.1.3 Volúmetro de fuelle ⁽²¹⁾

Son recipientes de paredes delgadas que pueden ser deformadas elásticamente en la dirección del eje longitudinal como se muestra en la figura 16. Hoy en día los fuelles se fabrican comercialmente y están fabricados de níquel o acero inoxidable. Diferentes construcciones de soporte se utilizan para eliminar el movimiento de fuelle radial ⁽²⁵⁾. Actualmente se mide el movimiento de un fondo móvil de los fuelles por medio de un cable con resistencia (figura 16a) y un transformador diferencial (figura 16b).

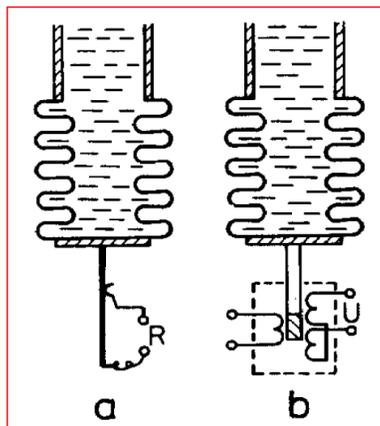


Figura 16 Diagrama de los volúmetros de fuelle, a) de resistencia y b) de transformador diferencial ⁽²¹⁾.





2.2.2 MÉTODOS INDIRECTOS

2.2.2.1 Velocidad del sonido

El método de pulso para la determinación directa de la velocidad del sonido ⁽²⁶⁾ consiste en un breve pulso acústico que viaja una distancia, conocida determinada generalmente por una calibración con un líquido. A ciertas condiciones de presión y temperatura, la velocidad del sonido y el tiempo de tránsito del pulso son medidos y se relacionan las variables de los fluidos de referencia, (que tienen densidad conocida), con la velocidad de sonido de los fluidos problema.

2.2.2.2 Métodos de flotación

Estos métodos funcionan bajo el principio de Arquímedes. En la medición de una fuerza de flotación que actúa sobre un cuerpo sólido sumergido en un líquido experimental. Esta fuerza es una función de la densidad del líquido experimental, de la densidad y el volumen del cuerpo ⁽²⁷⁾.

2.2.2.3 Cuerpos vibrantes

El principio de este método está basado en la medición de la frecuencia de resonancia natural (periodo de vibración) de un cuerpo. Dicha frecuencia cambia al llenar el cuerpo con un fluido o bien por efecto de la presión y temperatura. Esta frecuencia está relacionada directamente con la densidad. Se debe realizar una calibración previa o posterior a la medición experimental con el objetivo de relacionar los periodos entre los fluidos de calibración y el fluido experimental. Los fluidos de calibración deben ser sometidos a las mismas condiciones de presión y temperatura que el fluido experimental ⁽²⁸⁾.

2.2.2.3.1 Densímetro de tubo vibrante (DTV)

En la técnica del tubo vibrante, la densidad se obtiene a partir de la resonancia que presenta un tubo hueco con el fluido puro o la mezcla a medir, por lo general en forma de “U”. El fluido es parte del sistema vibrante y se relacionan su periodo de vibración con la densidad por medio de una ecuación.



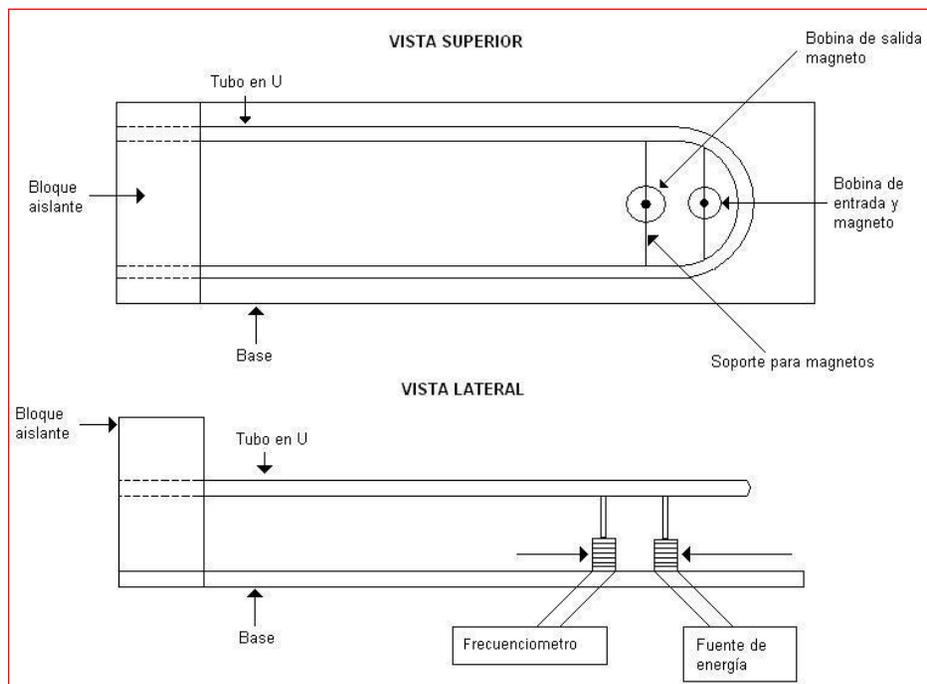


Figura 17 Densímetro de tubo vibrante (DTV) ⁽²⁹⁾.

De acuerdo a la figura 17, el DTV consta de un bloque aislante que sujeta los extremos del tubo y lo aísla de vibraciones externas. En la sección libre del tubo hueco están montados dos magnetos, en la base del densímetro se encuentran dos bobinas que se prolongan hasta los magnetos. La fuente de corriente se conecta a la bobina de entrada y el frecuencímetro es conectado a la bobina de salida.

2.3 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL EQUILIBRIO DE FASES

Los métodos experimentales para la determinación del equilibrio de fases se clasifican en:

- a) *Dinámicos y estáticos*. Por la manera de alcanzar el equilibrio.
- b) *Analíticos y sintéticos*. Referente a la determinación de la composición.

En la figura 18 se presenta de manera detallada los métodos clasificados en el apartado (b).

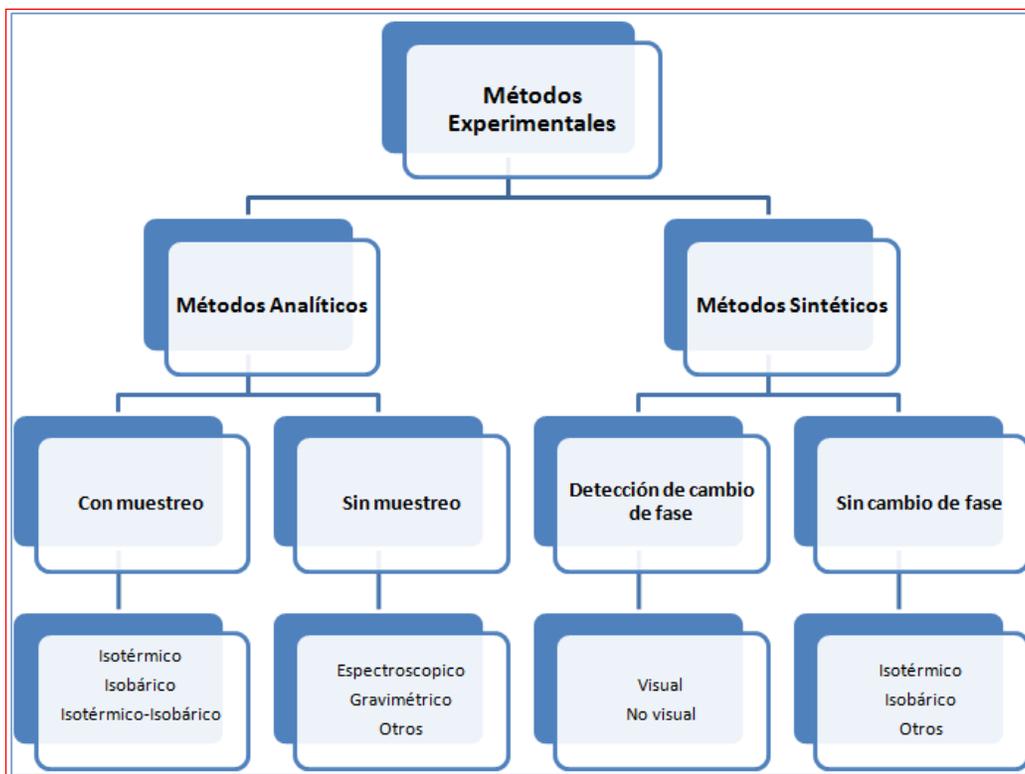


Figura 18 Clasificación de los métodos experimentales para mediciones de equilibrio de fases⁽³⁰⁾.

Los *métodos analíticos* se basan en un muestreo y análisis de las fases coexistentes del sistema en equilibrio; los instrumentos de análisis más usuales son: cromatógrafo de gases o cromatógrafo de líquidos a alta presión. Las mediciones pueden realizarse en una celda de equilibrio de forma isotérmica o isobárica; los muestreos deben ser lo suficientemente pequeños para tener una caída de presión baja y no perturbar de manera significativa el equilibrio de fases.

Los *métodos sintéticos* consisten en determinar la composición de la mezcla con precisión en una celda de equilibrio y posteriormente observar el comportamiento de fases y propiedades como presión y temperatura. No es necesario el muestreo. Para lograr la formación de una nueva fase en estos métodos, se manipulan presión, temperatura ó volumen de la celda.





Los *métodos dinámicos* constan de un sistema de recirculación de una o varias fases integradas a la celda con el propósito de obtener un mejor mezclado entre las fases. En cambio, en los *métodos estáticos* las fases presentes en la celda de equilibrio están aisladas del sistema y el mezclado generalmente es a través de un medio magnético.

A continuación se describen las combinaciones más usuales entre los métodos para la medición del equilibrio de fases⁽³¹⁾.

2.3.1 MÉTODO ESTÁTICO-ANALÍTICO

Los componentes a estudiar se introducen dentro de una celda de equilibrio de acuerdo a su densidad del más pesado al más ligero. Posteriormente se manipulan la presión, temperatura y agitación hasta llegar a las condiciones de equilibrio deseadas. Se muestrean y analizan las fases de forma separada⁽³²⁾.

2.3.2 MÉTODO ESTÁTICO-SINTÉTICO

Cada uno de los componentes se introduce en una celda. En general, la composición se determina previamente a partir de cantidades conocidas de cada uno de los componentes y se introducen en condiciones tales que en la celda se observe una sola fase. La celda de equilibrio comúnmente es de volumen variable, por lo cual se puede cambiar la presión variando el volumen o temperatura por medio de un baño⁽³³⁾.

2.3.3 MÉTODO DE RECIRCULACIÓN

Método dinámico en el cual se integra un sistema de recirculación a la celda de equilibrio en una o varias fases. Se recircula alguna de las fases (generalmente la menos densa), con la finalidad de obtener en menor tiempo el equilibrio⁽³⁴⁾.

2.3.4 MÉTODO DE SEMIFLUJO

Consiste en hacer fluir el solvente a través de una celda de equilibrio que contiene los componentes. Al llegar el sistema a las condiciones de equilibrio se extrae la fase gaseosa y se analiza la muestra⁽³⁵⁾.





En el presente trabajo, la determinación de las solubilidades de ácido carmínico en CO_2 se efectuó utilizando el método estático-analítico, debido a que el sistema de muestreo presenta ventajas como la reducción de los tiempos de medición y bajas caídas de presión. El manejo de la presión también es factible por medio de introducción de CO_2 a la celda de equilibrio y el sistema de agitación magnético contribuye para llegar más rápidamente a las condiciones de equilibrio.





3. EQUIPO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el equipo experimental empleado y la metodología para realizar las mediciones de solubilidad y propiedades volumétricas; para este propósito se emplearon dos equipos experimentales diferentes. Se presentan las etapas previas a las mediciones mencionadas como son la calibración de los instrumentos como presión, temperatura, densímetro de tubo vibrante y equipo analítico; así como una breve descripción de las incertidumbres obtenidas en cada variable.

3.1 EQUIPO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS EN FSC

El equipo utilizado está basado en el método estático-analítico. La configuración de este equipo, optimización y la metodología seguida para la obtención de datos de solubilidad fue desarrollada por Elizalde-Solis ⁽³⁶⁾. Los componentes principales de este equipo se muestran en la figura 19 y consiste de una celda de equilibrio (CE) que opera hasta 25 MPa y 423.15 K colocada dentro de un horno de conexión forzada (AB), un sistema de agitación magnética (A) que permite obtener al equilibrio en menor tiempo, una válvula de 6 vías (marca Valco, modelo C-2006E) con capacidad de 20 μ l para tomar muestras de la fase con alta concentración en CO₂ y enviarlas al cromatógrafo HPLC para su análisis.

La celda de equilibrio CE se diseñó con un volumen interno de 50 ml, y se elaboró con acero inoxidable; contiene dos ventanas de zafiro que se colocan en forma de brida en la parte frontal y posterior de la celda para proporcionar visualización del fenómeno físico y las fases en equilibrio. Además cuenta con dos termopozos laterales para la introducción de los termómetros de platino de 100 Ω (T1 y T2) que son registradas por un indicador de temperatura modelo F250 de Automatic Systems Laboratories; una conexión en la parte superior para el transductor de presión (P) marca Bourdon-Sedeme (modelo TF01 600 SP)



el cual está conectado a un multímetro (modelo 34401A). El multímetro está acoplado a una fuente de poder (Hewlett-Packard modelo E3601A).

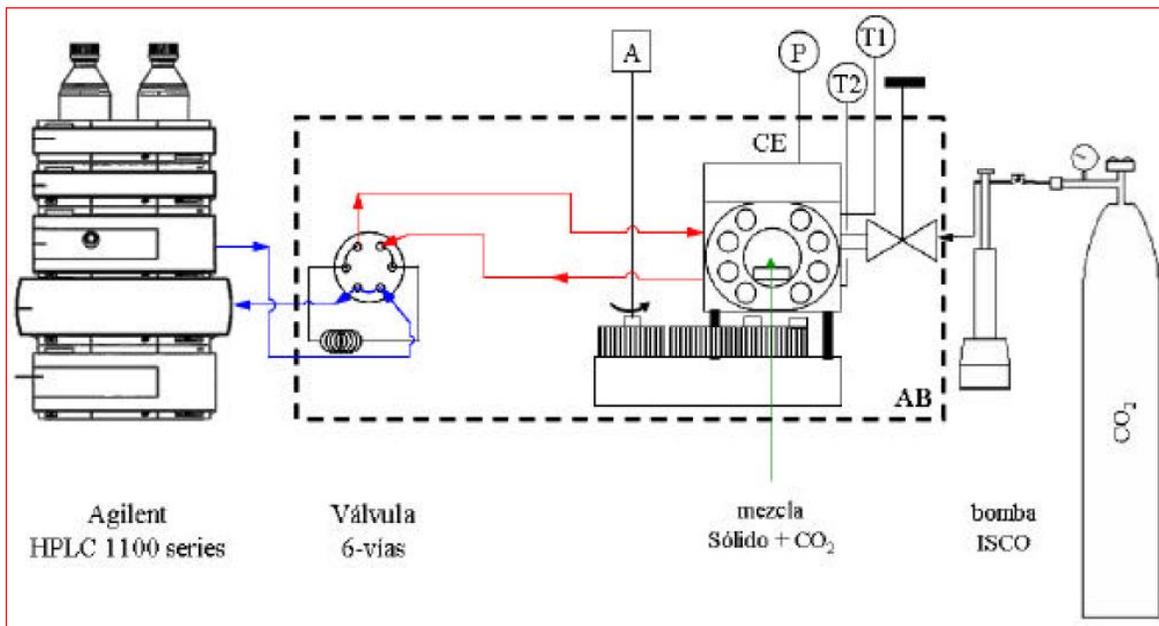


Figura 19 Equipo estático-analítico ⁽³⁶⁾.

3.2 EQUIPO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR PROPIEDADES PvT

La configuración de los equipos fue desarrollada por Zúñiga-Moreno *et al.* ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾. Basado en el método estático-sintético al igual que la metodología desarrollada en Francia ⁽³⁹⁾ y comprobada en México ⁽⁴⁰⁾.

El diagrama del equipo experimental se presenta en la figura 20 y consta de las siguientes partes: una celda de carga con 10 ml de capacidad fabricada con titanio en forma de cilindro con dos bridas, una inferior y otra superior, una válvula de carga, un pistón y un agitador magnético. El tubo se une a las dos bridas por medio de tres soportes con sus tuercas y rondanas. La celda se encuentra dentro de un baño de aire (marca Spame) el cual mantiene la temperatura del fluido de carga al densímetro dentro de la celda a una temperatura muy cercana a la del densímetro de tubo vibrante. La celda está acoplada a un

densímetro de tubo vibrante (DTV marca Anton Paar modelo DMA60-512P) mediante la válvula de carga, este densímetro está elaborado con Hastelloy C-276 y es operado de 263.15 a 423.15 K en temperatura, hasta 70 MPa en presión con una incertidumbre en densidad de $\pm 0.2 \text{ kg/m}^3$.

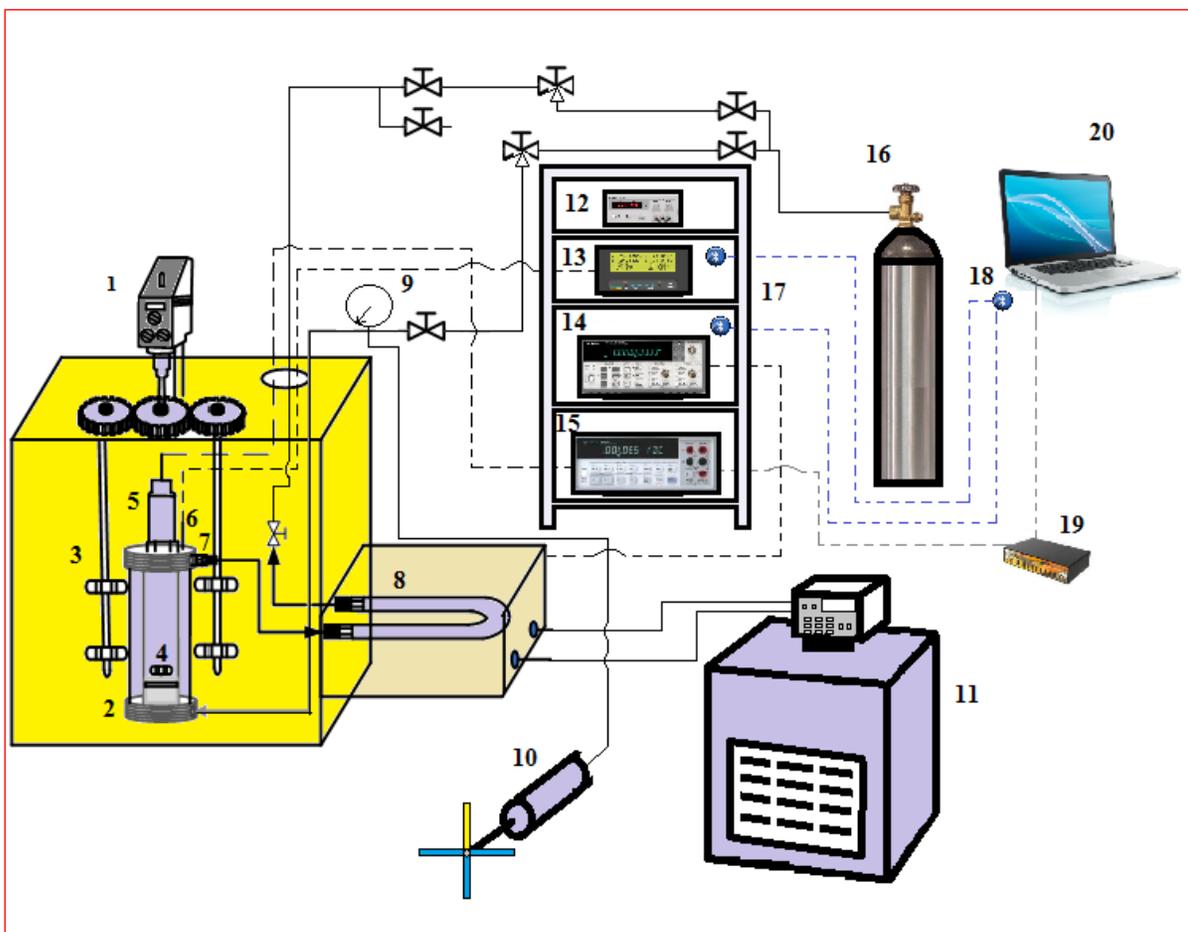


Figura 20 Equipo para la determinación de propiedades PvT . 1) motor de agitación, 2) celda de carga, 3) barras con agitadores magnéticos, 4) agitador magnético, 5) transductor de presión, 6) 2 termómetros de platino conectados a la celda y al DTV, 7) válvula de carga, 8) DTV, 9) manómetro, 10) bomba manual de presurización, 11) baño de recirculación, 12) fuente de poder, 13) indicador de temperatura, 14) multímetro, 15) contador universal, 16) tanque con nitrógeno, 17) antenas RS-232/bluetooth, 18) antena bluetooth, 19) multipuerto serial RS-232/USB, 20) computadora.

El DTV con forma de U tiene una capacidad de almacenamiento de hasta 1 ml de muestra. Dos bobinas magnéticas se encuentran colocadas en el DTV, las cuales lo hacen vibrar. El periodo de vibración (τ) que genera el DTV al inducir el campo magnético, es



leído mediante un contador universal (marca Agilent 53131A) con una resolución de 5×10^{-6} ms, lo cual representa una variación en la centésima de kg/m^3 . La temperatura del DTV se regula utilizando un baño líquido con agua (marca polyscience, modelo 9510) la cual es recirculada a través de la chaqueta que cubre al densímetro para controlar la temperatura con una precisión de ± 0.01 K. Éste valor es de acuerdo a las especificaciones del fabricante y es congruente con los resultados reportados. La temperatura del sistema es medida utilizando dos termómetros de platino (PT 100- $\Omega/0^\circ\text{C}$) de 2 mm de diámetro; uno de los termómetros es colocado en la brida superior de la celda y el otro termómetro es colocado en el DTV para obtener la temperatura del sistema. Los dos termómetros están conectados a un indicador digital de temperatura (marca Fluke – Hart-Scientific, modelo Chub E4 1529). Las mediciones de temperatura son trazables a la escala ITS-90.

El sistema de medición es presurizado con nitrógeno, proveniente de una tubería conectada a un tanque. Cuando la presión del tanque no es suficiente, se usa un generador de presión (HiP modelo 37-6-30) para obtener una presión de 20 MPa en el sistema. El fluido de presurización fluye por 2 válvulas de control antes de llegar a la celda por la parte inferior. Dentro del cilindro de la celda se encuentra el pistón que separa al fluido en estudio del fluido de presurización. El fluido en estudio fluye al DTV mediante la apertura de la válvula de carga y por lo tanto el periodo de vibración del DTV cambia. La presión del sistema es medida con un transductor de presión (Bourdon-Sedeme, modelo TF01 250) conectado a la brida superior por lo que siempre está en contacto con el fluido. La señal del transductor es enviada hacia un multímetro digital (Hewlett-Packard modelo 34401A) el cual muestra los valores en milivolts (mV). Las variables P , T y τ se registran por el sistema de adquisición de datos por computadora. La agitación del fluido se lleva a cabo con un motor de velocidad variable (Heidolph modelo RZR 2020), el cual tiene 2 barras de acero que están acopladas a un sistema de engranes. En cada barra se encuentran incrustados dos agitadores magnéticos, separados uno del otro, de tal manera que el agitador que se encuentra dentro del cilindro de titanio esté dentro del campo magnético para su movimiento⁽⁸⁾.





3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental para obtener los datos de densidad y solubilidad se muestra esquemáticamente en la figura 21 como diagrama de bloques; es importante notar que en ambas metodologías, los termómetros de platino y transductor de presión se tienen que calibrar previamente.

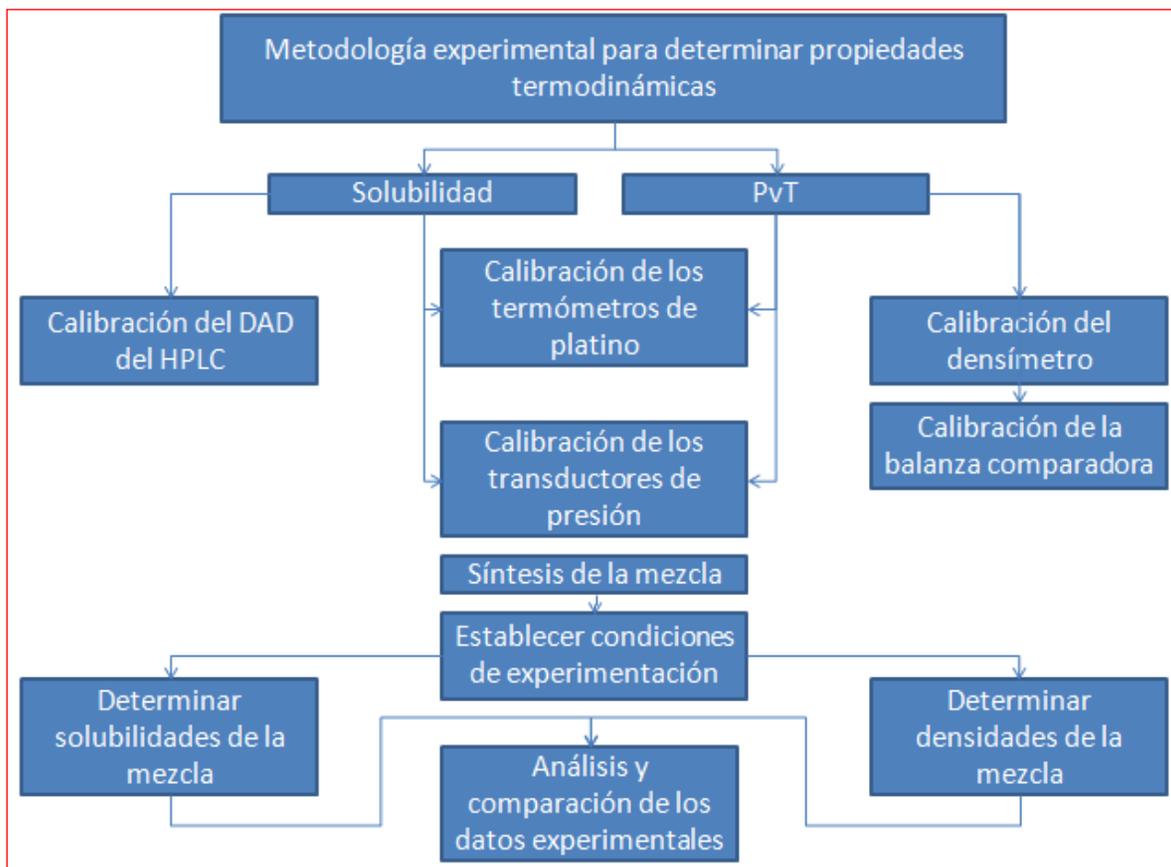


Figura 21 Metodología experimental para determinar las propiedades termodinámicas (PvT y solubilidad) para este trabajo.

3.3.1 CALIBRACION DE LOS EQUIPOS DE MEDICIÓN

En esta sección se describe la calibración de los instrumentos de medición como los termómetros de platino, los transductores de presión, el detector de arreglo de diodos (DAD) del HPLC, el densímetro de tubo vibrante y la balanza comparadora.





3.3.1.1 CALIBRACIÓN DE LOS TERMÓMETROS DE PLATINO

Cuatro termómetros de platino fueron calibrados: 2 del equipo experimental para determinar la solubilidad de sólidos y 2 del equipo experimental para determinar propiedades volumétricas. Para este propósito, un patrón secundario de temperatura fue utilizado, el cual consiste de un termómetro de platino 25Ω (± 0.005 K, Rossemount) conectado a un puente de resistencia modelo F300 (Automatic Systems Laboratories). La figura 22 muestra un esquema del sistema de calibración de los termómetros de platino.

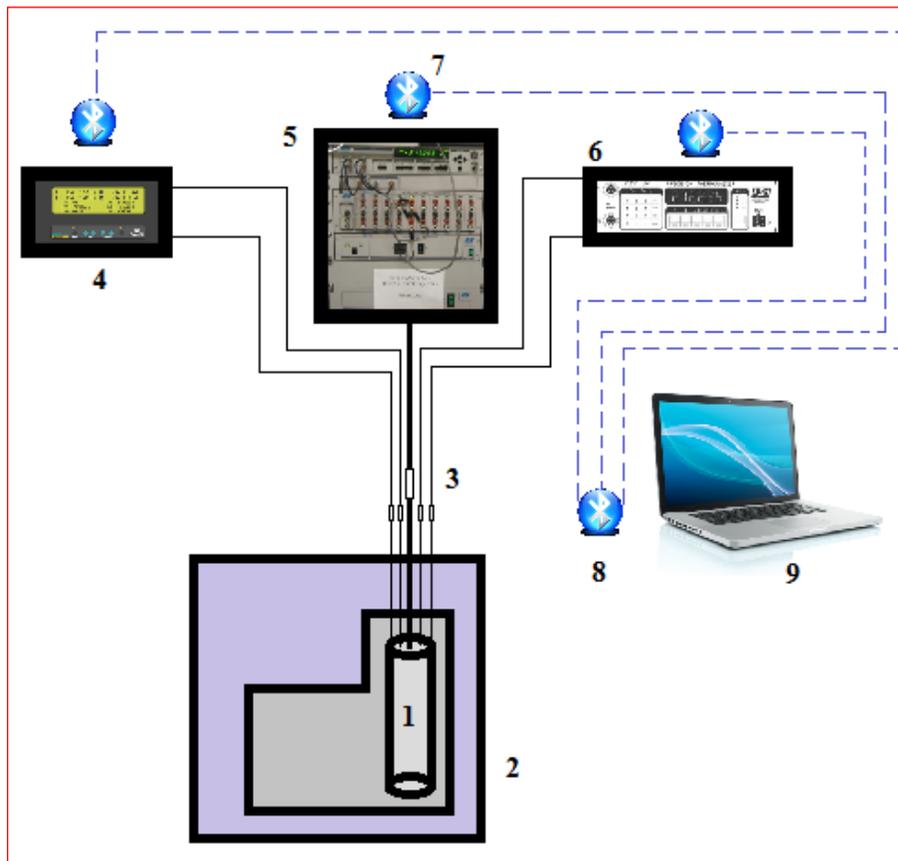


Figura 22 Configuración del sistema de calibración de termómetros de platino ⁽⁴¹⁾: 1) cilindro metálico con termopozos, 2) baño con agua destilada, 3) termómetros, 4) indicador Chub-E4, 5) puente de resistencia F300 con un termómetro de platino de 25Ω como referencia, 6) indicador F250, 7) conexión RS232/Bluetooth, 8) conexión USB/Bluetooth, 9) computadora.

El procedimiento de calibración se describe a continuación:

1. Los termómetros de platino, conectados a los indicadores Chub-E4, F250 y F300, son introducidos en los termopozos del cilindro metálico.





2. El cilindro se introduce en el contenedor de un baño líquido (PolyScience).
3. En el depósito del baño líquido se vierte agua destilada; en seguida, la primera temperatura y la velocidad de recirculación son establecidas de acuerdo a la tabla 8. Es importante notar que la velocidad disminuye conforme se aproxima al punto de ebullición del agua para evitar su evaporación. Adicionalmente, la temperatura del cuarto se programa a 293 K.

Tabla 8 Valores de ajuste para el baño de recirculación en la calibración de temperatura.

Temperatura (K)	Flujo	Velocidad	
		Número	l/min
293.15, 313.15 y 323.15	Rápido	2	13.5
333.15	Mediano	3	12.0
343.15 y 353.15	Lento	4	10.5
363.15	Muy lento	5	9

4. Se espera un determinado tiempo a que la temperatura sea estable. Lo anterior se comprueba con un monitoreo constante en la adquisición de datos por computadora. La estabilidad de los valores de temperatura se considera cuando la variación es mínima y aleatoria.
5. Posterior a la estabilización de la temperatura, se registran 25 lecturas de temperatura en cada uno de los cinco termómetros incluyendo la referencia.
6. Finalmente, una nueva temperatura y velocidad de recirculación se establece en el baño de recirculación.
7. Las etapas 4 y 5 son repetidas hasta cubrir el intervalo de 293.15 a 363.15 K en orden ascendente y descendente.

Los datos obtenidos se grafican de la misma manera como se presenta en la figura 23; en el eje de las abscisas se reportan los datos de los cada uno de los termómetros de platino conectados en el Chub-E4 o F250 y en el eje de las ordenadas los valores del termómetro de referencia (indicador F300). Finalmente se ajustan los datos a un polinomio de segundo grado de la forma $y = ax^2 + bx + c$. Las constantes de los polinomios se





reportan en la tabla 9. Un ejemplo de las desviaciones se presenta en la figura 23 para el termómetro conectado al canal 1 del Chub E4.

Tabla 9 Constantes del polinomio de ajuste para los termómetros de platino y desviaciones

Termómetro	Constantes			R ²	Residual (K)
	A	b	c		
Chub E4 canal 1	-1.0×10^{-05}	1.007	-1.229	0.999	0.009
Chub E4 canal 2	-0.9×10^{-05}	1.007	-1.205	0.999	0.011
F250 canal A	-1.4×10^{-05}	1.029	-6.719	0.999	0.015
F250 canal B	-0.5×10^{-06}	1.023	-5.706	0.999	0.010

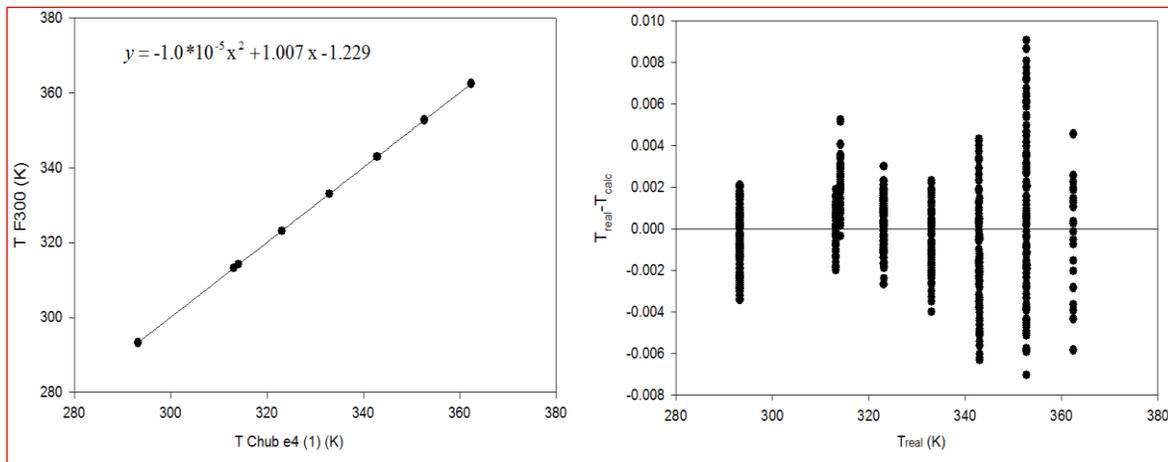


Figura 23 Polinomio de ajuste y desviaciones en temperatura para el termómetro de platino conectado al canal 1 del indicador Chub E4.

3.3.1.2 CALIBRACIÓN DE LOS TRANSDUCTORES DE PRESIÓN

El equipo para medición de solubidades de sólidos en FSC contiene el transductor de presión (bourdon-Sedeme modelo TF01 600 SP). Para el equipo experimental de propiedades volumétricas, el transductor de presión corresponde a la marca Bourdon-Sedeme modelo TF01 250 para operar a 25 MPa. Ambos transductores están conectados a un multímetro y a una fuente de poder.

Ambos transductores fueron calibrados con una balanza de pesos muertos (patrón primario, DH Instruments modelo 5304). El procedimiento experimental para la calibración de ambos transductores se presenta a continuación en base a la figura 24:





1. Los transductores de presión se conectan a la balanza de pesos muertos dentro de un baño de aire utilizando tubería de acero inoxidable de 1/16 de pulgada de diámetro nominal y se fija la temperatura del cuarto a 293 K y la primera temperatura en el baño de aire.
2. El aire se evacúa por medio de una bomba de vacío a toda la línea y balanza de pesos muertos. Posteriormente, se aplica el fluido hidráulico (sebacate) por la línea de presurización.
3. La presión del sistema se incrementa agregando pesas en las que 1 kg es equivalente a 1.37 MPa y se eleva gradualmente hasta 18.5 kg equivalentes a 25.44 bar. Las lecturas de presión proporcionada por las pesas se registran así como la presión de los transductores y la presión atmosférica. Al llegar a la presión máxima, se retiran las pesas gradualmente y de igual forma se toman lecturas hasta llegar a 1 kg.
4. Otra nueva temperatura se fija en el horno y se repite el paso 3 hasta cubrir un intervalo de temperatura de 313 a 363 K.

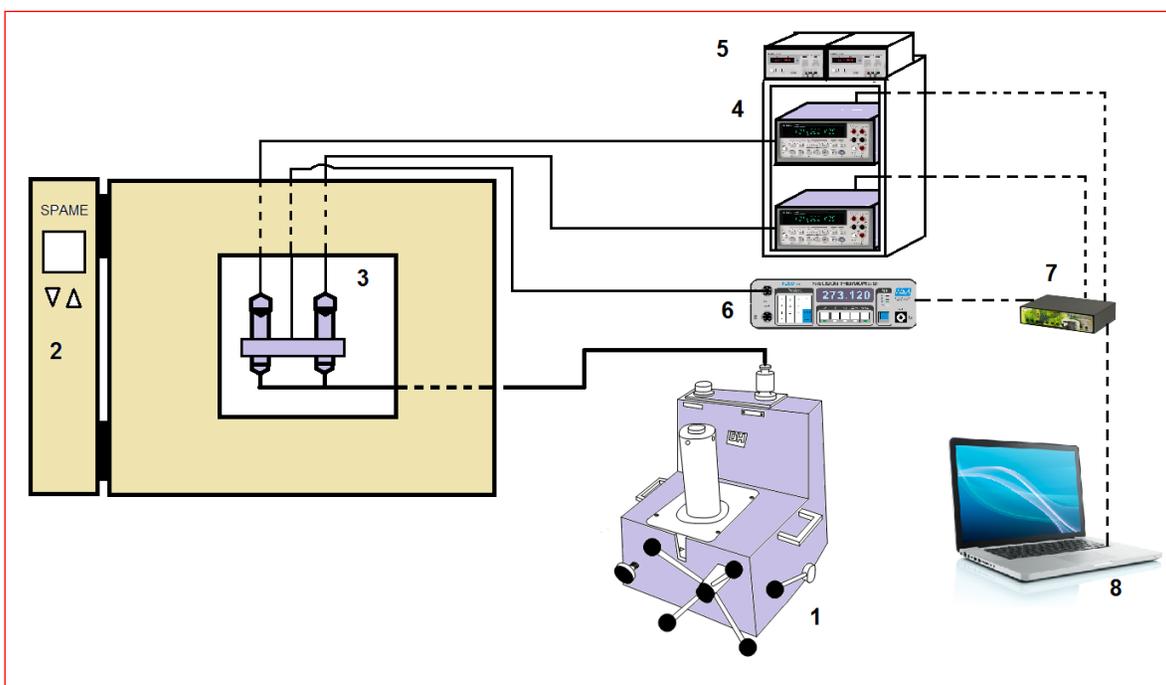


Figura 24 Equipo de calibración de presión. 1) balanza de pesos muertos, 2) horno, 3) transductores de presión 4. multímetros digitales, 5) fuentes de poder, 6) indicador de temperatura, 7) multipuerto serial RS232/USB, 8) computadora.





Los datos experimentales son depurados, la presión se calcula a partir de la masa agregada en el pistón de la balanza y en base a la siguiente ecuación.

$$P = \frac{M g \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{masas}}\right) + 2 * \pi * \sqrt{\frac{An}{\pi}} * \gamma_s}{(An * (1 + \alpha_{pc} * T_{cil} - 20)) (1 + \lambda * P_n)} + \rho_f g h \quad (30)$$

donde

M : masa	g : aceleración de la gravedad local 9.7795101 m/s ²
ρ_a : densidad del aire	ρ_{masas} : densidad de las masas 7920 kg/m ³
π : 3.14159265359	An : área pistón-cilindro a 20°C 7.10976*10 ⁻⁶ m ²
T_{cil} : temperatura del pistón-cilindro	α_{pc} : expansión térmica pistón-cilindro 9*10 ⁻⁶ /°C
P_n : presión nominal	λ : coeficiente de distorsión 8.702264633837*10 ⁻¹³ /Pa
	ρ_f : densidad del fluido sebacate 916 kg/m ³ .
	h : altura de la balanza menos la del transductor 0.0 m
	γ_s : tensión superficial del sebacate 0.031 N/m

donde

$$P_n = \frac{M * g}{An * (1 + \alpha_{pc} * T_{cil} - 20)} \quad (31)$$

$$\rho_a = a_0 + a_1 P_{atm} + a_2 P_{atm}^2 + a_3 P_{atm}^3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 P_{atm} T + a_8 P_{atm}^2 T + a_9 P_{atm} T^2 \quad (32)$$

Constantes para el cálculo de densidad del aire.

$a_0 = 7.7669 \text{ kgm}^{-3}$	$a_1 = 0.9240 \text{ cm}^2 \text{ m}^{-3}$
$a_2 = 0.0020 \text{ cm}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$a_3 = -0.000001383 \text{ cm}^6 \text{ kg}^{-2} \text{ m}^{-3}$
$a_4 = 32.4771 \text{ kgK}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$a_5 = -0.011593 \text{ kgK}^{-2} \text{ m}^{-3}$
$a_6 = -0.000021914 \text{ kgK}^{-3} \text{ m}^{-3}$	$a_7 = -0.093854 \text{ cm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-3}$
$a_8 = 0.000059020 \text{ cm}^4 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$a_9 = 0.000037205 \text{ cm}^2 \text{ K}^{-2} \text{ m}^{-3}$

La correlación de los datos obtenidos se muestra en la figura 25 así como las desviaciones para el polinomio a 333 K como ejemplo. En el eje de las abscisas se reportan los datos de los transductores de presión en milivolt y en el eje de las ordenadas se reportan los datos de presión de la balanza de pesos muertos. Los datos se ajustan a un polinomio de segundo





grado de la forma $y = ax^2 + bx + c$. Las constantes de los polinomios para los transductores se reportan en la tabla 10 y 11.

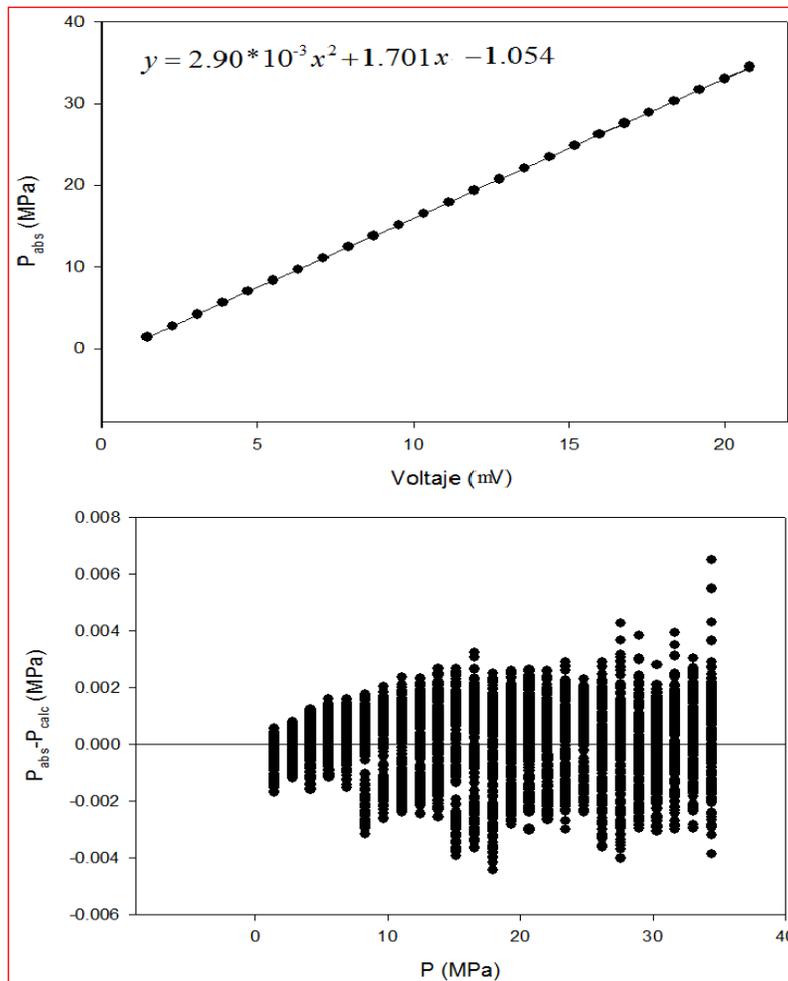


Figura 25 Polinomio de ajuste y desviaciones en presión para el transductor de presión del equipo de solubilidad de sólidos en FSC a 60°C.

Tabla 10 Polinomios de ajuste para el transductor de presión del equipo de solubilidades.

T (K)	a	b	c	R ²	residual (MPa)
313	$2.92 \cdot 10^{-3}$	1.701	-1.053	0.999	0.048
323	$2.93 \cdot 10^{-3}$	1.700	-1.058	0.999	0.044
333	$2.90 \cdot 10^{-3}$	1.701	-1.054	0.999	0.006
343	$2.91 \cdot 10^{-3}$	1.701	-1.055	0.999	0.003
353	$2.94 \cdot 10^{-3}$	1.7005	-1.056	0.999	0.003
363	$3.16 \cdot 10^{-3}$	1.699	-1.062	0.999	0.067





Tabla 11 Polinomios de calibración de presión para el equipo de propiedades PvT .

T (K)	a	b	c	R^2	residual (MPa)
313	$5.99 \cdot 10^{-4}$	5.635	-0.084	0.999	0.024
323	$5.31 \cdot 10^{-4}$	5.629	-0.127	0.999	0.036
333	$5.32 \cdot 10^{-4}$	5.634	-0.075	0.999	0.028
343	$5.34 \cdot 10^{-4}$	5.637	-0.040	0.999	0.029
353	$5.40 \cdot 10^{-4}$	5.640	0.006	0.999	0.030
363	$5.55 \cdot 10^{-4}$	5.641	0.072	0.999	0.061

3.3.1.3 CALIBRACIÓN DEL DETECTOR DAD DEL HPLC

Para determinar la solubilidad del ácido carmínico en dióxido de carbono por el método estático-analítico se utiliza una cromatógrafo de líquidos HPLC dónde el sólido es cuantificado. Los componentes principales del HPLC son:

Marca y Modelo: Cromatógrafo marca Agilent, modelo 1100 series.

Detector del cromatógrafo: DAD 190-195 nm.

Columna: Alltima C18, 5 μ m, 250x4.6 mm

Precolumna: Alltima C18, 5 μ m, 7.5x4.6 mm

Volumen de inyección: 20 μ l

En resumen, la calibración del detector DAD consiste en preparar una concentración conocida de sólido en un solvente dentro de un matraz aforado. A partir de esta concentración de referencia, se toman alícuotas diluidas en diferentes matraces para preparar soluciones de menor concentración. Después, se inyectan 20 μ l de cada concentración en el HPLC teniendo como resultado valores de área; consecutivamente se correlaciona el área cromatográfica – concentración de la solución para conocer la relación que existe entre el numero de moles del sólido y su resultado de área producto del análisis.

La concentración del sólido S_s se ajusta a un polinomio de primer orden en función del área de acuerdo al ejemplo de la figura 26.

$$S_s = AS'_s + B \quad (33)$$





Donde S_s es dependiente del área cromatográfica S'_s . Debido a errores inherentes durante las calibraciones del detector, la correlación puede tener un valor de ordenada al origen $B \neq 0$ ⁽⁴²⁾; los posibles errores son atribuidos al operador, jeringas de inyección, cromatógrafo HPLC, matraces y pipetas.

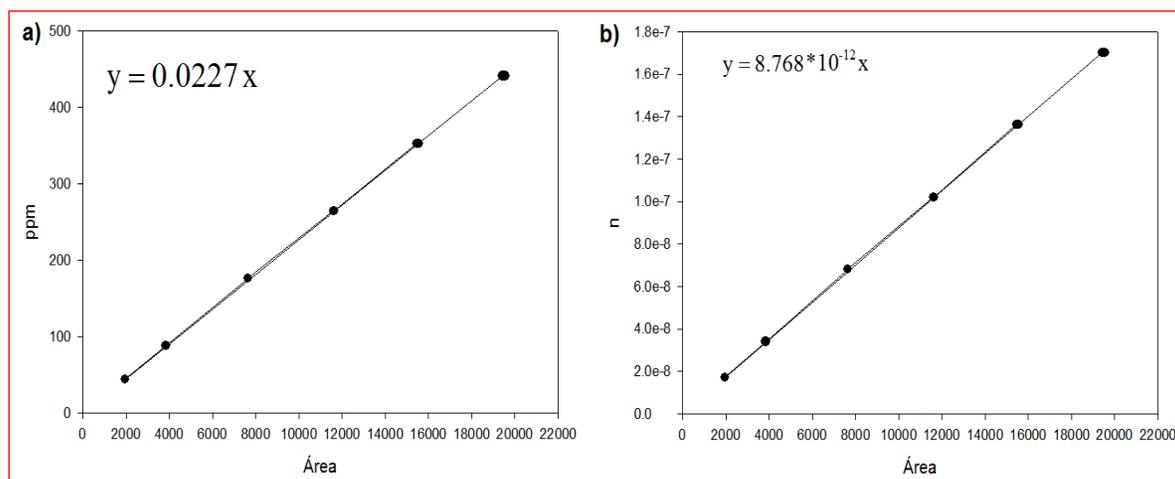


Figura 26 Polinomios de ajuste para el DAD del HPLC en a) ppm - área y b) número de moles - área

Previamente, se realizaron cálculos de solubilidad de ácido carmínico para tener un estimado inicial de la cantidad que se solubilizará y preparar los estándares. Las concentraciones que se prepararon fueron de 50 a 500 ppm las cuales cubren el intervalo de medición de solubilidades de ácido carmínico en CO_2 de 2.38×10^{-6} a 3.88×10^{-5} en fracción mol.

Las mezclas empleadas como fase móvil en la calibración del detector DAD son acetonitrilo con tetrahidrofurano (TFA) al 0.04% y agua con TFA al 0.04% en relación volumen 70:30 respectivamente. En la tabla 12 se muestran los antecedentes del análisis del ácido carmínico en HPLC por Méndez-Gallegos *et al.* ⁽⁴³⁾ y Carvalho y Collins ⁽⁴⁴⁾.

Tabla 12 Condiciones HPLC en bibliografía.

Ref	Columna	Fase Móvil	Tiempo de retención	Longitud de onda	Volumen de muestra
(44)	No reporta	Agua	11 min	480 nm	20 μ L
(43)	5 μ m, 25 cm x 4,6 mm	Metanol y ácido o-fosfórico	No reporta	470 nm	20 μ L





3.3.1.4 CALIBRACIÓN DE LA BALANZA COMPARADORA

La calibración de la balanza comparadora, (Sartorius, modelo MCA-1200) con precisión de ± 0.001 g, se lleva a cabo con una masa de un 1 kg como patrón secundario. Es necesario calibrar antes de preparar cada mezcla para evitar errores de desfaseamiento en la medición, el procedimiento de calibración se similar al reportado en la norma ISO/IEC 17025-2005 EMA M-129 ⁽⁴⁵⁾ y es el siguiente ⁽⁸⁾:

1. Limpiar la balanza.
2. Nivelar la balanza.
3. Someter la balanza a diferentes masas antes de iniciar la calibración, con el fin de mejorar la respuesta de la balanza.
4. Pesarse el patrón de tipo secundario 10 veces y se obtiene un solo valor de esa masa por promedio aritmético.

3.3.1.5 CALIBRACIÓN DEL DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE

La calibración se inició empleando el método clásico descrito por Galicia-Luna *et al.* ⁽³⁹⁾ donde emplea dos fluidos de referencia, en este caso se emplearon agua HPLC con 99.999% masa de pureza y nitrógeno grado cromatográfico con pureza de 99.99 %volumen. Las condiciones de temperatura y presión deben ser iguales a las que serán determinadas las densidades de la mezcla en estudio como se presenta en la ecuación (34).

$$\rho_m(p, T, \tau) = \rho_{H_2O}(p, T) + \frac{[\tau_m^2(p, T) - \tau_{H_2O}^2(p, T)][\rho_{H_2O}(p, T) - \rho_{N_2}(p, T)]}{\tau_{H_2O}^2(p, T) - \tau_{N_2}^2(p, T)} \quad (34)$$

La ecuación anterior está en función de los periodos de vibración del nitrógeno y agua τ_{H_2O} , τ_{N_2} respectivamente. La densidad del agua ρ_{H_2O} es obtenida a partir de la ecuación de Wagner y Pruß ⁽⁴⁶⁾ quien reporta una desviación de $\pm 0.003\%$ en el intervalo de interés. La densidad del nitrógeno ρ_{N_2} se obtiene de la ecuación propuesta por Span *et al.* ⁽⁴⁷⁾, con una desviación en densidad de 0.02%. La figura 27 muestra las desviaciones de ambas ecuaciones.



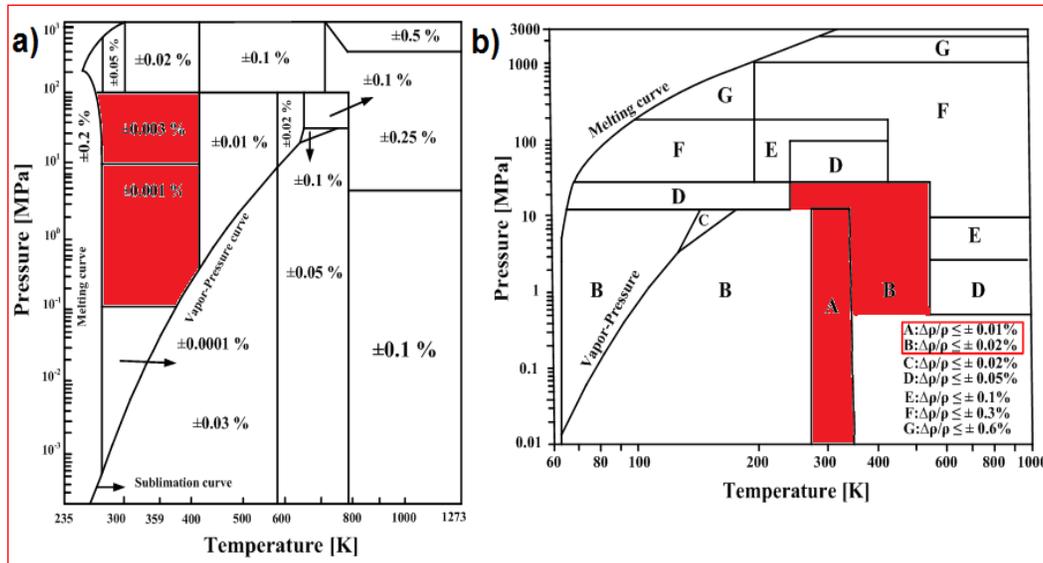


Figura 27 Desviaciones reportadas por a) la ecuación de Wagner y Pruß ⁽⁴⁶⁾ para el agua y b) para el nitrógeno con la ecuación propuesta por Span *et al.* ⁽⁴⁷⁾.

Las mediciones de densidad de las mezclas en estudio se realizaron isotérmicamente a presión variable. Posteriormente se midieron las densidades con otros fluidos de referencia reportadas en la literatura para comprobar la calibración.

3.3.2 METODOLOGÍA PARA LAS MEDICIONES DE SOLUBILIDAD

El procedimiento experimental para obtener la solubilidad del ácido carmínico en CO₂ supercrítico mostrado en la figura 19 está basado en el método estático-analítico. El equipo se arma y se encienden todos los equipos a excepción del baño de aire. Una masa de 0.5-1 g del sólido se agrega en la celda la cual se instala dentro del horno. La celda y el circuito de medición se degasan. El sistema se presuriza con CO₂ por medio de la bomba ISCO y se verifica que no tenga fugas. Posteriormente, se enciende el horno para establecer la temperatura de la isoterma a medir así como el sistema de agitación. La presión del sistema se regula cuando se alcanza la temperatura deseada en el equipo inyectando CO₂ a la celda hasta obtener la presión requerida para iniciar las mediciones. Es importante notar que se debe esperar determinado tiempo para la fase fluida se sature con el sólido y se estabilice la presión y temperatura (aproximadamente 24 horas). P y T se registran en el sistema de adquisición de datos y se inician los muestreos en la celda por medio de la





válvula de 6 vías para analizarla en el HPLC. La composición del sólido en el fluido supercrítico se obtiene a partir de la siguiente fórmula ⁽⁴⁸⁾.

$$y_2 = \frac{S'_{FF}V_{LC}PM_{CO_2}S_s}{S'_sV_{FF}\rho_{CO_2}} \quad (35)$$

donde S'_{FF} es el área del sólido obtenida del muestreo en la fase fluida, S'_s es el área del sólido en la calibración, V_{LC} es el volumen de muestra tomado por la válvula de 6 vías (20 μ l), V_{FF} es el volumen del compuesto en la fase fluida, PM_{CO_2} y ρ_{CO_2} representan la densidad y el peso molecular del CO_2 , S_s es la concentración del ácido carmínico empleado para la calibración.

3.3.3 METODOLOGÍA PARA LAS MEDICIONES DE PROPIEDADES P-v-T

El método empleado fue el estático-sintético acoplado a un densímetro de tubo vibrante, el cual inicia con el armado del equipo de acuerdo a la figura 20; después, con el encendido de los equipos, a excepción del baño de aire y baño líquido, las tuberías y celda son degasadas. La válvula de carga se cierra y se desmonta la celda para pesarla 10 veces y se toma el promedio como la masa de la celda vacía. Cada uno de los componentes a estudiar se agrega en orden de menor a mayor volatilidad; primero se agrega el ácido carmínico, se coloca la celda en el baño de aire y se degasa la celda. Nuevamente, la válvula de carga se cierra y se pesa 10 veces donde el promedio es la masa de la celda con ácido carmínico. El procedimiento anterior es repetido para conocer la masa de la celda con agua. En el caso de la mezcla ternaria, el CO_2 se agrega con una bomba tipo jeringa (Isco, 100 DM) y se pesa la celda con el gas comprimido 10 veces. La masa de cada componente se determina por diferencia de masas ya que se cuenta con la masa de la celda vacía.

Conocida la composición de la mezcla, la celda se agita y se coloca en el horno para acoplarla al sistema. Posteriormente, se hace vacío a todo el sistema y se presuriza la línea para mover el pistón de la celda. La válvula de carga se abre para llenar el DTV con la mezcla y se verifican fugas. Finalmente, El horno y el baño de recirculación se encienden para fijar la primera temperatura; en seguida, la presión es regulada a la cual se iniciarán las





mediciones. Es importante esperar un determinado tiempo para que la temperatura, presión y periodo de vibración se estabilicen; lo anterior se verifica a través del monitoreo del valor de cada variable usando el sistema de adquisición de datos (aproximadamente 4 horas).

Para obtener las mediciones de densidad a través del periodo de vibración, una vez fijada la primera isoterma y presión, se inicia la toma de datos con la adquisición. Después, otra presión se fija y nuevamente se espera a que los valores de las variables se estabilicen y se registra la respectiva serie de datos P , T y τ . Este procedimiento se repite en todo el intervalo de presión. Los cambios de presión se realizan en orden ascendente para la mezcla binaria debido a que el equipo estabiliza más rápidamente y en orden descendente para la mezcla ternaria con el propósito de garantizar que la mezcla se encuentra en fase homogénea como líquido comprimido. Al finalizar la medición en la primera isoterma, se determina el punto de burbuja a la misma temperatura. En seguida, la siguiente temperatura se establece en el horno y baño de recirculación para iniciar las nuevas experimentaciones. Las temperaturas son establecidas a 313, 323, 333, 343, 353 y 363 K. En la figura 28 se muestra la gráfica obtenida con la adquisición de datos.

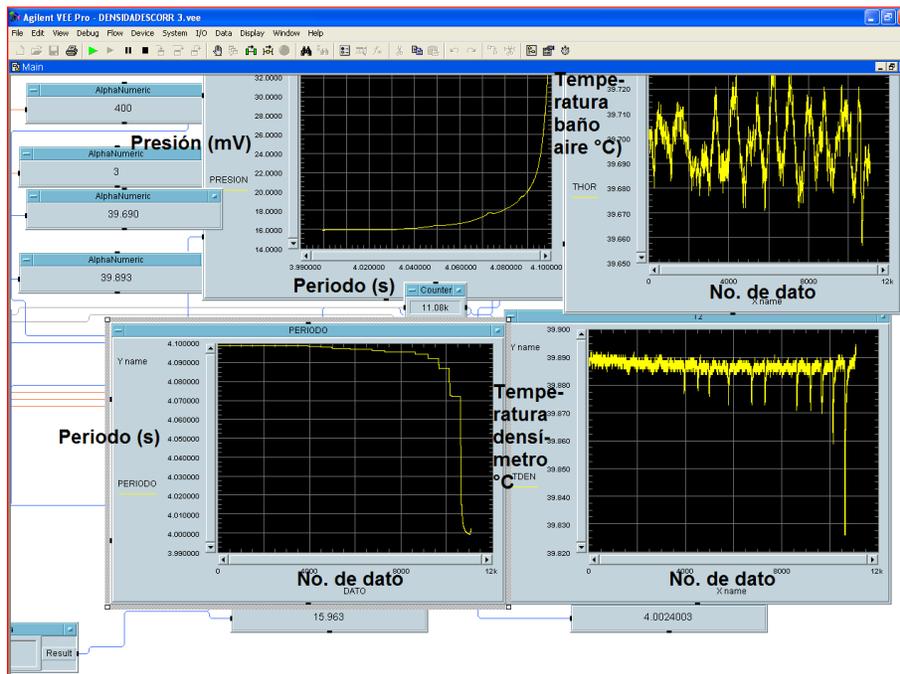


Figura 28 Gráficas de medición de densidades para el sistema ácido carmínico + agua + CO_2 a 313 K.





En la medición de los puntos de burbuja, la presión se incrementa hasta 20 MPa aproximadamente y se espera a que estabilicen la presión, temperatura y periodo de vibración. Posteriormente la presión se disminuye lentamente (aproximadamente 0.001 MPa/s) hasta la presión más baja; en el punto de burbuja se observará un cambio de pendiente en la gráfica $P - \tau$ y en la correspondiente a $T - \text{número de dato}$, se observa una disminución drástica en temperatura. En este punto se reportan la presión, temperatura y composición. Un ejemplo del comportamiento de las gráficas mencionadas anteriormente se presenta en la figura 29.

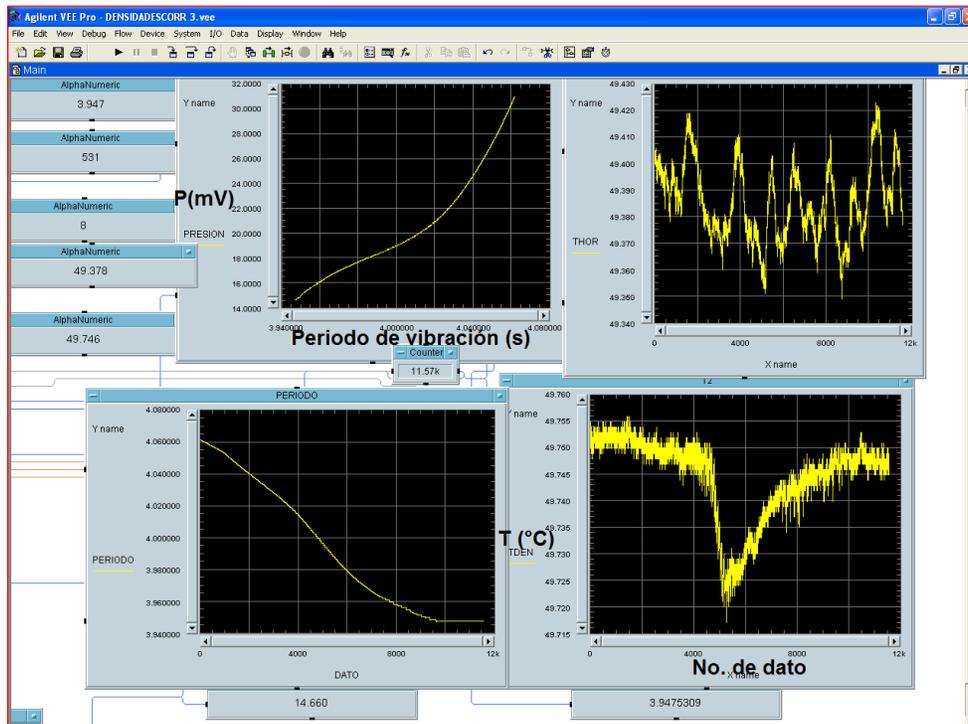


Figura 29 Gráfica de medición del punto de burbuja con la adquisición de datos para la mezcla ácido carmínico + agua + CO_2 .





4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de solubilidad del ácido carmínico en CO₂ y propiedades *PvT* del sistema ácido carmínico + agua y ácido carmínico + agua + CO₂. El objetivo de este trabajo es conocer la manera en que influyen la presión y la temperatura en la solubilidad del ácido carmínico y en la densidad de sus mezclas.

Las condiciones a las cuales se determinaron las solubilidades, los puntos de burbuja y las propiedades volumétricas se resumen en la tabla 13. Asignando números a los componentes para representarlos en las tablas y figuras: agua (1), ácido carmínico (2) y CO₂ (3).

Tabla 13 Datos experimentales que se reportan en éste trabajo

Mediciones	Composición molar (<i>x</i>)	<i>T</i> (K)
Solubilidad: ácido carmínico (2) en CO ₂ (3)	$0.254 \times 10^{-5} - 1.074 \times 10^{-5}$	313
Punto de burbuja: agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3)	$x_2=0.00008, x_3=0.08841$ $x_2=0.00024, x_3=0.07843$ $x_2=0.00039, x_3=0.08385$	313 – 343
Densidad: agua (1) + ácido carmínico (2)	$x_2=0.00009$ $x_2=0.00017$ $x_2=0.00025$ $x_2=0.00035$ $x_2=0.00040$	313 – 363
Densidad: agua (1) + ácido carmínico (2) + CO ₂ (3)	$x_2=0.00008, x_3=0.08841$ $x_2=0.00024, x_3=0.07843$ $x_2=0.00039, x_3=0.08385$	313 – 363





Las características de los compuestos que se utilizaron durante la experimentación así como la pureza certificada se muestran en la tabla 14.

Tabla 14 Compuestos empleados.

Producto	No. catalogo	Proveedor	Pureza %
Agua (Chromasolv, HPLC)	270733	Sigma aldrich	99.999
Ácido carmínico	229253	Sigma aldrich	95
CO ₂ (investigación)	UN1013	Infra	99.995
Nitrógeno (cromatográfico)	UN1066	Infra	>99.995

4.1 SOLUBILIDAD DE ÁCIDO CARMÍNICO EN CO₂

Los datos experimentales de solubilidad de ácido carmínico en CO₂ a 312.42 K de 9.9 a 23.8 MPa se muestran en la figura 30 y los valores se encuentran listados en la tabla 15; en esta figura se observa el incremento de la solubilidad del sólido en el solvente supercrítico conforme aumenta la presión; con lo anterior se considera que el ácido carmínico es más soluble a presiones mayores utilizando CO₂ a condiciones supercríticas.

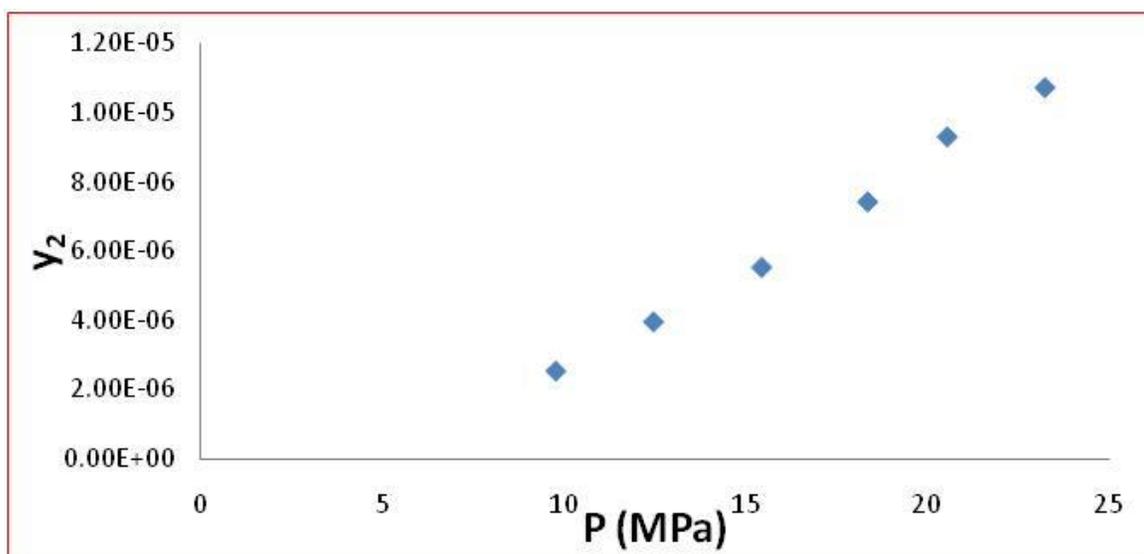


Figura 30 Solubilidades experimentales de ácido carmínico (2) en CO₂ (3) a 312.42 K.





Tabla 15 Resultados experimentales de la solubilidad del ácido carmínico (2) en CO₂ (3).

T (K)	P (MPa)	y ₂ (mol/mol)	T (K)	P (MPa)	y ₂ (mol/mol)
312.42	9.77	2.543 x10 ⁻⁶	312.42	18.35	7.438 x10 ⁻⁶
312.42	12.45	3.969 x10 ⁻⁶	312.42	20.54	9.322 x10 ⁻⁶
312.42	15.43	5.543 x10 ⁻⁶	312.42	23.24	1.074x10 ⁻⁵

Es importante enfatizar que no se cuenta con las propiedades críticas del ácido carmínico como P_c , T_c o factor acéntrico y cambio de fase a causa de su temperatura de descomposición (409.15 K). Por lo tanto no es posible representar los resultados experimentales por medio de un modelo termodinámico como puede ser una ecuación de estado de tipo cúbica y una regla de mezclado. En consecuencia, se utilizó un modelo empírico basado en la densidad del solvente como es el propuesto por Méndez-Santiago y Teja ⁽⁵⁾ expresada en la ecuación (28)

$$T \ln(y_2 P) = A' + B' \rho_1 + C' T \tag{28}$$

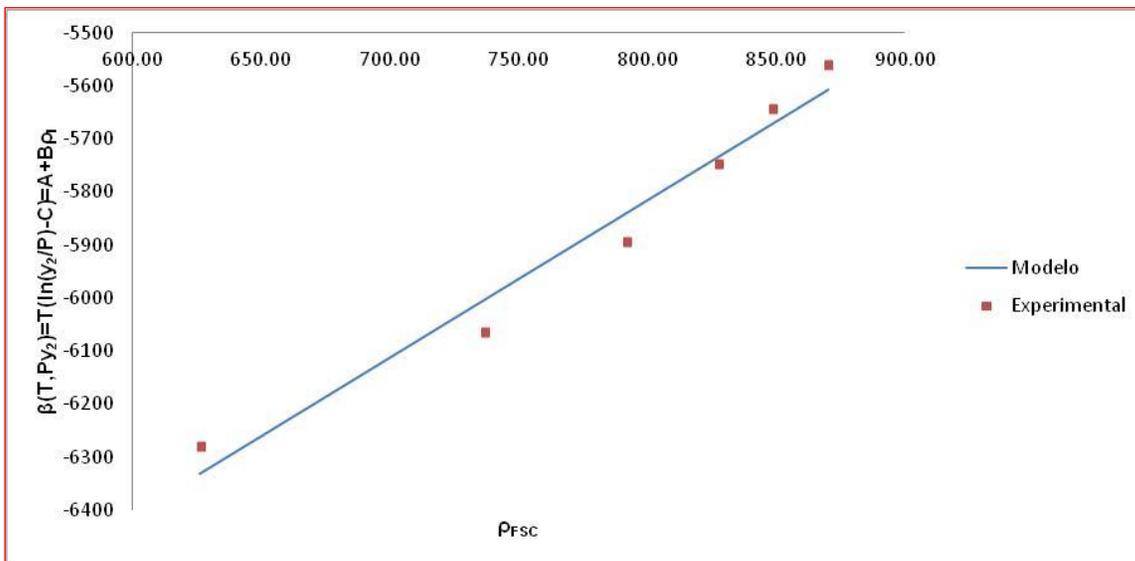


Figura 31 Representación de la solubilidad del ácido carmínico (2) en CO₂ (3) a 313.52 K con la ecuación de Méndez-Santiago y Teja ⁽⁵⁾ (línea continua), en función de la densidad del fluido supercrítico.





Los parámetros optimizados de la ecuación (28) a partir de la correlación de las solubilidades reportadas en la tabla 15 son: $A' = -8189.9935$, $B' = 2.9668$ y $C' = 9.499693$. En las figuras 31 y 32 se muestran los resultados de la correlación y los datos experimentales. De acuerdo a las bases del modelo utilizado, los datos de solubilidad tienen que converger hacia la línea recta; en consecuencia, entre más alejados se encuentre de la recta el error es mayor como se observa en la figura 32.

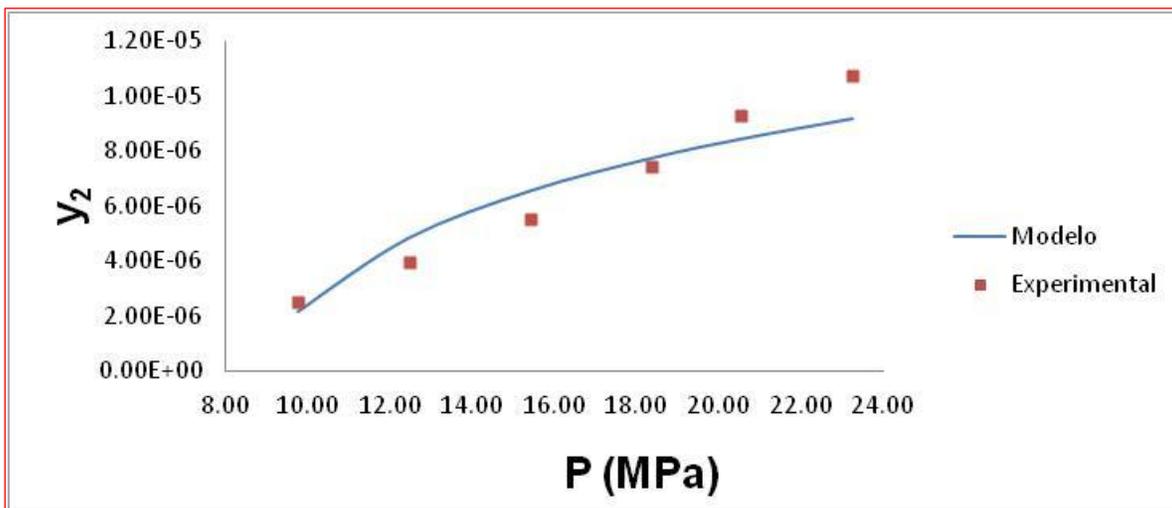


Figura 32 Solubilidad de ácido carmínico (2) en CO₂ (3) a 313.52 K en función de los parámetros del modelo de Méndez-Santiago y Teja ⁽⁵⁾. (Línea continua) $A' + B' \rho_1$; ■ $T(\ln(y_2/P) - C'$.

La representación de los datos con el modelo propuesto en la referencia ⁽⁵⁾ tiene una desviación absoluta promedio (AAD) de 13% el cual se calcula con la ecuación (36). En el artículo publicado donde se propone la ecuación (28) ⁽⁵⁾, los datos de solubilidad de diferentes compuestos reportados en amplios intervalos de temperatura y presión fueron representados con desviaciones entre 2.22% y 38.84% como valores máximos en términos de desviación absoluta promedio. Por lo tanto, la desviación reportada de 13% se encuentra dentro del intervalo de error y así mismo los resultados presentan una consistencia interna aceptable.

$$AAD / \% = 100 \left| \frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{exp}} \right| \quad (36)$$





En la figura 33 se observa que la mayor desviación entre las solubilidades experimentales y las calculadas corresponde a 22.2%. Hasta la fecha, no existen datos de solubilidad de ácido carmínico en CO₂ reportados en la literatura; lo cual es una contribución muy importante del presente trabajo.

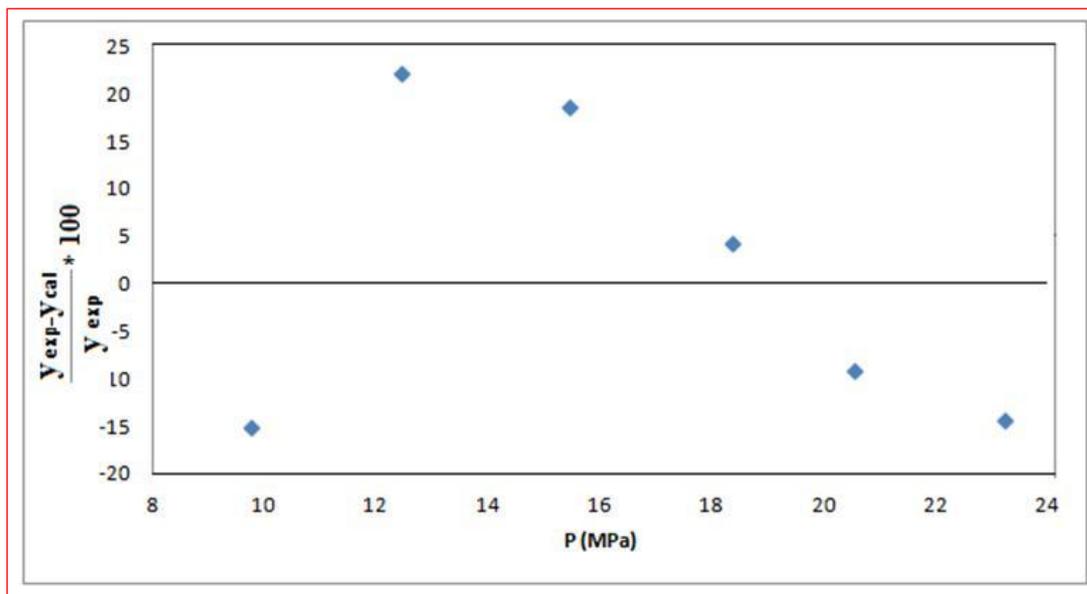


Figura 33 Desviaciones porcentuales en composición en base al modelo de Méndez-Santiago y Teja ⁽⁵⁾.

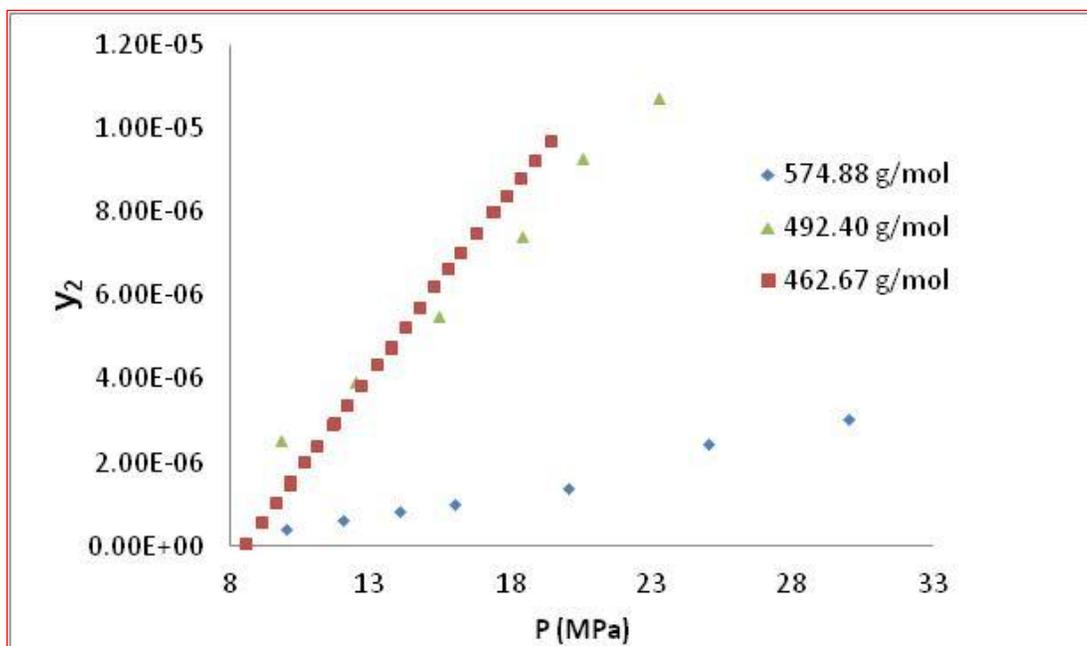


Figura 34 Solubilidad de sólidos (y₂) en CO₂ para (■) 1,4-Bis (octilamino) antraquinonona; (▲) ácido carmínico; (◆) 1,4-Bis (duodecilamino) antraquinonona a 313 K.





No obstante, para determinar si los valores obtenidos de solubilidad corresponden o son congruentes en comparación con otros compuestos, se graficaron las tendencias de solubilidad de diferentes compuestos a 313 K en la figura 34. Los compuestos considerados fueron ácido carmínico, 1,4-Bis (octilamino) antraquinona ($PM = 462.67$ g/mol) y 1,4-Bis (duodecilamino) antraquinona ($PM = 574.88$ g/mol) debido a poseen pesos moleculares similares entre sí, además de contener al grupo antraquinona en su estructura molecular.

4.2 PUNTOS DE BURBUJA DEL SISTEMA AGUA + ÁCIDO CARMÍNICO + CO₂

Los datos experimentales de puntos de burbuja del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) obtenidos de la experimentación se muestran en la tabla 16.

Tabla 16 Puntos de burbuja experimentales para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3).

Composición	T (K)	P (MPa)
$x_2=0.00008, x_3=0.08841$	312.06	9.496
	322.01	10.248
	331.22	11.661
	341.86	13.644
$x_2=0.00024, x_3=0.07843$	311.94	9.336
	322.04	10.116
	331.53	11.566
	341.98	13.465
$x_2=0.00039, x_3=0.08385$	312.04	9.043
	321.96	9.862
	331.42	11.517
	342.70	13.361





En la figura 35 se observan los puntos de burbuja del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00008$ y $x_3=0.08841$. Los experimentos se realizaron a temperatura constante desde alta presión; de este modo, por arriba de cada uno de los puntos de saturación, la mezcla se encuentra en fase homogénea como líquido comprimido. Al llegar al punto de burbuja se presenta un cambio de fases líquido-vapor; por lo tanto, a presiones menores que la saturación también están presentes ambas fases.

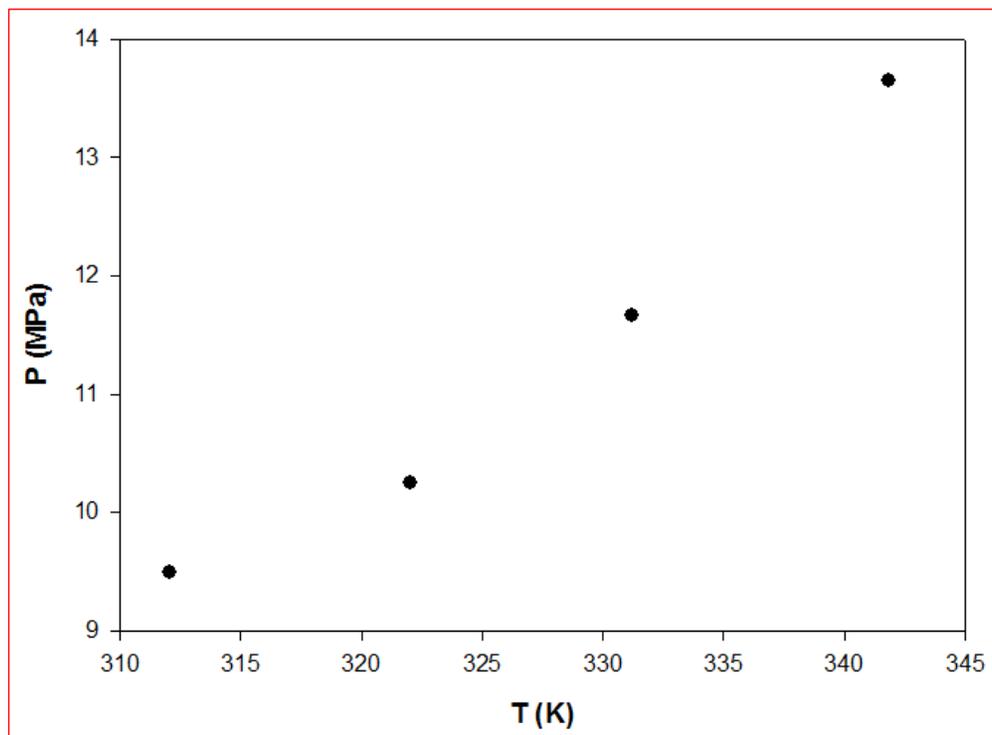


Figura 35 Puntos de burbuja del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3), a $x_2=0.00008$ y $x_3=0.08841$.

La figura anterior es representativa de las composiciones empleadas para este tipo de experimentos. Las condiciones de temperatura y presión a las cuales se obtuvieron los puntos de saturación (burbuja) son muy similares en tendencia y en magnitud, esto se puede verificar en la tabla 16. La cantidad de ácido carmínico presente en la mezcla ternaria es muy baja comparada con los otros componentes, lo cual no influye notoriamente en estos punto de saturación.



4.3 DENSIDADES DE MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS

Las densidades para la mezcla agua (1) + ácido carmínico (2) fueron obtenidas en fase homogénea como líquido comprimido. Un ejemplo del comportamiento de esta propiedad en función de la presión se muestra en la figura 36.

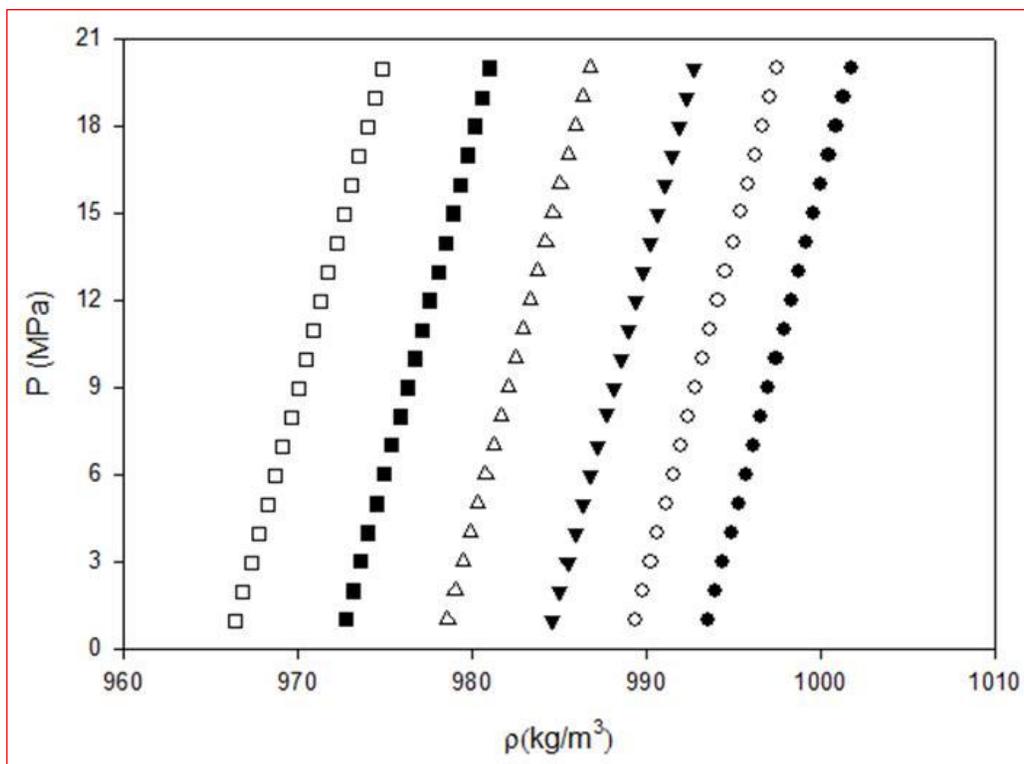


Figura 36 Densidades experimentales del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$.

A partir de esta gráfica se observa que la densidad es proporcional a los cambios de presión de manera isotérmica; caso contrario ocurre con los cambios temperatura a presión constante ya que la densidad disminuye si la temperatura aumenta. El comportamiento en las densidades a temperatura fija es casi lineal, esto es producto de la zona de medición donde se tiene líquido comprimido. Los valores experimentales de densidades para cada composición se encuentran reportados en el anexo A.

Las densidades experimentales para este sistema fueron correlacionadas con las ecuaciones empíricas de 5 y 6 parámetros expresadas en las ecuaciones (37) y (38).



$$\rho = \frac{d_3 - (d_4T + d_5T^{1/3}) + P}{d_1 + d_2P} \quad (37)$$

$$v = \frac{d_3 - d_4T + d_5T^{1/2} + d_6P}{d_1 + d_2P} \quad (38)$$

Las ecuaciones anteriores fueron modificadas por Zúñiga Moreno⁽³¹⁾ a partir de las ecuaciones propuestas por Toscani y Szwarc^{(49) (50)}. En la figura 37 se presenta un ejemplo de esta correlación con la ecuación de 6 parámetros. Ambas ecuaciones permiten realizar cálculos simples y prácticos porque no necesitan propiedades termofísicas como en el caso de las ecuaciones de estado; además son ampliamente utilizadas en la representación de densidades en fase líquida.

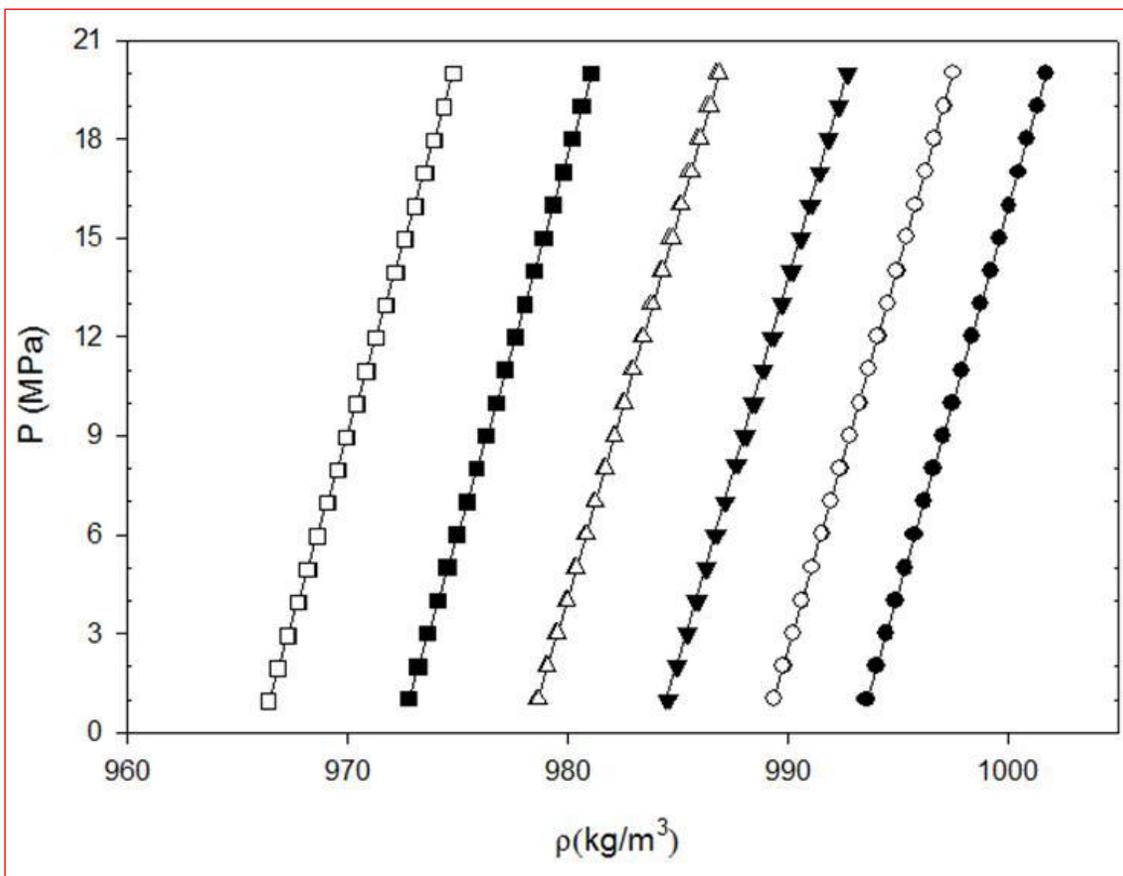


Figura 37 Correlación de los datos experimentales a $x_2=0.00009$ del sistema agua (1) + ácido carnínic (2) con la ecuación de 6 parámetros modificada de Toscani y Szwarc.





Las desviaciones calculadas en ambas correlaciones para representar las densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) son menores que 0.161%. En la figura 38 se muestra un ejemplo de las desviaciones entre las densidades obtenidas experimentalmente y las calculadas con los modelos de 5 y 6 parámetros para la mezcla binaria con composición $x_2=0.00017$ con una desviación máxima de 0.015%. Por lo anterior, se considera que ambos modelos representan satisfactoriamente los datos experimentales.

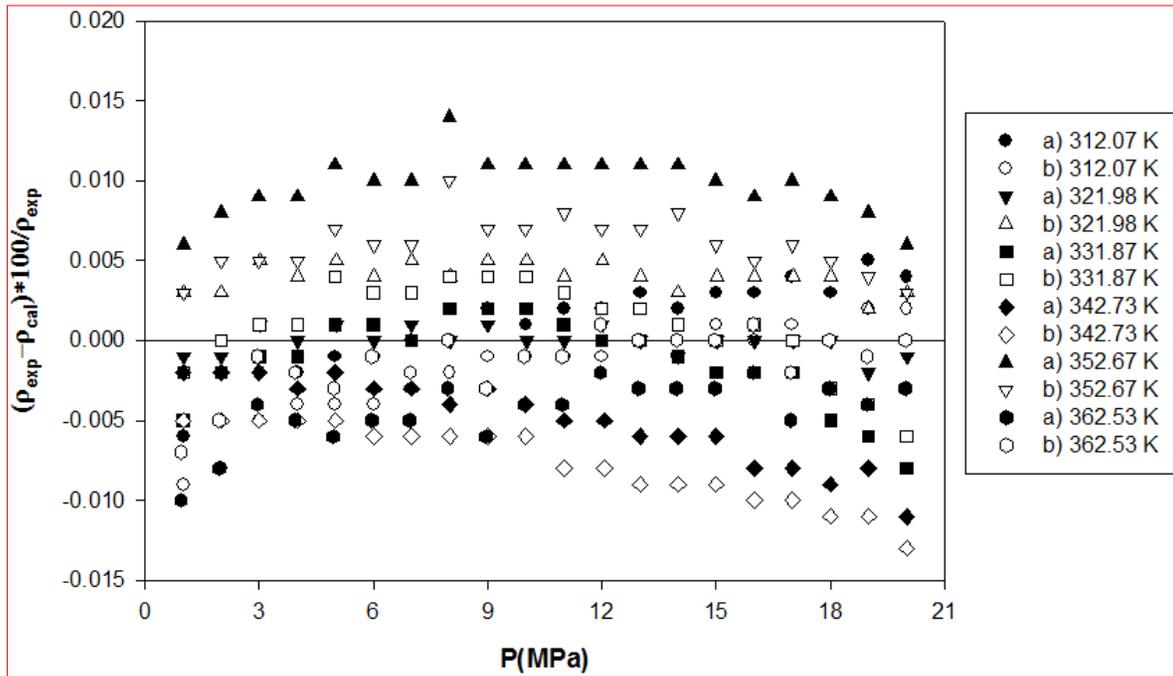


Figura 38 Desviaciones de la densidad calculada del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) con las ecuaciones de 5(a) y 6(b) parámetros a $x_2 = 0.00017$.

En la figura 39 se muestran las densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) de 313 a 363 K con una composición de $x_2 = 0.00008$, $x_3 = 0.08841$. En esta figura se observa el cambio de la densidad como una curva cóncava hacia abajo, conforme aumenta la temperatura la densidad tiende a comportarse como una línea recta, comportamientos similares con otros compuestos reportan Camacho-Camacho *et al.*⁽⁵¹⁾ y Zuñiga-Moreno *et al.*⁽⁵²⁾. En los sistemas m-cresol + CO₂ y tiofeno + CO₂. El cambio de la pendiente de la relación presión periodo se debe a un cambio de fase, que se debe





principalmente al CO_2 que cambia a fase gas. Los valores de densidad de estas mezclas ternarias se presentan en el anexo.

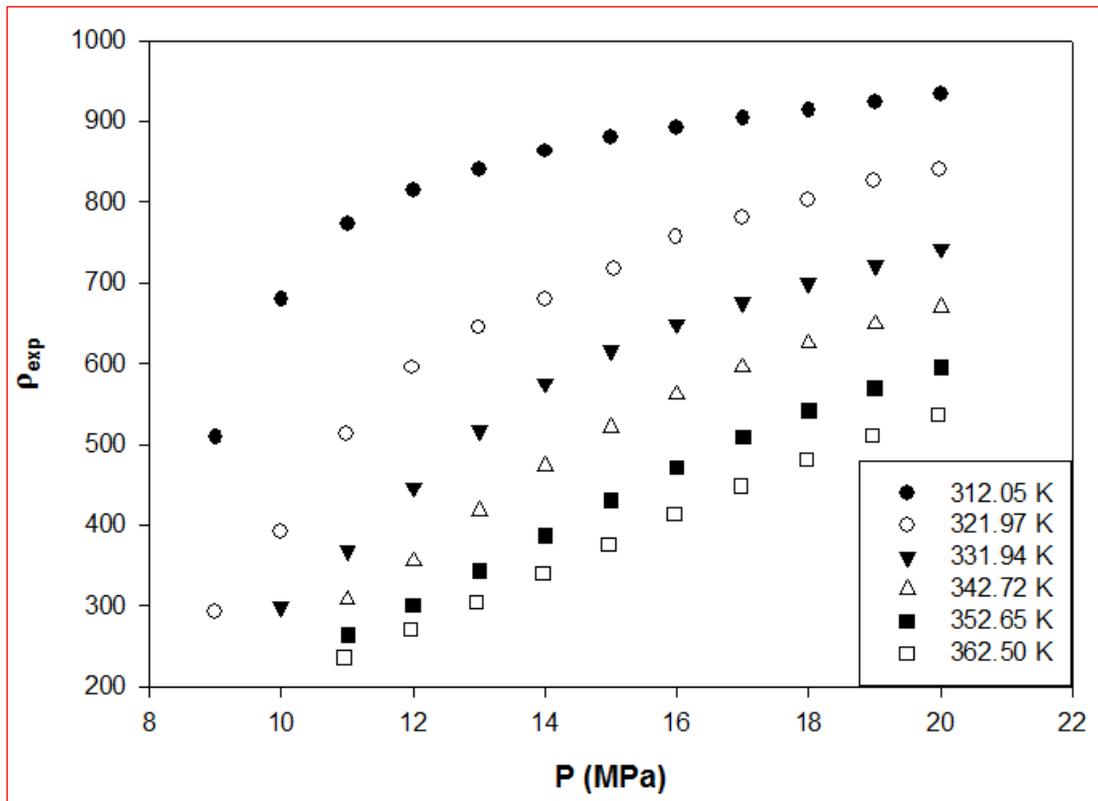


Figura 39 Densidades experimentales del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO_2 (3) a $x_2=0.00008$ y $x_3=0.08841$.





CONCLUSIONES

A continuación se enlistan las principales contribuciones de este trabajo:

Se determinaron datos experimentales nuevos de solubilidad de ácido carmínico en CO₂ supercrítico a 312.42 K y presiones hasta 23 MPa utilizando un equipo basado en el método estático-analítico. Hasta la fecha no existen datos de solubilidad de ácido carmínico en fluidos supercríticos reportados en la literatura. Los resultados son internamente consistentes de acuerdo a la correlación obtenida por medio del modelo propuesto por Méndez-Santiago y Teja ya que la desviación absoluta promedio es menor a 13%.

Las densidades experimentales de las mezclas binarias agua + ácido carmínico y ternarias agua + ácido carmínico + CO₂ de 313 a 363 K y presiones hasta 20 MPa se midieron en un equipo estático-sintético acoplado a un densímetro de tubo vibrante. Los modelos empíricos de 5 y 6 parámetros (basados en los propuestos por Toscani y Szwarc) (MTS), utilizados para la correlación de las densidades, reportan desviaciones menores a 0.27%; por lo que se considera que las densidades son representadas satisfactoriamente ya se encuentran dentro de la incertidumbre experimental.

En cada uno de los equipos utilizados para la medición de las propiedades (solubilidad, densidad y puntos de burbuja) y en los equipos de calibración, se implementó un sistema de adquisición inalámbrica de datos por computadora. Esto permite el monitoreo casi-simultáneo de las variables por medir así como un mejor análisis de datos para reportar las incertidumbres en las mediciones en base a la metodología propuesta por el NIST⁽⁵³⁾ y el CENAM⁽⁵⁴⁾.

La adquisición de datos por computadora permite la medición de puntos de burbuja utilizando la técnica del densímetro de tubo vibrante.





RECOMENDACIONES

Se propone realizar mediciones adicionales de densidad para las mezclas estudiadas a diferentes composiciones y con otros solventes como el etanol, además de su correlación con otros modelos.

Realizar mediciones de solubilidad del ácido carmínico en CO₂ supercrítico a otras temperaturas y con co-solventes, como agua o etanol.

Automatizar el sistema de medición programando el ajuste de presión y temperatura, al igual que el cambio del punto de ajuste de estas cuando las variables estén fuera de un intervalo permisible.





BIBLIOGRAFIA

1. R. Quevedo Nolasco, A. Galicia Luna, O. Elizaldalde Solis. Compressed liquid densities for the (n-heptane + n-decane) and (n-octane + n-decane) systems from T=(313 to 363) K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 44, 2012, 133-147.
2. Ram B. Gupta, S. Jae-Jin. Solubility in supercritical carbon dioxide. Library of congress cataloging in publication data. USA. 2007.
3. (www.economia.gob.mx). Secretaría de Economía. Sistemas de Consulta.
4. J. M. del Valle, T. Rogalinski, C. Zetzi, G. Brunner. Extraction of boldo (*Peumus boldus* M.) leaves with supercritical CO₂ and hot pressurized water. *Food Research International*. 38, 2005, 203-213.
5. Janette Méndez-Santiago, Aryn S. Teja. The solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilibria*. 158-160, 1999, 501-510.
6. J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott. *Introducción a la termodinámica en la ingeniería química*. Mc. Graw Hill. México. Séptima edición 2007.
7. Zhi-Fei Wang, Li-Sheng Wang, Tian-Bo Fan. Densities and viscosities of ternary mixtures of heptane, octane, nonane and benzene from 293.15 to 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 52, 2007, 1866-1871.
8. Rodolfo Quevedo Nolasco. Determinación experimental de las propiedades PvT de los sistemas binarios hexano + decano, heptano + decano y octano + decano de 313 a 363 K y hasta 25 MPa. Tesis Maestría SEPI-ESIQIE. México. 2010.
9. Yoshiko Shirata. *Colorantes naturales*. INAH. México. 1996.
10. Carmen Sáenz. *Utilización Agroindustrial del nopal*. Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile. 2006.
11. J. T. Baker. Carminic Acid. Material Safety Data Sheet. Phillipsburg. 2009.
12. D.Y. Peng, D.B. Robinson. A New two constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 15, 59-64, 1976.
13. M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel M. T. Tena. *Extracción con fluidos supercríticos en el proceso analítico*. Reverté. España. 1993.





14. Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi. Supercritical fluids molecular interactions physical properties and new applications. Springer. Alemania. 2002.
15. H. Engelhardt, A. Gross. On-line extraction and separation by supercritical fluid chromatography with packed columns. J. High. Resolut. Chromatogr. Commun.11, 1988, 38-42.
16. Solutex. The supercritical fluid technology company. [En línea] 2006. [Citado el: 08 de Septiembre de 2010.] www.solutex.es/tecnologia/sfe.php.
17. S. Angus. B. Armstrong, K. M. de Reuck. Thermodynamic tables of the fluid state - Carbon dioxide. Pergamon. Inglaterra. 1976.
18. K. N. Marsh, E. F. G. Herington. Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Pergamon. Inglaterra. 1976.
19. G. Morrison. Effect of water on the critical points of carbon dioxide and ethane. J. Phys. Chem. 85 , 1981, 759-61.
20. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. Gomez de Acevedo. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice Hall. USA. 1999.
21. Viktor Teckáč, Ivan Cibulka, Robert Holub. PvT properties of liquids and liquids mixtures: a review of the experimental methods and the literature data. Fluid Phase Equilibria. 19, 1985, 33-149.
22. P. W., Bridgman. Miscellaneous effects of pressure on miscellaneous substances. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. 48, 1912, 309-362.
23. K. Goldman. Brit. J. Appl. Phys. 9, 1958, 40-42.
24. J. Canton. Phil. Trans. Roy. Soc. 52, 1761, 640-643.
25. P. J. Back, A.J. Easteal, R. L. Hurle, L. A. Woolf. J. Phys. E. 15, 1982, 360-363.
26. M. L. L. Paredes. R. A. Reis, A. A. Silva, R. N. G. Santos, G. J. Santos, M. H. A. Ribeiro, P. B. Ximango. Densities, sound velocities, and refractive indexes of (tetralin + n-decane) and thermodynamic modeling by prigogine-flory-patterson model. The Journal of Chemical Thermodynamics. 45, 1, 2012, 40-42.
27. J. Drzymala. Entrainment of particles with density between 1.01 and 1.10 g/cm³ in a monobubble hallimond flotation tube. Minerals Engineering. 12, 3, 1998, 329-331.





-
28. Abel Zuñiga-Moreno, Luis A. Galicia-Luna, Luis E. Camacho-Camacho. Measurements of solid solubilities and volumetric properties of naphthalene + carbon dioxide mixtures with a new assembly taking advantage of a vibrating tube densitometer. *Fluid Phase Equilibria*. 234, 1-2, 2005, 151-163.
29. C. D. Holcomb, S. L. Outcalts. A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating tube densimeter. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, 1998, 815-827.
30. Ralf Dohrn, Stephanie Peper, S. Fonseca, M. José. High-pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (2000-2004). *Fluid Phase Equilibria*. 288, 2010, 1-54.
31. Abel Zúñiga Moreno. Desarrollo de un método experimental para determinar solubilidades de sólidos en solventes supercríticos., Tesis Doctorado SEPI-ESIQIE México. 2006.
32. Rubén Pólux Mendo-Sánchez, Carmen Sánchez-García, Luis A. Galicia-Luna, Octavio Elizalde-Solis. Vapor-liquid equilibrium for the ternary carbon dioxide + ethanol + n-hexane and quaternary carbon dioxide + ethanol + n-hexane + thiophene systems. *Fluid Phase Equilibria*. 315, 2012, 40-45.
33. Moisés S. Durán-Zenteno, Hugo I. Pérez-López, Luis A. Galicia-Luna, Octavio Elizalde-Solis. Densities and derived thermodynamic properties of binary (alkanol + boldine) mixtures in the compressed liquid region. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 51, 2012, 126-131.
34. J. A. Briones, T. A. Beaton, J. C. Mullins; M. C. Thies. Liquid-liquid equilibria for oleic acid-water mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 53, 1989, 475-482.
35. G. Anitescu, L. L. Tavlarides. Solubilities of solids in supercritical fluids—II. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)+CO₂/cosolvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 11, 1-2, 1997, 37-51.
36. Octavio Elizalde Solis. Solubilidades de la capsaicina y pigmentos liposolubles (carotenoides) del chile poblano en CO₂ supercrítico. Tesis doctoral. México. 2008.
37. Abel Zuñiga Moreno, Luis Alejandro Galicia Luna, Félix Francisco Betancourt Cárdenas. Compressed liquid densities and excess volumes of CO₂+thiophene binary





mixtures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 236, 2005, 193-204.

38. Abel Zuñiga Moreno, Luis Alejandro Galicia Luna, Luis Enrique Camacho Camacho. Compressed liquid densities and excess volumes of CO₂ + thiophene binary mixtures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 236, 2005, 193-204.

39. Luis Alejandro Galicia Luna, Dominique Richon, H. Rennon. New Loading technique for vibrating tube densimeter and measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the carbon dioxide-methanol-propane system. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 39, 1994, 424-431.

40. Abel Zuñiga Moreno, Luis Enrique Camacho Camacho, Luis Alejandro Galicia Luna. Measurements of solid solubilities and volumetric properties of naphthalene + carbon dioxide mixtures with a new assembly taking advantage of a vibrating tube densimeter. *Fluid Phase Equilibria*. 234, 2005, 151-163.

41. Luis Enrique Camacho Camacho. Desarrollo de un método para determinar solubilidades de sólidos, sólidos + líquidos en solventes supercríticos (SSC) y líquido + líquido iónico hasta 150°C y 300 bar. SEPI-ESIQIE. México. 2009.

42. Octavio Elizalde Solis. Solubilidad de la capsaicina y pigmentos liposolubles (carotenoides) del chile poblano en fluidos supercríticos. SEPI-ESIQIE. México. 2008.

43. S. Méndez Gallegos, L.A. Tarango Arámbula, M. González González. Preliminary analysis of cochineal insects (*dactylopius coccus costa*) with high performance liquid chromatographic (HPLC). Instituto Canario de Investigaciones Agrarias Apdo. 60. España. 2003.

44. P. R. N. Carvalho, C. H. Collins. HPLC Determination of Carminic Acid in Foodstuffs and Beverages Using Diode Array and Fluorescence Detection. Campinas Brasil : *Chromatographia*. 45, 1997.

45. Norma ISO/IEC 17025-2005 EMA M-129.

46. W. Wagner, A. Pruß. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem Ref. Data*. 31,2, 2002, 387-535.





-
47. R. Span, W. Lemmon, R. T. Jacobsen, W. Wagner,. A reference quality equation of state for nitrogen. *Journal of Thermophysics*. 19,4, 1998, 1121.
 48. B. N. Hansen, T. J. Bruno Solubility measurement by direct injection of supercritical fluids solutions into a HPLC system. *Journal of Supercritical Fluids*. 6, 1993, 229-232.
 49. Siro Toscani, Henri Swarc. Two Empirical equations of state for liquids to Improve p, V, T Data Representation and Physical Meaning. s.l. : *J. Chem. Eng. Data*, 49, 163-172, 2004.
 50. Siro Toscani, Henri Swarc. An Empirical Equation of State for Liquids. *J. Chem. Eng. Data*. 38, 1993, 591-597.
 51. Luis Enrique Camacho Camacho. Measurements of liquid Densities for the binary System Carbon dioxide(1) + m-Cresol(2) at temperatures between 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. Póster, Salt Lake City Utah, USA : 07 AIChE Annual Meeting , 2007.
 52. Abel Zuñiga Moreno, Luis Alejandro Galicia Luna, Felix Francisco Betancourt Cárdenas. Compressed liquid densities and excess volumes of CO₂ + thiophene binary mixtures from 313 to 363K and pressures up to 25MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 236, 2005, 193-204.
 53. B. N. Taylor, C.E. Kuyatt. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results. NIST technical Note 1297. USA. 1994.
 54. Wolfgang A. Schmid y Ruben J. Lazos Martínez. Guía para estimar la incertidumbre de la medición (CENAM). México. 2004.
 55. Walpole MyerS. Probabilidad y estadística para Ingenieros. Pearson, Prentice Hall. México. 1998.





ANEXO 1. DENSIDADES DEL SISTEMA AGUA + ÁCIDO CARMÍNICO

Tabla A 1 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 312.01 K.

$x_2=0.00009$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
312.01	0.999	993.54	993.63	-0.009	993.63	-0.009
312.01	2.000	993.98	994.06	-0.008	994.06	-0.008
312.01	3.000	994.41	994.49	-0.008	994.49	-0.008
312.01	4.000	994.85	994.92	-0.007	994.92	-0.007
312.01	5.000	995.28	995.35	-0.007	995.35	-0.007
312.01	6.000	995.72	995.78	-0.006	995.78	-0.006
312.01	7.000	996.16	996.21	-0.005	996.21	-0.005
312.01	8.000	996.59	996.64	-0.005	996.64	-0.005
312.01	9.000	997.02	997.06	-0.004	997.06	-0.004
312.01	10.000	997.44	997.49	-0.005	997.49	-0.005
312.01	11.000	997.88	997.92	-0.004	997.92	-0.004
312.01	12.000	998.32	998.34	-0.002	998.34	-0.002
312.01	13.000	998.75	998.77	-0.002	998.77	-0.002
312.01	14.000	999.17	999.19	-0.002	999.19	-0.002
312.01	15.000	999.61	999.62	-0.001	999.62	-0.001
312.01	16.000	1000.03	1000.04	-0.001	1000.04	-0.001
312.01	17.000	1000.46	1000.46	0.000	1000.46	0.000
312.01	18.000	1000.87	1000.89	-0.002	1000.89	-0.002
312.01	19.000	1001.30	1001.31	-0.001	1001.31	-0.001
312.01	20.000	1001.72	1001.73	-0.001	1001.73	-0.001





Tabla A 2 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 321.93 K.

$x_2=0.00009$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
321.93	1.009	989.37	989.35	0.002	989.35	0.002
321.93	2.011	989.81	989.78	0.003	989.78	0.003
321.93	3.011	990.25	990.22	0.003	990.22	0.003
321.93	4.011	990.67	990.65	0.002	990.65	0.002
321.93	5.012	991.11	991.08	0.003	991.08	0.003
321.93	6.011	991.54	991.51	0.003	991.51	0.003
321.93	7.011	991.97	991.94	0.003	991.94	0.003
321.93	8.011	992.40	992.37	0.003	992.37	0.003
321.93	9.012	992.82	992.80	0.002	992.80	0.002
321.93	10.011	993.26	993.23	0.003	993.23	0.003
321.93	11.012	993.68	993.66	0.002	993.66	0.002
321.93	12.012	994.11	994.09	0.002	994.09	0.002
321.93	13.011	994.54	994.51	0.003	994.51	0.003
321.93	14.011	994.98	994.94	0.004	994.94	0.004
321.93	15.046	995.41	995.38	0.003	995.38	0.003
321.93	16.011	995.82	995.79	0.003	995.79	0.003
321.93	17.012	996.25	996.22	0.003	996.22	0.003
321.93	18.012	996.67	996.64	0.003	996.64	0.003
321.93	19.011	997.09	997.07	0.002	997.07	0.002
321.93	20.012	997.51	997.49	0.002	997.49	0.002





Tabla A 3 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 331.88 K.

$x_2=0.00009$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{calc} (kg/m ³)	% des	ρ_{calc} (kg/m ³)	% des
331.88	1.007	984.58	984.49	0.009	984.49	0.009
331.88	2.001	985.02	984.92	0.010	984.92	0.010
331.88	3.004	985.47	985.36	0.011	985.36	0.011
331.88	4.001	985.91	985.79	0.012	985.79	0.012
331.88	5.003	986.36	986.22	0.014	986.22	0.014
331.88	6.004	986.79	986.66	0.013	986.66	0.013
331.88	7.001	987.22	987.09	0.013	987.09	0.013
331.88	8.126	987.72	987.58	0.014	987.58	0.014
331.88	9.000	988.09	987.95	0.013	987.95	0.013
331.88	10.001	988.52	988.39	0.013	988.39	0.013
331.88	11.006	988.95	988.82	0.013	988.82	0.013
331.88	12.000	989.37	989.25	0.012	989.25	0.012
331.88	13.001	989.80	989.68	0.012	989.68	0.012
331.88	14.000	990.23	990.11	0.012	990.11	0.012
331.88	15.003	990.64	990.54	0.010	990.54	0.010
331.88	16.000	991.06	990.97	0.009	990.97	0.009
331.88	17.000	991.48	991.39	0.008	991.39	0.008
331.88	18.004	991.90	991.82	0.007	991.82	0.007
331.88	19.001	992.32	992.25	0.007	992.25	0.007
331.88	20.000	992.72	992.68	0.004	992.68	0.004





Tabla A 4 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 342.66 K.

$x_2=0.00009$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m³)	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %
342.66	1.005	978.58	978.64	-0.006	978.64	-0.006
342.66	2.005	979.01	979.08	-0.008	979.08	-0.008
342.66	3.001	979.45	979.51	-0.007	979.51	-0.007
342.66	4.002	979.89	979.95	-0.007	979.95	-0.007
342.66	5.001	980.33	980.39	-0.006	980.39	-0.006
342.66	6.003	980.77	980.82	-0.006	980.82	-0.006
342.66	7.002	981.20	981.26	-0.007	981.26	-0.007
342.66	8.000	981.63	981.70	-0.008	981.70	-0.008
342.66	9.001	982.07	982.13	-0.007	982.13	-0.007
342.66	10.001	982.49	982.56	-0.008	982.56	-0.008
342.66	11.000	982.92	983.00	-0.008	983.00	-0.008
342.66	12.000	983.34	983.44	-0.010	983.44	-0.010
342.66	13.001	983.77	983.87	-0.010	983.87	-0.010
342.66	14.000	984.20	984.30	-0.011	984.30	-0.011
342.66	15.002	984.63	984.73	-0.011	984.73	-0.011
342.66	16.000	985.05	985.16	-0.012	985.16	-0.012
342.66	17.000	985.48	985.59	-0.012	985.59	-0.012
342.66	18.000	985.90	986.02	-0.013	986.02	-0.013
342.66	19.002	986.32	986.46	-0.015	986.46	-0.015
342.66	20.003	986.75	986.89	-0.015	986.89	-0.015





Tabla A 5 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 352.49 K.

$x_2=0.00009$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
352.49	1.022	972.72	972.80	-0.009	972.80	-0.009
352.50	2.000	973.15	973.23	-0.009	973.23	-0.009
352.50	3.001	973.61	973.67	-0.006	973.67	-0.006
352.50	4.001	974.05	974.11	-0.006	974.11	-0.006
352.50	5.000	974.50	974.55	-0.006	974.55	-0.006
352.50	6.002	974.95	974.99	-0.005	974.99	-0.005
352.50	7.004	975.40	975.43	-0.003	975.43	-0.003
352.50	8.003	975.84	975.86	-0.003	975.86	-0.003
352.50	9.000	976.28	976.31	-0.003	976.31	-0.003
352.50	10.002	976.71	976.75	-0.004	976.75	-0.004
352.50	11.002	977.15	977.18	-0.004	977.18	-0.004
352.50	12.001	977.58	977.62	-0.005	977.62	-0.005
352.50	13.001	978.04	978.05	-0.002	978.05	-0.002
352.50	14.000	978.45	978.49	-0.005	978.49	-0.005
352.50	15.000	978.88	978.92	-0.005	978.92	-0.005
352.50	16.000	979.31	979.36	-0.006	979.36	-0.006
352.50	17.000	979.74	979.79	-0.006	979.79	-0.006
352.50	18.000	980.17	980.22	-0.006	980.22	-0.006
352.50	19.000	980.59	980.66	-0.007	980.66	-0.007
352.50	20.000	981.02	981.09	-0.008	981.09	-0.008





Tabla A 6 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$ y 362.42 K.

$x_2=0.00009$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m³)	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %
362.42	0.943	966.38	966.38	-0.001	966.38	-0.001
362.42	1.937	966.85	966.83	0.002	966.83	0.002
362.42	2.940	967.30	967.28	0.002	967.28	0.002
362.42	3.958	967.76	967.72	0.003	967.72	0.003
362.42	4.947	968.22	968.16	0.006	968.16	0.006
362.42	5.955	968.66	968.62	0.004	968.62	0.004
362.42	6.949	969.10	969.05	0.005	969.05	0.005
362.42	7.951	969.57	969.50	0.007	969.50	0.007
362.42	8.946	970.00	969.93	0.007	969.93	0.007
362.42	9.956	970.44	970.38	0.006	970.38	0.006
362.42	10.952	970.89	970.81	0.007	970.81	0.007
362.42	11.957	971.33	971.26	0.007	971.26	0.007
362.42	12.964	971.76	971.70	0.006	971.70	0.006
362.42	13.954	972.21	972.13	0.007	972.13	0.007
362.42	14.965	972.65	972.58	0.007	972.58	0.007
362.42	15.962	973.08	973.02	0.006	973.02	0.006
362.42	16.975	973.53	973.46	0.007	973.46	0.007
362.42	17.973	973.97	973.90	0.007	973.90	0.007
362.42	18.967	974.37	974.34	0.003	974.34	0.003
362.42	19.974	974.83	974.78	0.005	974.78	0.005





Tabla A 7 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 312.07 K.

$x_2=0.00017$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
312.07	1.008	994.43	994.49	-0.006	994.51	-0.009
312.07	2.006	994.87	994.91	-0.005	994.94	-0.008
312.07	3.000	995.32	995.34	-0.002	995.37	-0.005
312.07	4.002	995.76	995.77	-0.002	995.80	-0.004
312.07	5.003	996.19	996.20	-0.001	996.23	-0.004
312.07	6.002	996.62	996.63	-0.001	996.66	-0.004
312.07	7.000	997.06	997.05	0.000	997.08	-0.003
312.07	8.000	997.49	997.48	0.000	997.51	-0.002
312.07	9.003	997.93	997.91	0.002	997.94	-0.001
312.07	10.002	998.35	998.33	0.001	998.36	-0.001
312.07	11.000	998.78	998.76	0.002	998.79	-0.001
312.07	12.002	999.21	999.18	0.002	999.21	-0.001
312.07	13.003	999.64	999.61	0.003	999.64	0.000
312.07	14.002	1000.06	1000.03	0.002	1000.06	-0.001
312.07	15.000	1000.49	1000.45	0.003	1000.48	0.001
312.07	16.001	1000.91	1000.87	0.003	1000.90	0.000
312.07	17.000	1001.34	1001.30	0.004	1001.33	0.001
312.07	18.001	1001.76	1001.72	0.003	1001.75	0.000
312.07	19.001	1002.19	1002.14	0.005	1002.17	0.002
312.07	20.000	1002.61	1002.56	0.004	1002.59	0.002





Tabla A 8 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 321.98 K.

$x_2=0.00017$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
321.98	1.011	990.24	990.25	-0.001	990.21	0.003
321.98	2.013	990.68	990.68	-0.001	990.64	0.003
321.98	3.012	991.12	991.11	0.001	991.07	0.005
321.98	4.012	991.55	991.55	0.000	991.51	0.004
321.98	5.011	991.99	991.98	0.001	991.94	0.005
321.98	6.012	992.41	992.41	0.000	992.37	0.004
321.98	7.012	992.85	992.83	0.001	992.79	0.005
321.98	8.011	993.27	993.26	0.000	993.22	0.004
321.98	9.011	993.71	993.70	0.001	993.65	0.005
321.98	10.012	994.13	994.12	0.000	994.08	0.005
321.98	11.012	994.56	994.55	0.000	994.51	0.004
321.98	12.012	994.99	994.98	0.001	994.93	0.005
321.98	13.011	995.41	995.40	0.000	995.36	0.004
321.98	14.011	995.83	995.83	-0.001	995.79	0.003
321.98	15.012	996.26	996.26	0.000	996.22	0.004
321.98	16.011	996.68	996.68	0.000	996.64	0.004
321.98	17.012	997.11	997.11	0.000	997.06	0.004
321.98	18.012	997.53	997.53	0.000	997.49	0.004
321.98	19.012	997.94	997.96	-0.002	997.92	0.002
321.98	20.012	998.37	998.38	-0.001	998.34	0.003





Tabla A 9 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 331.87 K.

$x_2=0.00017$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ϵ / %
331.87	1.008	985.35	985.39	-0.005	985.37	-0.002
331.87	2.001	985.80	985.82	-0.002	985.80	0.000
331.87	3.001	986.25	986.26	-0.001	986.24	0.001
331.87	4.002	986.69	986.69	-0.001	986.67	0.001
331.87	5.001	987.14	987.12	0.001	987.10	0.004
331.87	6.000	987.57	987.56	0.001	987.54	0.003
331.87	7.000	988.00	987.99	0.000	987.97	0.003
331.87	8.000	988.44	988.42	0.002	988.40	0.004
331.87	9.005	988.88	988.85	0.002	988.83	0.004
331.87	10.002	989.31	989.28	0.002	989.26	0.004
331.87	11.000	989.73	989.71	0.001	989.69	0.003
331.87	12.000	990.15	990.14	0.000	990.12	0.002
331.87	13.001	990.58	990.57	0.000	990.55	0.002
331.87	14.000	991.00	991.00	-0.001	990.98	0.001
331.87	15.000	991.42	991.43	-0.002	991.41	0.000
331.87	16.001	991.85	991.86	-0.002	991.84	0.001
331.87	17.000	992.27	992.29	-0.002	992.27	0.000
331.87	18.010	992.68	992.72	-0.005	992.70	-0.003
331.87	19.001	993.09	993.15	-0.006	993.13	-0.004
331.87	20.001	993.50	993.57	-0.008	993.55	-0.006





Tabla A 10 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 342.73 K.

$x_2=0.00017$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ϵ / %
342.73	1.001	979.41	979.43	-0.002	979.45	-0.005
342.73	2.001	979.85	979.87	-0.002	979.89	-0.005
342.73	3.000	980.29	980.30	-0.002	980.33	-0.005
342.73	4.000	980.72	980.74	-0.003	980.77	-0.005
342.73	5.000	981.16	981.18	-0.002	981.21	-0.005
342.73	6.006	981.59	981.62	-0.003	981.65	-0.006
342.73	7.000	982.03	982.05	-0.003	982.08	-0.006
342.73	8.003	982.46	982.49	-0.004	982.52	-0.006
342.73	9.000	982.90	982.92	-0.003	982.95	-0.006
342.73	10.001	983.33	983.36	-0.004	983.39	-0.006
342.73	11.000	983.75	983.79	-0.005	983.82	-0.008
342.73	12.060	984.21	984.25	-0.005	984.28	-0.008
342.73	13.002	984.61	984.66	-0.006	984.69	-0.009
342.73	14.000	985.04	985.09	-0.006	985.12	-0.009
342.73	15.000	985.47	985.53	-0.006	985.55	-0.009
342.73	16.003	985.89	985.96	-0.008	985.99	-0.010
342.73	17.000	986.32	986.39	-0.008	986.42	-0.010
342.73	18.000	986.74	986.82	-0.009	986.85	-0.011
342.73	19.001	987.17	987.25	-0.008	987.27	-0.011
342.73	20.001	987.58	987.68	-0.011	987.71	-0.013





Tabla A 11 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 352.67 K.

$x_2=0.00017$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m³)	ρ_{cal} (kg/m³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m³)	ε / %
352.67	1.009	973.56	973.49	0.006	973.53	0.003
352.67	2.003	974.02	973.93	0.008	973.97	0.005
352.67	3.002	974.47	974.37	0.009	974.41	0.005
352.67	4.003	974.91	974.82	0.009	974.85	0.005
352.67	5.003	975.37	975.26	0.011	975.30	0.007
352.67	6.001	975.80	975.70	0.010	975.74	0.006
352.67	7.000	976.24	976.14	0.010	976.18	0.006
352.67	8.000	976.71	976.57	0.014	976.61	0.010
352.67	9.000	977.13	977.02	0.011	977.05	0.007
352.67	10.000	977.57	977.46	0.011	977.49	0.007
352.67	11.001	978.01	977.89	0.011	977.93	0.008
352.67	12.001	978.44	978.33	0.011	978.37	0.007
352.67	13.001	978.88	978.77	0.011	978.81	0.007
352.67	14.000	979.32	979.20	0.011	979.24	0.008
352.67	15.000	979.74	979.64	0.010	979.68	0.006
352.67	16.001	980.17	980.08	0.009	980.11	0.005
352.67	17.002	980.61	980.51	0.010	980.55	0.006
352.67	18.000	981.04	980.94	0.009	980.98	0.005
352.67	19.000	981.46	981.38	0.008	981.42	0.004
352.67	20.000	981.88	981.81	0.006	981.85	0.003





Tabla A 12 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$ y 362.53 K.

$x_2=0.00017$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
362.53	0.947	967.10	967.20	-0.010	967.17	-0.007
362.53	1.943	967.56	967.64	-0.008	967.61	-0.005
362.53	2.941	968.04	968.07	-0.004	968.04	-0.001
362.53	3.943	968.48	968.52	-0.005	968.49	-0.002
362.53	4.946	968.92	968.97	-0.006	968.94	-0.003
362.53	5.948	969.38	969.42	-0.005	969.39	-0.001
362.53	6.948	969.82	969.86	-0.005	969.83	-0.002
362.53	7.947	970.28	970.31	-0.003	970.28	0.000
362.53	8.950	970.70	970.75	-0.006	970.72	-0.003
362.53	9.953	971.16	971.19	-0.004	971.16	-0.001
362.53	10.951	971.60	971.64	-0.004	971.61	-0.001
362.53	11.953	972.06	972.07	-0.002	972.04	0.001
362.53	12.954	972.49	972.52	-0.003	972.49	0.000
362.53	13.955	972.93	972.95	-0.003	972.92	0.000
362.53	14.958	973.37	973.39	-0.003	973.36	0.000
362.53	15.964	973.82	973.84	-0.002	973.81	0.001
362.53	16.960	974.24	974.29	-0.005	974.26	-0.002
362.53	17.961	974.69	974.72	-0.003	974.69	0.000
362.53	18.962	975.11	975.15	-0.004	975.12	-0.001
362.53	19.963	975.56	975.59	-0.003	975.56	0.000





Tabla A 13 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 312.09 K.

$x_2=0.00025$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
312.09	1.000	995.43	995.27	0.016	995.53	-0.010
312.09	2.001	995.88	997.73	-0.186	995.96	-0.008
312.09	3.000	996.31	998.15	-0.185	996.39	-0.008
312.09	4.001	996.76	998.56	-0.181	996.82	-0.006
312.09	5.001	997.19	998.98	-0.180	997.25	-0.006
312.09	6.000	997.62	999.40	-0.178	997.67	-0.006
312.09	7.000	998.06	999.81	-0.176	998.10	-0.004
312.09	8.000	998.49	1000.22	-0.174	998.53	-0.004
312.09	9.000	998.92	1000.64	-0.172	998.95	-0.004
312.09	10.000	999.35	1001.05	-0.170	999.38	-0.003
312.09	11.001	999.78	1001.46	-0.168	999.80	-0.003
312.09	12.001	1000.21	1001.87	-0.166	1000.23	-0.002
312.09	13.000	1000.64	1002.28	-0.164	1000.65	-0.002
312.09	14.000	1001.07	1002.68	-0.162	1001.08	-0.001
312.09	15.000	1001.49	1003.09	-0.160	1001.50	-0.002
312.09	16.001	1001.92	1003.50	-0.158	1001.92	-0.001
312.09	17.000	1002.34	1003.90	-0.156	1002.35	-0.001
312.09	18.001	1002.76	1004.30	-0.155	1002.77	-0.001
312.09	19.000	1003.19	1004.71	-0.152	1003.19	0.000
312.09	20.000	1003.61	1005.11	-0.150	1003.61	-0.001





Tabla A 14 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 322.05 K.

$x_2=0.00025$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
322.05	1.011	991.25	990.89	0.036	991.20	0.005
322.05	2.011	991.69	991.31	0.038	991.62	0.006
322.05	3.011	992.11	991.73	0.037	992.05	0.005
322.05	4.011	992.54	992.16	0.038	992.49	0.005
322.05	5.011	992.98	992.58	0.039	992.92	0.006
322.05	6.011	993.40	993.01	0.039	993.35	0.005
322.05	7.011	993.84	993.43	0.041	993.78	0.006
322.05	8.012	994.27	993.85	0.042	994.21	0.006
322.05	9.011	994.69	994.27	0.042	994.63	0.005
322.05	10.011	995.12	994.69	0.043	995.06	0.005
322.05	11.011	995.55	995.11	0.044	995.49	0.006
322.05	12.011	995.97	995.53	0.044	995.92	0.005
322.05	13.011	996.40	995.94	0.045	996.34	0.005
322.05	14.011	996.83	996.36	0.046	996.78	0.005
322.05	15.012	997.24	996.77	0.046	997.20	0.004
322.05	16.011	997.67	997.19	0.048	997.62	0.004
322.05	17.011	998.10	997.60	0.050	998.05	0.005
322.05	18.012	998.52	998.01	0.051	998.47	0.004
322.05	19.011	998.94	998.42	0.052	998.90	0.004
322.05	20.011	999.360	998.83	0.053	999.32	0.004





Tabla A 15 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 331.97 K.

$x_2=0.00025$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
331.97	1.006	986.35	985.01	0.135	986.33	0.002
331.97	2.001	986.80	985.45	0.136	986.76	0.003
331.97	3.000	987.24	985.89	0.137	987.20	0.004
331.97	4.001	987.69	986.32	0.138	987.63	0.005
331.97	5.000	988.12	986.75	0.138	988.06	0.005
331.97	6.000	988.56	987.17	0.140	988.49	0.006
331.97	7.000	988.99	987.61	0.139	988.93	0.006
331.97	8.000	989.43	988.04	0.140	989.36	0.006
331.97	9.000	989.86	988.47	0.140	989.79	0.006
331.97	10.000	990.29	988.89	0.141	990.22	0.006
331.97	11.000	990.72	989.31	0.142	990.65	0.007
331.97	12.000	991.14	989.74	0.141	991.09	0.005
331.97	13.000	991.58	990.16	0.143	991.51	0.007
331.97	14.000	992.00	990.59	0.142	991.94	0.005
331.97	15.001	992.41	991.01	0.141	992.37	0.003
331.97	16.000	992.84	991.43	0.142	992.80	0.004
331.97	17.000	993.26	991.85	0.142	993.23	0.003
331.97	18.000	993.67	992.27	0.141	993.66	0.001
331.97	19.000	994.08	992.68	0.140	994.08	-0.001
331.97	20.000	994.50	993.10	0.140	994.51	-0.001





Tabla A 16 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 342.84 K.

$x_2=0.00025$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
342.84	1.001	980.37	979.14	0.125	980.41	-0.004
342.84	2.000	980.82	979.58	0.126	980.84	-0.003
342.84	3.001	981.25	980.03	0.124	981.28	-0.004
342.84	4.000	981.70	980.46	0.125	981.72	-0.002
342.84	5.000	982.13	980.90	0.124	982.16	-0.003
342.84	6.000	982.56	981.34	0.124	982.59	-0.004
342.84	7.002	983.00	981.78	0.124	983.03	-0.003
342.84	8.000	983.43	982.21	0.123	983.46	-0.004
342.84	9.000	983.86	982.65	0.123	983.90	-0.004
342.84	10.000	984.29	983.08	0.122	984.33	-0.005
342.84	11.000	984.73	983.51	0.123	984.77	-0.004
342.84	12.000	985.16	983.94	0.123	985.20	-0.004
342.84	13.000	985.58	984.38	0.122	985.63	-0.006
342.84	13.999	986.01	984.80	0.122	986.06	-0.006
342.84	15.000	986.43	985.23	0.121	986.50	-0.007
342.84	16.002	986.86	985.66	0.121	986.93	-0.007
342.84	16.999	987.29	986.09	0.122	987.36	-0.007
342.84	17.999	987.71	986.51	0.121	987.79	-0.008
342.84	18.999	988.13	986.93	0.121	988.22	-0.009
342.84	19.885	988.50	987.31	0.120	988.60	-0.011





Tabla A 17 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 352.73 K.

$x_2=0.00025$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
352.73	1.002	974.47	974.26	0.021	974.51	-0.005
352.73	2.001	974.91	974.71	0.020	974.95	-0.005
352.73	3.001	975.36	975.15	0.021	975.39	-0.004
352.73	4.000	975.80	975.60	0.020	975.83	-0.004
352.73	5.001	976.25	976.04	0.021	976.27	-0.003
352.73	6.001	976.70	976.49	0.021	976.71	-0.002
352.73	7.000	977.14	976.93	0.021	977.15	-0.002
352.73	8.000	977.58	977.37	0.021	977.59	-0.002
352.73	9.000	978.03	977.81	0.022	978.03	0.000
352.73	10.000	978.45	978.25	0.020	978.47	-0.002
352.73	11.000	978.89	978.69	0.020	978.91	-0.002
352.73	12.001	979.32	979.13	0.019	979.34	-0.003
352.73	13.000	979.76	979.56	0.020	979.78	-0.002
352.73	14.000	980.19	980.00	0.019	980.21	-0.003
352.73	15.001	980.62	980.43	0.019	980.65	-0.003
352.73	16.000	981.06	980.87	0.019	981.08	-0.003
352.73	17.000	981.47	981.30	0.017	981.52	-0.005
352.73	18.000	981.90	981.73	0.017	981.96	-0.006
352.73	19.001	982.34	982.16	0.018	982.39	-0.005
352.73	20.000	982.76	982.59	0.017	982.82	-0.006





Tabla A 18 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$ y 362.68 K.

$x_2=0.00025$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
362.68	0.940	968.08	969.71	-0.169	968.08	-0.001
362.68	1.940	968.52	970.17	-0.171	968.54	-0.002
362.68	2.942	968.99	970.62	-0.169	968.97	0.001
362.68	3.943	969.45	971.07	-0.168	969.42	0.003
362.68	4.944	969.89	971.52	-0.169	969.86	0.002
362.68	5.947	970.35	971.97	-0.168	970.31	0.004
362.68	6.947	970.79	972.42	-0.169	970.75	0.003
362.68	7.949	971.23	972.87	-0.169	971.20	0.003
362.68	8.949	971.68	973.32	-0.169	971.64	0.004
362.68	9.950	972.12	973.77	-0.170	972.09	0.003
362.68	10.952	972.57	974.21	-0.169	972.52	0.005
362.68	11.955	973.01	974.65	-0.169	972.96	0.004
362.68	12.955	973.45	975.09	-0.169	973.40	0.004
362.68	13.955	973.91	975.53	-0.167	973.84	0.007
362.68	14.957	974.34	975.97	-0.168	974.28	0.006
362.68	15.961	974.77	976.41	-0.169	974.72	0.005
362.68	16.959	975.20	976.85	-0.170	975.17	0.003
362.68	17.961	975.64	977.29	-0.169	975.60	0.004
362.68	18.962	976.09	977.72	-0.168	976.03	0.005
362.68	19.963	976.52	978.16	-0.168	976.47	0.005





Tabla A 19 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 312.07 K.

$x_2=0.00035$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
312.07	1.006	996.64	996.59	0.005	996.74	-0.010
312.07	2.003	997.09	998.04	-0.095	997.17	-0.008
312.07	3.002	997.52	998.46	-0.094	997.60	-0.007
312.07	4.002	997.96	998.88	-0.092	998.02	-0.006
312.07	5.001	998.40	999.30	-0.091	998.45	-0.006
312.07	6.001	998.83	999.73	-0.090	998.88	-0.005
312.07	7.001	999.27	1000.15	-0.088	999.31	-0.004
312.07	8.000	999.70	1000.57	-0.087	999.73	-0.003
312.07	9.002	1000.13	1000.99	-0.086	1000.16	-0.003
312.07	10.001	1000.56	1001.41	-0.085	1000.59	-0.003
312.07	11.001	1000.99	1001.82	-0.084	1001.01	-0.003
312.07	12.001	1001.42	1002.24	-0.082	1001.44	-0.002
312.07	13.000	1001.85	1002.66	-0.081	1001.86	-0.001
312.07	14.002	1002.27	1003.07	-0.080	1002.28	-0.001
312.07	15.003	1002.70	1003.49	-0.079	1002.71	-0.001
312.07	16.000	1003.12	1003.90	-0.078	1003.13	-0.001
312.07	17.000	1003.55	1004.32	-0.077	1003.55	-0.001
312.07	18.000	1003.97	1004.73	-0.076	1003.98	-0.001
312.07	19.000	1004.39	1005.14	-0.075	1004.40	-0.001
312.07	20.002	1004.81	1005.55	-0.074	1004.82	-0.001





Tabla A 20 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 322.07 K.

$x_2=0.00035$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ϵ / %
322.07	1.012	992.00	992.15	-0.016	991.67	0.033
322.07	2.012	992.43	992.65	-0.022	992.15	0.028
322.07	3.012	992.86	993.14	-0.028	992.64	0.021
322.07	4.012	993.29	993.63	-0.035	993.14	0.014
322.07	5.013	993.74	994.12	-0.039	993.66	0.008
322.07	6.013	994.16	994.61	-0.046	994.18	-0.002
322.07	7.012	994.59	995.11	-0.053	994.71	-0.012
322.07	8.012	995.02	995.60	-0.059	995.25	-0.024
322.07	9.012	995.45	996.10	-0.065	995.80	-0.036
322.07	10.013	995.87	996.59	-0.073	996.37	-0.051
322.07	11.013	996.31	997.09	-0.078	996.95	-0.064
322.07	12.013	996.73	997.58	-0.086	997.53	-0.081
322.07	13.013	997.15	998.08	-0.094	998.13	-0.099
322.07	14.011	997.57	998.58	-0.101	998.75	-0.118
322.07	15.012	998.00	999.07	-0.108	999.37	-0.138
322.07	16.012	998.43	999.57	-0.115	1000.01	-0.159
322.07	17.012	998.85	1000.07	-0.123	1000.67	-0.182
322.07	18.014	999.27	1000.57	-0.131	1001.34	-0.207
322.07	19.016	999.70	1001.07	-0.138	1002.02	-0.233
322.07	20.011	1000.11	1001.57	-0.146	1002.72	-0.261





Tabla A 21 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 332.01 K.

$x_2=0.00035$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
332.01	1.006	987.10	986.44	0.066	986.45	0.065
332.01	2.001	987.53	986.93	0.060	986.88	0.065
332.01	3.002	987.98	987.42	0.056	987.33	0.066
332.01	4.001	988.42	987.91	0.051	987.78	0.065
332.01	5.002	988.86	988.40	0.046	988.24	0.063
332.01	6.001	989.30	988.89	0.041	988.70	0.060
332.01	7.000	989.73	989.38	0.035	989.18	0.055
332.01	8.000	990.16	989.87	0.029	989.67	0.049
332.01	9.001	990.59	990.36	0.023	990.17	0.042
332.01	10.002	991.03	990.85	0.017	990.67	0.035
332.01	11.003	991.45	991.35	0.010	991.19	0.026
332.01	12.000	991.87	991.84	0.003	991.72	0.015
332.01	13.001	992.30	992.33	-0.004	992.26	0.004
332.01	14.001	992.72	992.83	-0.011	992.81	-0.010
332.01	15.002	993.14	993.32	-0.019	993.37	-0.024
332.01	16.000	993.56	993.82	-0.026	993.95	-0.039
332.01	17.007	993.99	994.31	-0.033	994.54	-0.056
332.01	18.003	994.40	994.81	-0.042	995.14	-0.075
332.01	19.003	994.81	995.31	-0.050	995.75	-0.095
332.01	20.001	995.22	995.80	-0.059	996.38	-0.117





Tabla A 22 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 342.90 K.

$x_2=0.00035$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
342.90	1.002	981.11	980.24	0.088	980.78	0.033
342.90	2.001	981.54	980.72	0.083	981.16	0.038
342.90	3.004	981.99	981.21	0.079	981.55	0.044
342.90	4.000	982.42	981.70	0.073	981.94	0.048
342.90	5.002	982.85	982.18	0.067	982.35	0.051
342.90	6.001	983.30	982.67	0.064	982.76	0.055
342.90	7.001	983.72	983.16	0.057	983.18	0.055
342.90	8.001	984.17	983.65	0.053	983.60	0.057
342.90	9.003	984.60	984.14	0.047	984.04	0.056
342.90	10.003	985.03	984.62	0.041	984.48	0.055
342.90	11.000	985.45	985.11	0.034	984.94	0.052
342.90	12.000	985.88	985.60	0.028	985.40	0.048
342.90	13.002	986.31	986.09	0.021	985.87	0.044
342.90	14.001	986.74	986.58	0.015	986.36	0.038
342.90	15.001	987.17	987.08	0.009	986.85	0.032
342.90	16.003	987.59	987.57	0.002	987.36	0.023
342.90	17.003	988.02	988.06	-0.005	987.87	0.015
342.90	18.000	988.43	988.55	-0.013	988.40	0.003
342.90	19.000	988.86	989.05	-0.019	988.93	-0.008
342.90	20.001	989.28	989.54	-0.027	989.49	-0.021





Tabla A 23 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 352.82 K.

$x_2=0.00035$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
352.82	1.003	975.21	975.21	-0.045	976.36	-0.119
352.82	2.009	975.66	975.66	-0.034	976.67	-0.104
352.82	2.999	976.12	976.12	-0.021	976.97	-0.087
352.82	3.996	976.56	976.56	-0.011	977.28	-0.074
352.82	4.997	977.01	977.01	-0.001	977.60	-0.061
352.82	6.001	977.45	977.45	0.007	977.93	-0.050
352.82	7.002	977.90	977.90	0.016	978.27	-0.038
352.82	8.004	978.34	978.34	0.023	978.61	-0.028
352.82	9.001	978.79	978.79	0.030	978.96	-0.018
352.82	10.001	979.23	979.23	0.035	979.32	-0.010
352.82	11.004	979.67	979.67	0.040	979.69	-0.003
352.82	12.003	980.11	980.11	0.043	980.07	0.003
352.82	13.006	980.54	980.54	0.045	980.46	0.008
352.82	14.003	980.98	980.98	0.047	980.86	0.012
352.82	15.000	981.40	981.40	0.046	981.26	0.013
352.82	16.002	981.83	981.83	0.045	981.68	0.014
352.82	17.003	982.27	982.27	0.044	982.12	0.015
352.82	18.000	982.70	982.70	0.041	982.56	0.014
352.82	19.001	983.13	983.13	0.036	983.01	0.012
352.82	20.003	983.55	983.55	0.030	983.48	0.007





Tabla A 24 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00035$ y 362.71 K.

$x_2=0.00035$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
362.71	0.939	968.79	969.09	-0.031	970.54	-0.181
362.71	1.943	969.25	969.56	-0.033	970.82	-0.163
362.71	2.941	969.72	970.05	-0.034	971.12	-0.144
362.71	3.942	970.15	970.53	-0.040	971.41	-0.131
362.71	4.943	970.59	971.01	-0.044	971.71	-0.116
362.71	5.945	971.04	971.49	-0.047	972.02	-0.101
362.71	6.948	971.50	971.98	-0.050	972.33	-0.086
362.71	7.948	971.94	972.45	-0.053	972.65	-0.073
362.71	8.950	972.38	972.94	-0.058	972.98	-0.062
362.71	9.951	972.83	973.43	-0.062	973.31	-0.050
362.71	10.951	973.28	973.91	-0.065	973.64	-0.038
362.71	11.953	973.72	974.40	-0.070	974.00	-0.029
362.71	12.955	974.15	974.88	-0.076	974.35	-0.021
362.71	13.957	974.59	975.37	-0.080	974.71	-0.013
362.71	14.958	975.05	975.85	-0.083	975.07	-0.003
362.71	15.960	975.47	976.34	-0.090	975.46	0.001
362.71	16.963	975.90	976.83	-0.096	975.84	0.005
362.71	17.961	976.35	977.32	-0.100	976.24	0.011
362.71	18.963	976.79	977.80	-0.104	976.63	0.016
362.71	19.932	977.52	977.65	-0.014	977.34	0.018





Tabla A 25 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 312.09 K.

$x_2=0.00040$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m³)	ρ_{cal} (kg/m³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m³)	ε / %
312.09	1.000	997.44	997.49	-0.006	997.52	-0.009
312.09	2.004	997.88	997.92	-0.005	997.95	-0.008
312.09	3.002	998.32	998.35	-0.004	998.38	-0.007
312.09	4.001	998.75	998.78	-0.003	998.81	-0.006
312.09	5.001	999.19	999.21	-0.002	999.24	-0.005
312.09	6.003	999.63	999.64	-0.001	999.67	-0.004
312.09	7.002	1000.06	1000.06	-0.001	1000.09	-0.004
312.09	8.002	1000.50	1000.49	0.001	1000.52	-0.002
312.09	9.003	1000.92	1000.92	0.000	1000.95	-0.003
312.09	10.003	1001.35	1001.34	0.000	1001.37	-0.003
312.09	11.003	1001.78	1001.77	0.001	1001.80	-0.002
312.09	12.000	1002.21	1002.19	0.001	1002.22	-0.002
312.09	13.003	1002.64	1002.62	0.002	1002.65	-0.001
312.09	14.002	1003.06	1003.04	0.002	1003.07	-0.002
312.09	15.001	1003.49	1003.46	0.002	1003.49	-0.001
312.09	16.001	1003.91	1003.89	0.002	1003.92	-0.001
312.09	17.000	1004.34	1004.31	0.003	1004.34	0.000
312.09	18.003	1004.76	1004.73	0.002	1004.76	-0.001
312.09	19.002	1005.18	1005.15	0.002	1005.18	-0.001
312.09	20.000	1005.60	1005.57	0.002	1005.61	-0.001





Tabla A 26 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 322.04 K.

$x_2=0.00040$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
322.04	1.012	993.21	993.23	-0.003	993.19	0.002
322.04	2.011	993.64	993.67	-0.003	993.63	0.001
322.04	3.011	994.07	994.10	-0.003	994.05	0.001
322.04	4.013	994.50	994.53	-0.003	994.48	0.001
322.04	5.011	994.93	994.96	-0.003	994.91	0.001
322.04	6.011	995.36	995.39	-0.003	995.34	0.001
322.04	7.010	995.79	995.82	-0.003	995.77	0.001
322.04	8.011	996.22	996.25	-0.003	996.20	0.001
322.04	9.011	996.65	996.67	-0.003	996.63	0.001
322.04	10.012	997.08	997.10	-0.003	997.06	0.002
322.04	11.012	997.50	997.53	-0.004	997.49	0.001
322.04	12.011	997.93	997.96	-0.003	997.92	0.001
322.04	13.011	998.36	998.38	-0.003	998.34	0.001
322.04	14.011	998.79	998.81	-0.003	998.77	0.002
322.04	15.013	999.22	999.24	-0.002	999.20	0.002
322.04	16.011	999.64	999.66	-0.003	999.62	0.002
322.04	17.013	1000.06	1000.09	-0.003	1000.05	0.001
322.04	18.014	1000.48	1000.51	-0.004	1000.47	0.000
322.04	19.012	1000.91	1000.94	-0.003	1000.89	0.001
322.04	20.012	1001.33	1001.36	-0.003	1001.32	0.001





Tabla A 27 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 332.02 K.

$x_2=0.00040$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
332.02	1.007	988.38	988.31	0.006	988.29	0.009
332.02	2.001	988.82	988.75	0.007	988.72	0.009
332.02	3.002	989.26	989.18	0.008	989.15	0.010
332.02	4.001	989.69	989.62	0.007	989.59	0.009
332.02	5.002	990.13	990.05	0.008	990.03	0.010
332.02	6.001	990.59	990.48	0.011	990.45	0.013
332.02	7.000	991.01	990.91	0.010	990.89	0.012
332.02	8.001	991.45	991.35	0.010	991.32	0.012
332.02	9.000	991.89	991.77	0.011	991.75	0.014
332.02	10.001	992.31	992.20	0.010	992.18	0.013
332.02	11.002	992.74	992.63	0.010	992.61	0.013
332.02	12.002	993.17	993.06	0.010	993.04	0.013
332.02	13.001	993.59	993.49	0.009	993.47	0.012
332.02	14.000	994.01	993.92	0.009	993.90	0.011
332.02	15.001	994.44	994.35	0.009	994.33	0.011
332.02	16.001	994.85	994.78	0.007	994.75	0.009
332.02	17.001	995.27	995.21	0.006	995.18	0.008
332.02	18.002	995.69	995.64	0.005	995.62	0.007
332.02	19.001	996.10	996.06	0.003	996.04	0.005
332.02	20.001	996.51	996.49	0.001	996.47	0.004





Tabla A 28 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 342.84 K.

$x_2=0.00040$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %	ρ_{cal} (kg/m ³)	ε / %
342.84	1.005	982.33	982.36	-0.003	982.38	-0.006
342.84	2.000	982.77	982.79	-0.003	982.82	-0.005
342.84	2.999	983.21	983.23	-0.002	983.25	-0.005
342.84	4.001	983.64	983.67	-0.003	983.69	-0.006
342.84	5.002	984.08	984.10	-0.003	984.13	-0.005
342.84	6.000	984.51	984.54	-0.004	984.57	-0.006
342.84	7.000	984.95	984.97	-0.003	985.00	-0.005
342.84	8.000	985.38	985.41	-0.003	985.43	-0.006
342.84	9.001	985.82	985.84	-0.003	985.87	-0.005
342.84	10.001	986.24	986.28	-0.004	986.30	-0.007
342.84	10.999	986.67	986.71	-0.004	986.73	-0.007
342.84	12.000	987.10	987.14	-0.005	987.17	-0.007
342.84	13.001	987.53	987.58	-0.005	987.60	-0.008
342.84	14.001	987.96	988.01	-0.005	988.03	-0.008
342.84	15.004	988.39	988.44	-0.006	988.47	-0.008
342.84	16.002	988.81	988.87	-0.007	988.90	-0.009
342.84	17.003	989.23	989.30	-0.008	989.33	-0.010
342.84	18.003	989.65	989.73	-0.009	989.76	-0.011
342.84	19.002	990.07	990.16	-0.010	990.19	-0.012
342.84	20.000	990.49	990.59	-0.011	990.62	-0.013





Tabla A 29 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 352.72 K.

$x_2=0.00040$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m³)	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %
352.72	1.003	976.39	976.44	-0.006	976.48	-0.009
352.72	2.000	976.84	976.87	-0.004	976.91	-0.008
352.72	3.001	977.28	977.32	-0.005	977.36	-0.008
352.72	4.000	977.73	977.75	-0.003	977.79	-0.007
352.72	5.001	978.19	978.20	-0.001	978.24	-0.005
352.72	6.001	978.63	978.63	-0.001	978.67	-0.005
352.72	7.000	979.07	979.07	-0.001	979.11	-0.004
352.72	8.000	979.51	979.51	0.000	979.55	-0.004
352.72	9.003	979.96	979.95	0.000	979.99	-0.004
352.72	10.000	980.39	980.38	0.000	980.42	-0.004
352.72	11.004	980.82	980.83	-0.001	980.87	-0.005
352.72	12.006	981.27	981.26	0.001	981.30	-0.003
352.72	13.004	981.71	981.69	0.001	981.73	-0.003
352.72	14.004	982.12	982.14	-0.002	982.17	-0.006
352.72	15.002	982.56	982.57	-0.001	982.61	-0.005
352.72	16.001	983.01	983.00	0.001	983.03	-0.003
352.72	17.001	983.42	983.43	-0.002	983.47	-0.005
352.72	18.001	983.84	983.87	-0.004	983.91	-0.007
352.72	19.003	984.27	984.30	-0.004	984.34	-0.008
352.72	20.000	984.70	984.73	-0.003	984.77	-0.007





Tabla A 30 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00040$ y 362.68 K.

$x_2=0.00040$			ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
T (K)	P(MPa)	ρ_{exp} (kg/m³)	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %	ρ_{cal} (kg/m³)	ϵ / %
362.68	0.950	970.02	970.05	-0.004	970.02	-0.001
362.68	1.942	970.49	970.48	0.000	970.46	0.003
362.68	2.942	970.94	970.93	0.001	970.90	0.004
362.68	3.942	971.38	971.37	0.000	971.34	0.003
362.68	4.943	971.84	971.81	0.002	971.79	0.005
362.68	5.946	972.29	972.26	0.003	972.23	0.006
362.68	6.946	972.74	972.70	0.004	972.67	0.006
362.68	7.947	973.18	973.14	0.003	973.11	0.006
362.68	8.949	973.62	973.58	0.003	973.56	0.006
362.68	9.954	974.05	974.03	0.002	974.00	0.005
362.68	10.955	974.49	974.47	0.002	974.44	0.005
362.68	11.954	974.92	974.91	0.000	974.89	0.003
362.68	12.956	975.39	975.35	0.004	975.32	0.007
362.68	13.956	975.83	975.79	0.004	975.76	0.007
362.68	14.958	976.26	976.23	0.002	976.20	0.005
362.68	15.960	976.70	976.66	0.003	976.64	0.006
362.68	16.959	977.13	977.11	0.002	977.08	0.005
362.68	17.964	977.57	977.54	0.003	977.51	0.006
362.68	18.961	978.00	977.98	0.001	977.95	0.004
362.68	19.963	978.44	978.42	0.002	978.39	0.005





Tabla A 31 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00008$, $x_3=0.08841$ y 312.05, 321.97, 331.94, 342.72 K.

$x_2=0.00008, x_3=0.08841$					
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)
312.05	9.003	508.740	321.97	16.983	780.780
312.05	10.004	679.700	321.97	17.983	802.230
312.05	11.002	773.140	321.97	18.979	826.790
312.05	12.003	814.900	321.97	19.983	840.400
312.05	13.002	840.050	331.94	10.000	298.300
312.05	14.003	863.200	331.94	11.001	368.270
312.05	15.000	879.560	331.94	12.000	446.570
312.05	16.001	892.110	331.94	13.000	517.360
312.05	17.003	903.410	331.94	14.000	575.350
312.06	18.000	913.810	331.94	15.001	616.780
312.05	19.001	924.040	331.94	15.999	648.890
312.05	20.002	933.500	331.94	17.000	675.970
321.97	8.999	292.050	331.94	18.000	699.990
321.97	9.991	391.880	331.94	18.999	721.860
321.97	10.995	513.760	331.94	20.002	742.030
321.97	11.991	595.480	342.72	11.000	307.870
321.97	12.991	644.860	342.72	12.000	355.260
321.97	13.990	679.710	342.72	13.000	418.230
321.97	15.043	717.290	342.72	13.999	473.130
321.97	15.984	757.130	342.72	15.000	521.510





Tabla A 32 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00008$, $x_3=0.08841$ y 342.72, 352.65, 362.50 K.

$x_2=0.00008, x_3=0.08841$					
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)
342.72	15.999	562.260	362.50	15.960	413.690
342.72	17.000	596.100	362.50	16.960	448.410
342.72	17.999	625.150	362.50	17.959	480.850
342.72	19.000	649.560	362.50	18.960	510.450
342.72	19.999	670.480	362.50	19.962	537.210
352.65	11.017	264.550			
352.65	12.002	300.700			
352.65	13.002	343.230			
352.65	13.999	387.160			
352.65	14.999	430.770			
352.65	16.000	471.760			
352.65	17.000	508.780			
352.65	17.999	541.540			
352.65	19.000	570.270			
352.65	20.001	595.420			
362.50	10.951	236.450			
362.50	11.956	270.820			
362.50	12.956	304.780			
362.50	13.959	340.020			
362.50	14.956	376.080			





Tabla A 33 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00024$, $x_3=0.07843$ y 312.10, 322.05, 331.98, 342.87 K.

$x_2=0.00024, x_3=0.07843$					
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)
312.10	9.002	518.51	322.05	17.011	796.16
312.10	10.005	717.71	322.05	18.011	822.85
312.10	11.021	838.28	322.05	19.012	845.7
312.10	12.007	888.07	322.05	20.011	862.88
312.10	13.012	917.65	331.98	10.001	302.43
312.10	14.001	936.66	331.98	10.999	371.94
312.10	14.988	948.1	331.98	12.000	449.29
312.10	16.002	955.51	331.98	13.002	519.56
312.10	16.984	960.71	331.98	14.000	575.53
312.10	18.011	964.61	331.98	15.000	621.18
312.10	19.000	967.74	331.98	16.000	659.07
312.10	20.000	970.23	331.98	17.001	692.99
322.05	9.025	294.95	331.98	18.000	722.38
322.05	10.012	397.89	331.98	19.001	749.1
322.05	11.012	516.48	331.98	20.000	768.68
322.05	12.014	598.2	342.87	11.004	311.72
322.05	13.012	651.42	342.87	12.000	361.09
322.05	14.01	694.71	342.87	13.000	420.61
322.05	15.012	732.55	342.87	14.002	474.87
322.05	16.013	766.14	342.87	15.006	522.08





Tabla A 34 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00024$, $x_3=0.07843$ y 342.87, 352.76, 362.73K.

$x_2=0.00024, x_3=0.07843$					
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)
342.87	15.993	562.71	362.73	15.961	413.73
342.87	17.000	596.52	362.73	16.96	450.82
342.87	18.000	625.2	362.73	17.961	482.23
342.87	18.999	650.24	362.73	18.961	511.04
342.87	20.001	672.67	362.73	19.964	537.32
352.76	11.001	277.91			
352.76	12.002	317.37			
352.76	13.001	359.01			
352.76	14.003	401.73			
352.76	15.000	443.45			
352.76	16.001	482.97			
352.76	17.001	518.78			
352.76	18.002	550.54			
352.76	19.001	578.58			
352.76	20.000	604.37			
362.73	10.951	238.67			
362.73	11.954	270.86			
362.73	12.955	304.95			
362.73	13.955	341.06			
362.73	14.958	377.57			





Tabla A 35 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00039$, $x_3=0.08385$ y 312.07, 322.03, 332.00, 342.80 K.

$x_2=0.00039, x_3=0.08385$					
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)
312.07	9.002	536.57	322.03	17.011	856.13
312.07	10.003	867.76	322.03	18.012	878.59
312.07	11.006	939.69	322.03	19.013	893.70
312.07	12.000	965.62	322.03	20.015	904.08
312.07	13.002	976.13	332.00	10.000	306.55
312.07	14.001	982.00	332.00	11.002	375.61
312.07	15.001	985.97	332.00	12.002	452.00
312.07	16.000	989.26	332.00	13.003	521.74
312.07	17.003	991.82	332.00	14.001	575.71
312.07	18.001	994.08	332.00	15.005	625.58
312.07	19.000	995.96	332.00	15.999	669.25
312.07	20.002	997.58	332.00	17.004	710.02
322.03	9.016	296.85	332.00	18.000	744.8
322.03	10.012	399.59	332.00	19.003	776.38
322.03	11.012	519.87	332.00	20.000	795.35
322.03	12.012	617.36	342.80	11.001	313.29
322.03	13.011	690.92	342.80	12.000	364.66
322.03	14.012	745.02	342.80	13.004	432.35
322.03	15.011	792.13	342.80	14.003	489.06
322.03	16.011	827.41	342.80	15.001	522.78





Tabla A 36 Densidades del sistema agua (1) + ácido carmínico (2) + CO₂ (3) a $x_2=0.00039$, $x_3=0.08385$ y 342.80, 351.83, 362.63 K.

$x_2=0.00039, x_3=0.08385$					
T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)	T (K)	P(Mpa)	ρ_{exp} (kg/m ³)
342.80	16.001	563.27	362.63	15.969	416.84
342.80	17.000	597.06	362.63	16.959	452.01
342.80	18.001	625.37	362.63	17.967	487.97
342.80	19.000	651.05	362.63	18.961	522.79
342.80	20.001	674.99	362.63	19.963	556.41
351.83	11.021	281.27			
351.83	12.02	322.08			
351.83	13.021	365.51			
351.83	14.021	409.92			
351.83	15.022	453.48			
351.83	16.022	494.02			
351.83	16.998	529.57			
351.83	18.024	562.47			
351.83	19.023	591.00			
351.83	20.021	617.24			
362.63	10.951	239.22			
362.63	11.955	271.3			
362.63	12.959	305.51			
362.63	13.961	341.30			
362.63	14.963	380.40			





Tabla A 37 Unidades de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros.

ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
parámetro	unidades	parámetro	unidades
d ₁	MPa·kg ⁻¹ ·m ³	d ₁	MPa·m ³ ·kg ⁻¹
d ₂	kg ⁻¹ ·m ³	d ₂	m ³ ·kg ⁻¹
d ₃	MPa	d ₃	MPa
d ₄	K·MPa	d ₄	MPa·K ⁻¹
d ₅	MPa·K ^{1/3}	d ₅	MPa·K ^{-1/2}
		d ₆	

Tabla A 38 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00009$.

ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
parámetro	valor	parámetro	valor
d ₁	1.03554	d ₁	-9.25886
d ₂	0.00056	d ₂	-0.00497
d ₃	-2134.01600	d ₃	128.08610
d ₄	434420.40000	d ₄	-37.37163
d ₅	-30892.97000	d ₅	-1187.98500
		d ₆	-8.92788





Tabla A 39 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00017$.

ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
parámetro	valor	parámetro	valor
d ₁	0.96350	d ₁	-10.18667
d ₂	0.00059	d ₂	-0.00621
d ₃	-1973.92400	d ₃	56.41931
d ₄	402188.30000	d ₄	-40.91602
d ₅	-28627.17000	d ₅	-1299.22400
		d ₆	-10.55731

Tabla A 40 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua (1) + ácido carmínico (2) a $x_2=0.00025$.

ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
parámetro	valor	parámetro	valor
d ₁	0.60570	d ₁	-8.65866
d ₂	0.00075	d ₂	-0.00497
d ₃	790.13660	d ₃	-72.30299
d ₄	-88889.05000	d ₄	-34.44688
d ₅	3195.74500	d ₅	-1092.17800
		d ₆	-8.67322





Tabla A 41 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua(1) + ácido carmínico(2) a $x_2=0.00035$.

ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
parámetro	valor	parámetro	valor
d ₁	0.80560	d ₁	-18.42670
d ₂	0.00064	d ₂	-0.01007
d ₃	-656.06516	d ₃	35.71824
d ₄	169121.13681	d ₄	-73.98881
d ₅	-13573.93455	d ₅	-2348.65574
		d ₆	-17.96024

Tabla A 42 Valores de las constantes de las ecuaciones de 5 y 6 parámetros para el sistema agua(1) + ácido carmínico(2) a $x_2=0.00040$.

ec. 5 parámetros		ec. 6 parámetros	
parámetro	valor	parámetro	valor
d ₁	1.03128	d ₁	-28.43430
d ₂	0.00056	d ₂	-0.01529
d ₃	-2123.26100	d ₃	144.20380
d ₄	432543.20000	d ₄	-114.49260
d ₅	-30777.98000	d ₅	-3635.66600
		d ₆	-27.48075





ANEXO 2. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES (53) (54)

INCERTIDUMBRE EN TEMPERATURA Y PRESIÓN

Se considera la muestra con mayor desviación en cada uno de los cálculos. Las incertidumbres a calcular son:

Incertidumbre por calibración con distribución normal ($u(x_i)_{calib}$).

Ésta es una incertidumbre medida previamente como resultado de varias mediciones y proporcionada por el distribuidor, es asociado a una distribución normal de frecuencias (55).

Incertidumbre por repetitividad con distribución normal.

$$u(x_i)_{repet} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - q)^2}{n-1}} \quad \text{A.2-1}$$

Incertidumbre por resolución con distribución rectangular.

$$u(x_i)_{resol} = \frac{x_{i+} - x_{i-}}{2\sqrt{3}} \quad \text{A.2-2}$$

Incertidumbre combinada.

$$u(x_i) = \sqrt{cu^2(x_i)_{calib} + cu^2(x_i)_{resol} + cu^2(x_i)_{repet}} \quad \text{A.2-3}$$

$$c = \frac{df}{dx}$$

Incertidumbre expandida.

$$U(x_i) = 2u(x_i) \quad \text{A.2-4}$$

En la tabla A 43 se reportan las incertidumbres en presión, temperatura y masa para este trabajo





Tabla A 43 Incertidumbres en temperatura, presión y masa.

Equipo	$(u)_{calib}$	$(u)_{repet}$	$(u)_{resol}$	(u)	$(U) (+95\%)$
Chub e4 (1) (K)	0.009	0.001	0.0005	0.009	0.018
Chub e4 (2) (K)	0.010	0.001	0.0005	0.010	0.02
F250 A (K)	0.015	0.001	0.0005	0.015	0.03
F250 B (K)	0.010	0.001	0.0005	0.010	0.02
Presión en solubilidades (MPa)	0.005	0.013	0.05	0.051	0.102
Presión en PvT (MPa)	0.005	0.011	0.05	0.051	0.102
Balanza comparadora (g)		0.00047	0.00028	0.00055	0.00111

INCERTIDUMBRE DEL DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE ^{(8) (53) (54)}

A continuación Se presentan los cálculos para determinar la incertidumbre de la densidad de un fluido, sólo son validos para la técnica experimental del densímetro de tubo vibrante; el cual está calibrado siguiendo el método clásico, con dos fluidos de referencia agua y nitrógeno. La densidad se calcula con la ecuación A.2-5.

$$\rho_f = \rho_{H_2O} + \frac{(\tau_f^2 - \tau_{H_2O}^2)(\rho_{H_2O} - \rho_{N_2})}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2} \quad A.2-5$$

Distribución normal.

Está se presenta cuando existe una gran cantidad de datos de la fuente de incertidumbre y la experimentación se ha repetido en varias ocasiones. Este tipo de distribución se aproxima mucho una distribución gaussiana, también llamada normal. Sin embargo, también se le puede asignar una distribución normal a esta fuente si se cuenta con su certificado de calibración, teniendo la ecuación A.2-6 para calcular su incertidumbre.

$$u_c(y_i) = \frac{U(y_i)}{k} \quad A.2-6$$

donde

$U(y_i)$ es la incertidumbre expandida.

$u_c(y_i)$ es la incertidumbre combinada.

k es el factor de cobertura.





Distribución rectangular.

En una distribución rectangular cada valor en un intervalo dado tiene la misma probabilidad, o sea la función de densidad de probabilidad es constante en este intervalo. Ejemplos típicos son la resolución de un instrumento digital, el cálculo de su incertidumbre esta dado por la ecuación A.2-7:

$$u(y_i) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} = \frac{a_+ - a_-}{2\sqrt{3}} \quad \text{A.2-7}$$

donde:

$a_+ - a_-$ es la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo obtenido de la variable durante la experimentación.

Distribución triangular.

Esta distribución tiene 3 parámetros, a (límite inferior de la variable), b (el modo) y c (límite superior de la variable). Esta distribución es útil cuando se cuenta con muy pocos datos y estos no son muy confiables, por lo que su expresión matemática es:

$$u(y_i) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{24}} = \frac{a_+ - a_-}{2\sqrt{6}} \quad \text{A.2-8}$$

A continuación se muestra el análisis de las contribuciones de incertidumbre por las fuentes de cada variable de entrada:

Contribuciones a la densidad.

Densidad del agua $u_c(\rho_{H_2O})$.

Para la densidad del agua, que es el fluido de referencia usado para la calibración del densímetro, se tiene una distribución rectangular, debido a que su cálculo se realiza utilizando la ecuación de estado para el agua, en la cual Wagner y Pruss ⁽⁴⁶⁾ reportan una incertidumbre en densidad de $\pm 0.003\%$ para el intervalo en que se lleva a cabo la experimentación y convirtiendo el 0.003% a densidad se tiene que es $3 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$u(y_i) = \frac{a_+ - a_-}{2\sqrt{3}}$$





$$u(y_i) = \frac{3 \cdot 10^{-5} - (-3 \cdot 10^{-5})}{2\sqrt{3}} = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{2\sqrt{3}} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Por lo tanto

$$u(\rho_{H_2O}) = 1.73 \cdot 10^{-5} \rho_{H_2O} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Una vez calculada la contribución a la incertidumbre de la densidad del agua, es necesario, calcular la incertidumbre combinada de la densidad del agua $u_c(\rho_f)$, esto se determina aplicando la ecuación de incertidumbre combinada.

$$u_c^2(\rho_{H_2O}) = u(\rho_{H_2O})^2 \cdot \sigma_{\rho_{H_2O}}^2 \quad \text{A.2-9}$$

donde $\sigma_{\rho_{H_2O}}$ es el factor de sensibilidad para la densidad del agua. Este factor está dado por la derivada parcial del modelo matemático con respecto a la variable de incertidumbre, que en este caso es la densidad del agua. Lo que nos indica el factor de sensibilidad, es como afecta esta variable a la densidad del fluido y con esto se puede saber que variable contribuye en mayor magnitud a la incertidumbre. Derivando parcialmente la ecuación A.2-5 con respecto a la densidad del agua se obtiene lo siguiente.

$$\sigma_{\rho_{H_2O}} = \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \rho_{H_2O}} \right) = \left(1 + \frac{\tau_f^2 - \tau_{H_2O}^2}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2} \right) \quad \text{A.2-10}$$

En la ecuación A.2-10 todas las variables de entrada son conocidas. Los valores de los periodos de vibración para cada variable fueron tomados de la experimentación que mostró mayor diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo del periodo, también se realizó el cálculo individual por cada valor tomado y después con valores promedio de todos los datos para un solo punto de presión. Los resultados mostraron que tomando el valor promedio en el cálculo del coeficiente de sensibilidad, en muchos de los casos este valor era el más grande, por lo que todos los cálculos se realizaron con los valores promedio de las variables. A continuación se muestra un ejemplo:





Tabla A 44 Periodos de vibración de los fluidos de calibración y del fluido de estudio.

T(K)	P(MPa)	τ_{H_2O} (ms)	τ_{N_2} (ms)	τ_f (ms)	ρ_{N_2} (kg/m ³)	ρ_{H_2O} (kg/m ³)
313.14	5.999	4.0984288	3.9034507	4.0608257	64.397	994.793
313.14	5.999	4.0984288	3.9034507	4.0608250	64.397	994.793
313.14	5.999	4.0984288	3.9034507	4.0608258	64.397	994.793
313.14	5.999	4.0984288	3.9034507	4.0608259	64.397	994.793
313.14	5.999	4.0984288	3.9034507	4.0608249	64.397	994.793

Los valores mostrados en la tabla A 44, son los valores promedio y son los que se utilizan en la ecuación A.2-10 obteniendo lo siguiente.

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \rho_{H_2O}} \right) = \left(1 + \frac{4.0608258^2 - 4.0984288^2}{4.0984288^2 - 3.9034507^2} \right) = 0.8033$$

La incertidumbre combinada para la densidad del agua está dada por la ecuación A.2-9, introduciendo los valores en la ecuación se obtiene:

$$\sqrt{\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \rho_{H_2O}} \right)^2} \cdot u^2_c(\rho_{H_2O}) = 1.38970^{-5} \cdot \rho_{H_2O} (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

Densidad de nitrógeno $u_c(\rho_{N_2})$.

En el caso del nitrógeno, el otro fluido de referencia usado en la calibración del densímetro, presenta una distribución rectangular debido a que el cálculo de densidad utiliza la ecuación de estado para el nitrógeno, en la cual Span *et al.* ⁽⁴⁷⁾ reportan una incertidumbre en densidad de $\pm 0.02\%$ en el intervalo en que se lleva a cabo la experimentación. El procedimiento para el cálculo de la incertidumbre y la incertidumbre combinada es el mismo que se realizó para el agua por tal motivo no se describe nuevamente y sólo se muestran los valores de las incertidumbres y el coeficiente de sensibilidad.

$$u(\rho_{N_2}) = 1.1547 \cdot 10^{-4} \rho_{N_2}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \rho_{N_2}} \right) = 0.1966$$





$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \rho_{N_2}}\right)^2 \cdot u_c^2(\rho_{N_2}) = 2.27 \cdot 10^{-5} \cdot \rho_{N_2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Periodo de vibración del fluido experimental $u_c(\tau_{\text{fluido}})$.

El periodo de vibración tiene tres fuentes de incertidumbre: la resolución del instrumento que mide el periodo de vibración (contador universal), la calibración del instrumento y la repetibilidad del periodo de vibración. Es importante hacer mención que las dos primeras fuentes de incertidumbre (resolución y calibración), es la misma para los tres periodos de vibración (agua, nitrógeno y fluido experimental), debido a que se utiliza el mismo equipo de medición para los tres. Esto mismo ocurre para la incertidumbre en las densidades de los fluidos de referencia. El cálculo de la resolución se realizó empleando el último dígito que permite leer el instrumento el cual es $1 \cdot 10^{-3}$ ms.

Distribución rectangular.

$$u(y_i) = \frac{a_+ - a_-}{2\sqrt{3}}$$

donde $a_+ - a_- = 1 \cdot 10^{-3}$ ms. Después $u(\tau) = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2\sqrt{3}} = 2.89 \cdot 10^{-4}$ ms

Calibración

Esta viene con el certificado de calibración del instrumento, no es posible conocer el valor para este punto en la incertidumbre, el cual tiene un valor de $1 \cdot 10^{-5}$ kg/m³

Repetibilidad

La repetibilidad de los datos está dada por los valores tomados durante la experimentación del periodo del fluido, con estos valores se calcula la incertidumbre del periodo según la ecuación A.2-11.

$$q' = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n q_j \tag{A.2-11}$$





$$u(\tau) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (q_j - q')^2} \quad \text{A.2-12}$$

En la ecuación A.2-11 q' es el promedio de los valores del periodo de vibración del fluido y q es el valor puntual del periodo de vibración. Para el valor de la incertidumbre del periodo de vibración, se debe tomar el máximo valor para la mezcla del fluido e igualmente para el periodo del agua y del nitrógeno.

$$u(\tau_f) = 3.0496 * 10^{-3} \text{ms}$$

$$u(\tau_{N_2}) = 6.6958 * 10^{-3} \text{ms}$$

$$u(\tau_{H_2O}) = 6.76384 * 10^{-3} \text{ms}$$

Después de tener las tres contribuciones de las incertidumbres, éstas se suman para tener la incertidumbre total del periodo de vibración a partir de la ecuación A.2-13

$$u(\tau_i) = \sqrt{u^2(\tau_i)_{resol} + u^2(\tau_i)_{repet} + u^2(\tau_i)_{calib}} \quad \text{A.2-13}$$

$$u(\tau_{H_2O}) = 6.77 * 10^{-3}$$

$$u(\tau_{N_2}) = 6.70 * 10^{-3}$$

$$u(\tau_f) = 3.06 * 10^{-3}$$

Para el cálculo de la incertidumbre combinada se realiza el mismo procedimiento que se empleó en el cálculo de la densidad del agua. Así se deben calcular los coeficientes de sensibilidad de los periodos de vibración.

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_f} \right) = 2\tau_f \left(\frac{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2} \right) = 13.2453 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ms}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{N_2}} \right) = \frac{2\tau_{N_2} (\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}) (\tau_f^2 - \tau_{H_2O}^2)}{(\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2)^2} = 5.51 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ms}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{H_2O}} \right) = -2\tau_{H_2O} \left(\frac{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2} \right) \left(\frac{\tau_f^2 - \tau_{H_2O}^2}{\tau_{H_2O}^2 - \tau_{N_2}^2} + 1 \right) = 8.4322 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ms}^{-1}$$





La incertidumbre combinada para cada periodo de vibración está dada por la ecuación A.2-14:

$$u^2_c(\tau_i) = u^2(\tau_i) \cdot \sigma^2_{\tau_i} \quad \text{A.2-14}$$

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_f}\right)^2 \cdot u^2_c(\tau_f) = 0.0014$$

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{N_2}}\right)^2 \cdot u^2_c(\tau_{N_2}) = 0.0006$$

$$\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{H_2O}}\right)^2 \cdot u^2_c(\tau_{H_2O}) = 0.0026$$

Como se puede observar, la variable que tiene más influencia en la incertidumbre de la densidad del fluido, es su propio periodo de vibración, por lo que durante la experimentación se debe tener mucho cuidado en la toma de estos valores de periodo.

Una vez que se calcularon todas las fuentes de incertidumbre que afectan a las variables, se calcula la incertidumbre combinada de la densidad del fluido. El cálculo de la incertidumbre combinada de la densidad del fluido de estudio $u_c(\rho_f)$ está dado por la suma de todas las contribuciones de incertidumbres de las variables de entrada, la cual se calcula mediante la ecuación A.2-15.

$$u_c(\rho_f) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{H_2O}}\right)^2 u^2(\tau_{H_2O}) + \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{N_2}}\right)^2 u^2(\tau_{N_2}) + \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_f}\right)^2 u^2(\tau_f) + \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{H_2O}}\right)^2 u^2(\tau_{H_2O}) + \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial \tau_{N_2}}\right)^2 u^2(\tau_{N_2})} \quad \text{A.2-15}$$

$$u_c(\rho_f) = 0.1489 \text{ kg/m}^3$$

Este es el valor de la incertidumbre combinada de la densidad del fluido. Sin embargo existe una incertidumbre expandida $U(\rho_f)$, la cual tiene como objetivo asegurar





que los valores obtenidos durante la experimentación sean confiables, expandiendo el intervalo de la incertidumbre. Los valores que puede tomar el factor de cobertura son mostrados en la tabla A 45.

Tabla A 45 Valores del factor de cobertura para determinar la incertidumbre expandida.

k (factor de cobertura)	Nivel de confianza
1	68.27%
2	95.45%
3	99.73%

Para este caso el valor del factor de cobertura asignado es 2, por lo que la incertidumbre expandida queda como:

$$U(\rho_f) = u(\rho_f) * K \quad \text{A.2-16}$$

$$U(\rho_f) = 0.2978 \text{ kg/m}^3$$

Este valor de incertidumbre en la densidad, lo aportan los modelos utilizados para el cálculo de las densidades de los fluidos de calibración y el instrumento que mide el periodo de vibración y de los errores durante la experimentación.

Incertidumbre en masa

La incertidumbre de la balanza comparadora está dada por:

$$u_c(m) = \sqrt{(2.89 * 10^{-4})^2 + (4.74 * 10^{-4})^2} = 5.55 * 10^{-4} \text{ g}$$

Tomando en cuenta que el cálculo de masa de cada compuesto, se lleva a cabo utilizando la ecuación A.2-17, se aplica la propagación de errores para dicha ecuación de donde se obtiene la ecuación A.2-18.

$$m_2 = m_A - m_0 \quad \text{A.2-17}$$

$$u_c(m_2) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_2}{\partial m_A}\right)^2 u^2(m_A) + \left(\frac{\partial m_2}{\partial m_0}\right)^2 u^2(m_0)} \quad \text{A.2-18}$$





Si consideramos que m_A y m_0 tienen la misma incertidumbre la ecuación A.2-18 se reduce a:

$$u_c(m_2) = \sqrt{2u^2(m_A)} \quad \text{A.2-19}$$

$$u_c(m_2) = \sqrt{2 * (5.553 * 10^{-4})^2} = 7.85 * 10^{-4} \text{ g}$$

Afectando este valor por el valor del factor de cobertura de 2, la incertidumbre total en masa para este trabajo es de 0.00157 g.

Incertidumbre en composición

Determinando la incertidumbre combinada para la masa de un compuesto podemos calcular la incertidumbre combinada para los valores de fracción mol. El modelo matemático está dado por la ec. (11) donde se observa que la única fuente de incertidumbre es la de la masa de los compuestos.

$$X_{\text{compA}} = \frac{\frac{m_{\text{compA}}}{PM_{\text{compA}}}}{\frac{m_{\text{compA}}}{PM_{\text{compA}}} + \frac{m_{\text{compB}}}{PM_{\text{compB}}}} \quad \text{A.2-20}$$

Los valores de la tabla A 46 se utilizan para determinar los coeficientes de sensibilidad para una composición de $x_2=0.00009$

Tabla A 46 Datos de masa y peso molecular del ácido carmínico (2) y agua (1).

	Ácido carmínico	Agua
<i>M</i>	0.0189 g	8.0295 g
<i>PM</i>	492.40g/mol	18.02 g/mol

$$\frac{\partial X_2}{\partial m_2} = \frac{m_1 * PM_2 * PM_1}{(m_2 * PM_1 + m_1 * PM_2)^2} = 0.004557\text{g}$$





$$\frac{\partial X_2}{\partial m_1} = \frac{-m_2 * PM_2 * PM_1}{(m_1 * PM_2 + m_2 * PM_1)^2} = -1.1 * 10^{-5} \text{ g}$$

$$u_c(x_2) = \sqrt{\left(\frac{\partial X_2}{\partial m_2}\right)^2 * (u_c(m_2))^2 + \left(\frac{\partial X_2}{\partial m_1}\right)^2 * (u_c(m_1))^2}$$

$$u_c(x_2) = 4 * 10^{-6}$$

$$U(x_2) = 4 * 10^{-6} * 2 = 8 * 10^{-6}$$

Este valor de incertidumbre expandida es únicamente para el ácido carmínico.

INCERTIUMBRE EN COMPOSICIÓN DEL EQUIPO DE SOLUBILIDADES

La ecuación para el cálculo de solubilidad es la siguiente:

$$y_2 = A_{FF} * \left(\frac{C_s}{A_s}\right) * \left(\frac{V_{CL}}{V_{FP}}\right) * \left(\frac{Pm_{CO_2}}{\rho_{CO_2}}\right) \quad \text{A.2-21}$$

Haciendo uso de la ley de propagación de errores cálculo de incertidumbre general es la siguiente.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) \quad \text{A.2-22}$$

Obteniendo las derivadas de la fórmula del cálculo de solubilidad con las distintas variables de las que depende.

$$\frac{\partial y_2}{\partial A_{FF}} = \frac{V_{LC} Pm_{CO_2}}{A_s V_{FF} \rho_{CO_2}} C_s = 2.34931 \times 10^{-9}$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial \frac{C_s}{A_s}} = \frac{A_{FF} V_{LC} Pm_{CO_2}}{V_{FF} \rho_{CO_2}} = 28747.184$$

$$\frac{\partial y_2}{\partial \rho_{CO_2}} = -\frac{A_{FF} V_{LC} Pm_{CO_2}}{A_s V_{FF} \rho^2_{CO_2}} C_s = 1.49104 \times 10^{-6}$$

$$u_{A_{FF}}^2 = 15.9$$

$$u_{\frac{C_s}{A_s}}^2 = 5.744 \times 10^{-14}$$





$$u_{\rho_{CO_2}} = 0.0002493$$

La incertidumbre combinada en composición es:

$$u_{C_{y_2}} = 3.73925 \times 10^{-8}$$





ANEXO 3. SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

En este anexo se muestra la comunicación de tres de los equipos de medición por conexión RS232 con el software VEE 7.0 como ejemplo y uno por bluetooth. A pesar de que las instrucciones y las configuraciones RS232 son diferentes para otros equipos, el procedimiento para comunicarlos es muy similar y la información se obtiene de los manuales de comunicación serial que proporcionan los proveedores de los instrumentos.

INDICADOR DE PRESIÓN DPI 145

Para la conexión del equipo DPI 145 es necesario seguir los siguientes pasos:

Conectar por uno de los puertos R232 de la computadora y por la entrada R232 del equipo (DPI145) el cable serial. En la ilustración 1 se muestra la configuración del cableado para este equipo. La entrada al DPI145 es macho y a la PC es hembra.

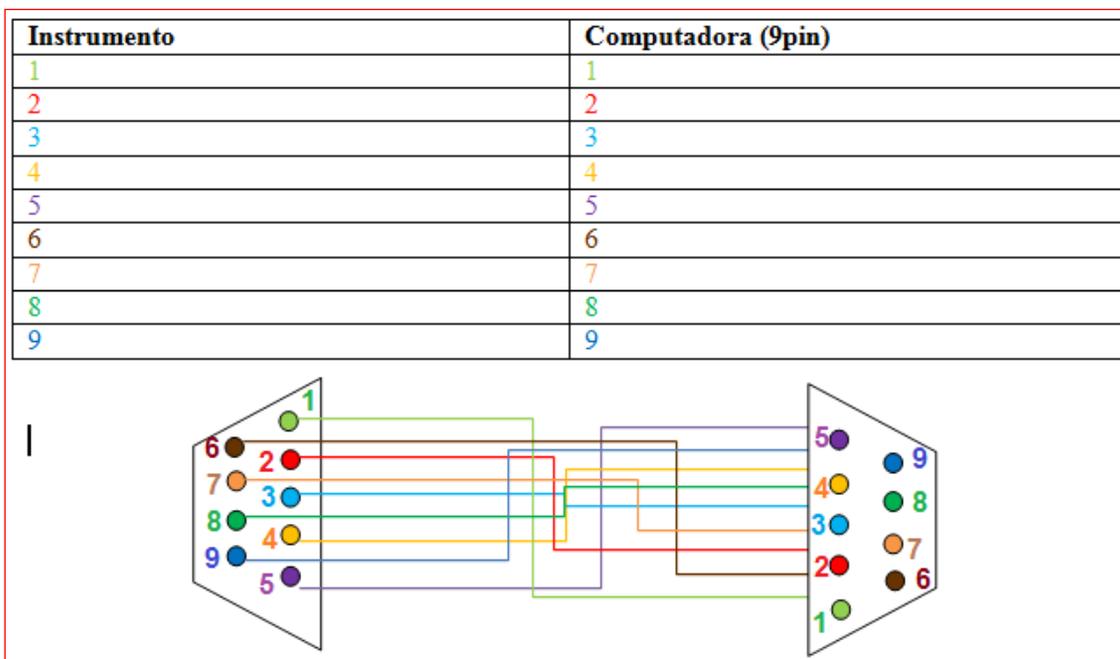


Ilustración 1 Configuración del cable R232 para DPI145.





Como ejemplo se muestra el puerto RS232 del DPI145 (ilustración 2) y posteriormente un ejemplo de conexión a la PC (ilustración3).



Ilustración 2 Parte posterior del DPI145.



Ilustración 3 Conexión por RS232 a la PC y al equipo de medición.

Para configuración el DPI145 por RS232, como se muestra la ilustración 4 de referencia, presionar **SET UP**, en la parte inferior de la pantalla del equipo aparecerá un menú con las opciones (**Units, Channel, Option, Barometer**), presione **SCROLL** para continuar con el menú y se mostrarán las opciones (**Output, Comms, Printer, External**). Presione la tecla **F2** para activar el menú **Comms**. Se ven las opciones **RS232** e **IEEE**, presione **F1** para seleccionar la opción **RS232**. Se puede ver un menú con las opciones de **F1 Baudrate, F2 Parity, F3 HandShake** y **F4 SCPI**.

Seleccionar **Baudrate F1** y configurar el equipo con un Baudrate de 9600, usar las teclas **F1** y **F2** para seleccionar. (**Previous** y **Next**); ya seleccionada la opción presionar **EXIT** para volver al menú anterior, presione **F2 Parity**; aparece un menú con 3 opciones **F1 Odd, F2 Even, F3 None**. Seleccionar **F3 None** y volver al menú anterior





automáticamente. Ahora seleccione **F3 Handshake**, y aparecerán 4 opciones: **F1 None**, **F2 Software**, **F3 Hardware**, **F4 Both**. Seleccionar la opción **F1 None** y vuelva al menú anterior automáticamente. Ahora presione **F4 SCPI** y aparecen las opciones **F1 On** y **F2 Off**; seleccionar **F1 On**. La opción se activa en pantalla. Ahora presionar **EXIT** 3 veces para volver a la pantalla principal.



Ilustración 4 Botones principales para la configuración de la conexión RS232 del DPI145.

La configuración de la PC puede hacer desde Hyper Terminal o desde el programa Agilent Connection Expert.

PROGRAMA DE CONEXIÓN POR HYPER TERMINAL DEL DPI145

En la barra de tareas del sistema, en el menú “Inicio” del sistema operativo Windows XP se selecciona “Todos los programas” > “Accesorios” > “Comunicaciones” > “Hyper Terminal”. Se abre la ventana (ilustración 5). Se le asigna un nombre a la conexión (DPI145) y dar click en aceptar.

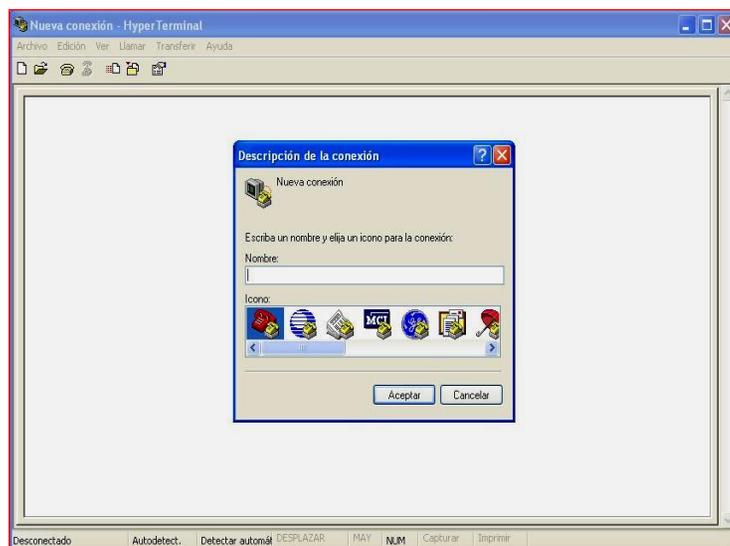


Ilustración 5 Asignación del nombre de la conexión.





Posteriormente asigne el puerto COM al que está conectado el cable, en nuestro caso es el COM 9 (ilustración 6).

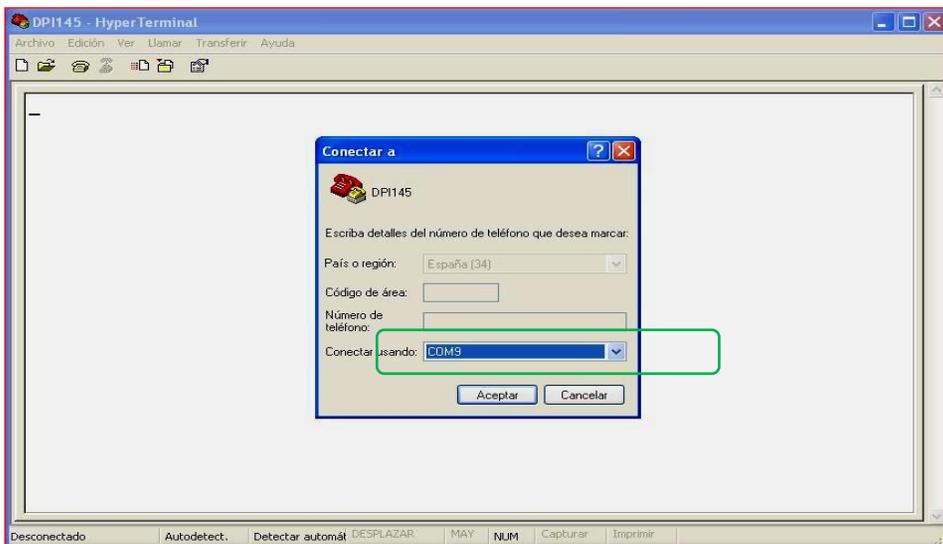


Ilustración 6 Asignación del COM.

Se muestra la ventana “Propiedades de COM 9” y se modifica con los parámetros “Bits por segundo: 9600”, “Bits de datos: 8”, “Paridad: Ninguno”, “Bits de parada: 1”, “Control de flujo: Xon/Xoff”. Haga click en Aceptar. (ilustración 7)

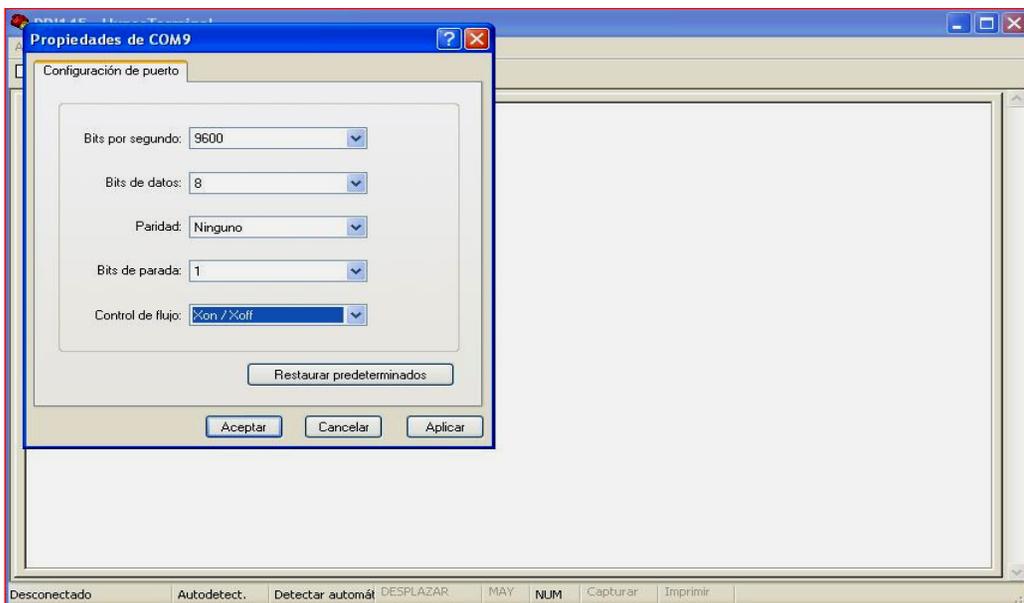


Ilustración 7 Configuración básica.





Una vez configurado nuestro equipo será reconocido por el sistema operativo pero se deben hacer algunos cambios para completar la comunicación. Para ello se selecciona el menú Llamar (1) > Desconectar (2). Posteriormente haga click en el menú Archivo > Propiedades (3). Aparece la ventana de la ilustración 8 y haga click en la pestaña Configuración.

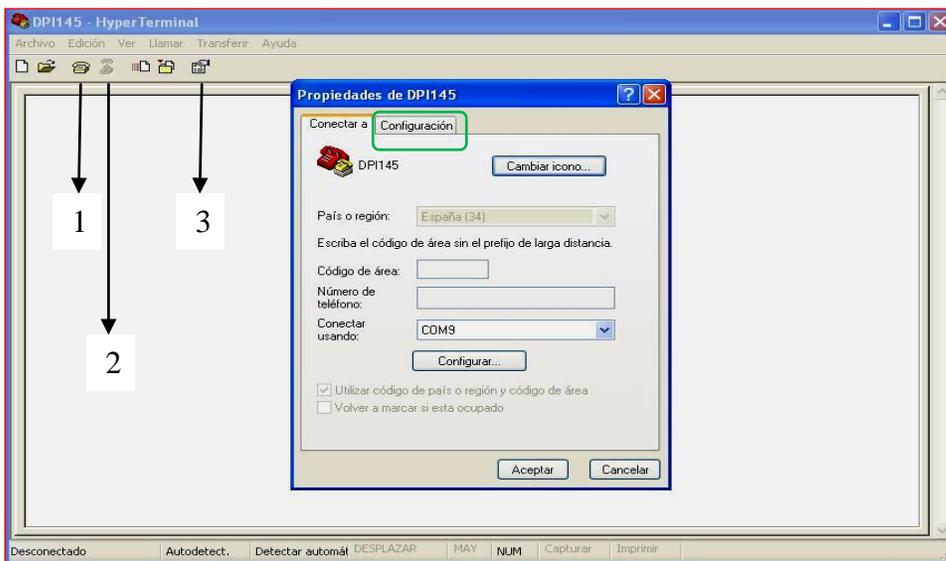


Ilustración 8 Configuración propiedades de DPI 145.

Ahora se cambian las opciones “Emulación: VT100” y se da click en la opción “Configuración ASCII” (ilustración 9).

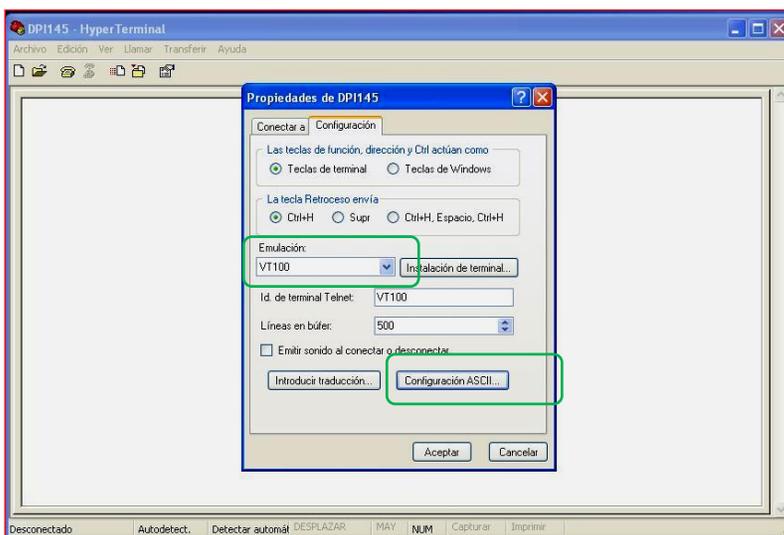


Ilustración 9 Propiedades específicas de emulación.





Revise que estén habilitadas las opciones: Enviar fin de línea con avances de línea, Eco de los caracteres escritos localmente. Agregar avance de línea al final de cada línea recibida, Interpretar caracteres recibidos como ASCII de 7 bits y ajustar líneas que sobrepasen el ancho vertical. Dar click en “aceptar” de la ventana “Configuración ASCII” y también hacer click en “aceptar” de la ventana “propiedades de DPI145” (ilustración 10).

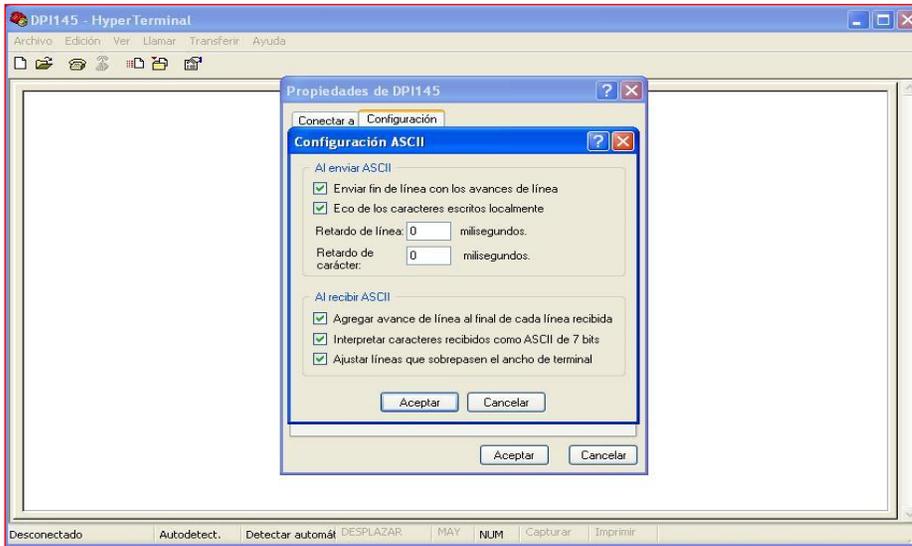


Ilustración 10 Configuración ASCII.

Ahora se debe escribir en la ventana DPI-145 Hyper Terminal los comandos que nos permitan verificar la conexión. Por ejemplo se puede escribir, *idn?, read:chan1? y read:chan2? (ilustración 11). Finalmente hacer click en el menú Llamar > Desconectar y cierre la ventana.

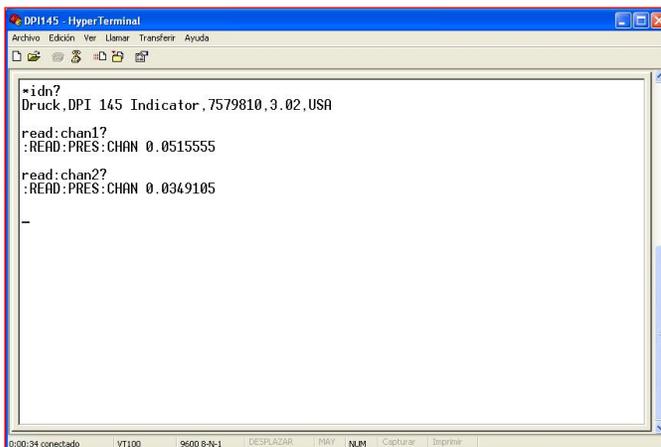


Ilustración 11 Comandos de conexión.





CONEXIÓN POR AGILENT CONNECTION EXPERT DEL DPI 145

Haga click en la barra de tareas “Inicio” > “Todos los programas” > “Agilent IO Libraries Suite” > “Agilent Connection Expert”. Cierre la ventana Welcome Screen. Y Seleccione Refresh All. Apareceran los puertos habilitados. Seleccione el COM en el que está conectado nuestro instrumento (en este caso COM 9) y dar click derecho sobre el COM 9 para seleccionar la opción Add Instrument (ilustración 12).

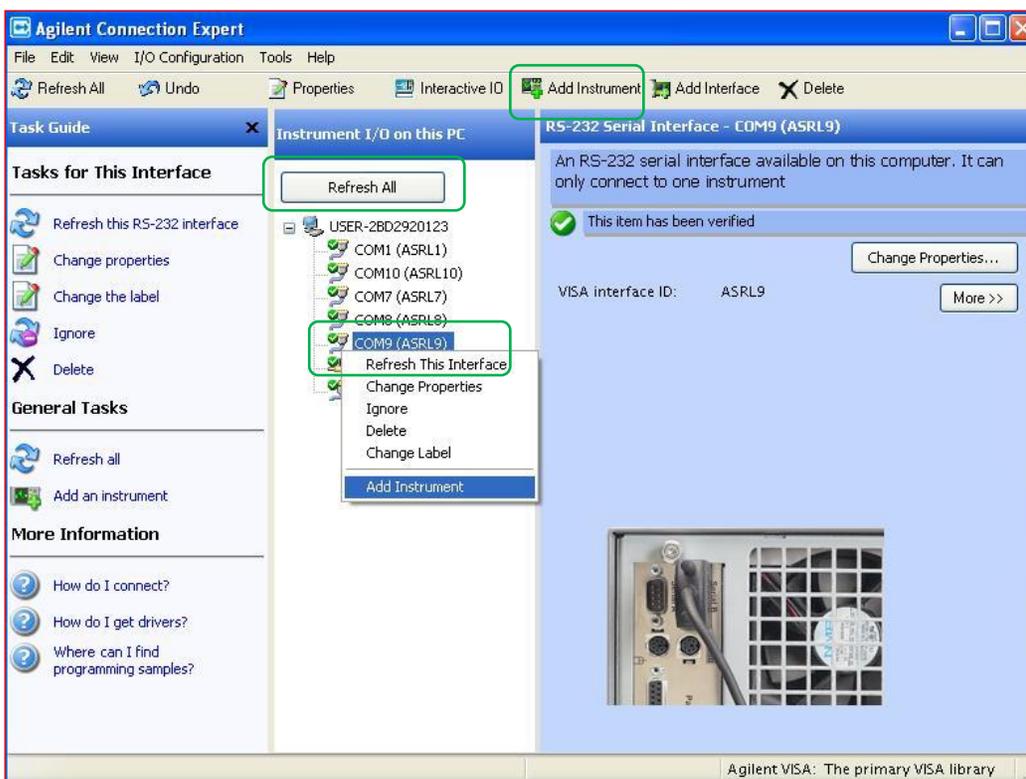


Ilustración 12 Habilitación de los puertos.

Posteriormente aparece la ventana RS-232 Serial Instrument – ASRL9::INSTR, Verificar que la opción “Auto Identify this instrument” esté seleccionada y hacer click en OK (ilustración 13).



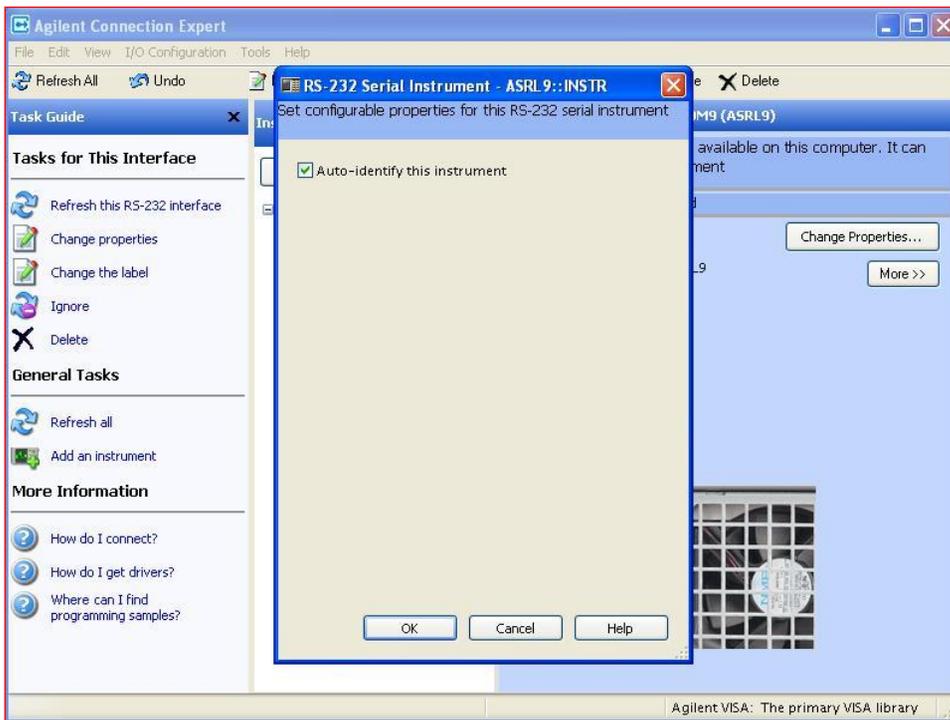


Ilustración 13 Identificación del instrumento.

El equipo aparece como conectado con un círculo verde (ilustración 14).

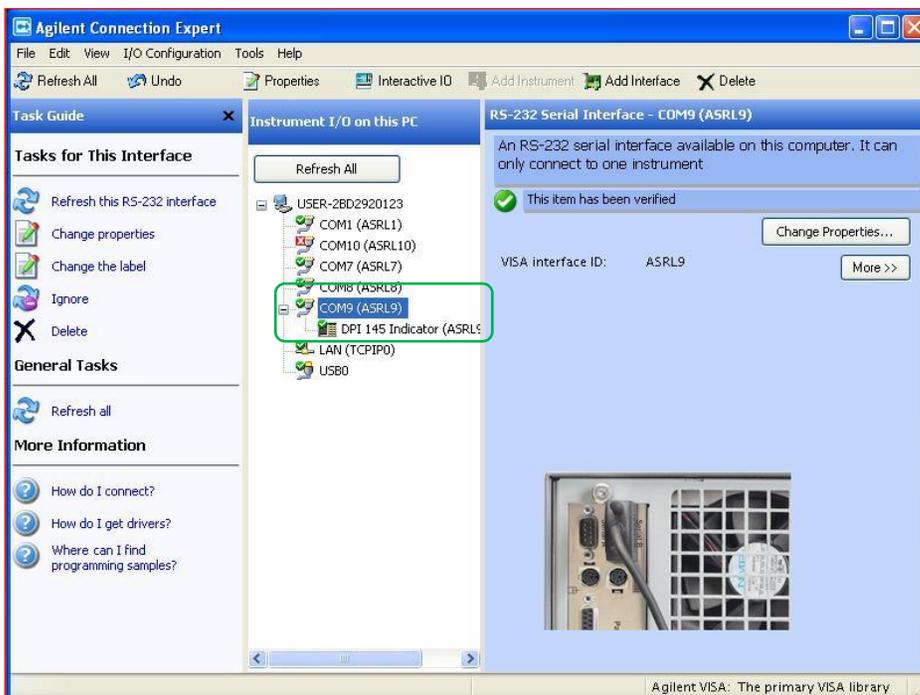


Ilustración 14 Equipo conectado.





Si el equipo no logra conectarse (cuadro con equis rojo) hay que cambiar las propiedades del puerto, para ello se selecciona el puerto al que está conectado el equipo (en este caso COM 9) haga click con el botón derecho sobre dicho puerto y seleccione la opción Change Properties (ilustración 15).

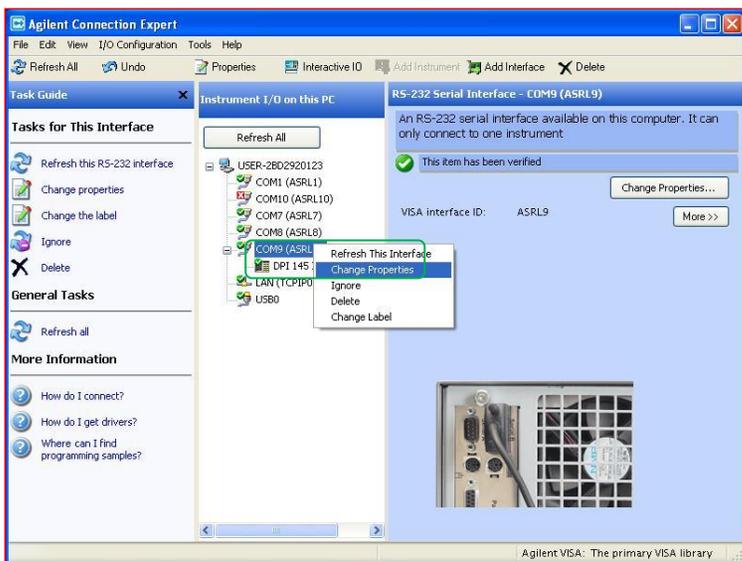


Ilustración 15 Cambio de propiedades.

Verificar que dicha conexión cuente con las opciones, VISA interfase ID: ASRL 9, SICL interfase ID: COM 9, Logical unit: 9, Baud rate: 9600, Data size: 8, Flow control: XON/XOFF, Stop bits: 1, Parity: NONE y SRQ line: R1, y seleccione OK (ilustración 16).

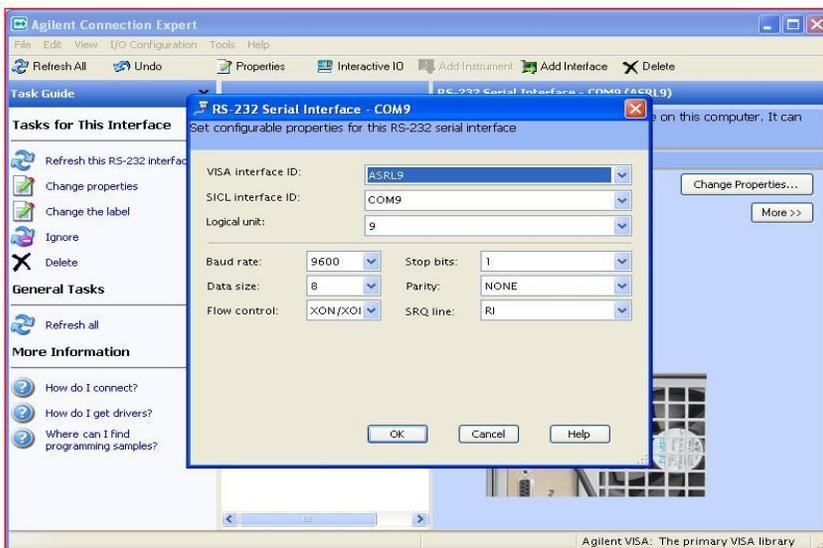


Ilustración 16 Propiedades del RS-232.





Ilustración 19 Conexión por RS232 a la PC y al equipo de medición.

Posteriormente se configura el aparato de medición para el puerto RS232. Para ello presione el botón **ENTER/MENU** y aparecen las opciones (**CHANNEL, PROBE, LOGGING Y SYSTEM**). Desplácese con los botones **UNIT** hacia la opción **SYSTEM** y seleccione con **ENTER/MENU**. Aparece un submenú en el cual se puede desplazar de igual forma con las teclas **UNIT** con las opciones (**COMM SETUP, DATE TIME, PASSWORD, CALIBRATION Y SYSTEM RESET**). Seleccione y presione **ENTER/MENU** sobre la opción **COMM SETUP**, posteriormente aparece la opción **PORT**: que puede ser modificada con las teclas **UNIT** a **SERIAL, IR, GPIB Y ERRORS**; modifique hasta que aparezca activa la opción **SERIAL** y presione **EXIT**. Nuevamente regrese al menú anterior y vuelva a presionar **ENTER/MENU** sobre la opción **COMM SETUP**. Ahora nos aparecen las Opciones **BAUD:, SER PER:, LF:, PRINT:, y ECHO:**, se puede mover entre dichas opciones con los botones **CONTRAST**, y cambiar los valores de cada opción con las teclas **UNIT**. La configuración apropiada para este aparato es **BAUD: 9600, SER PER: 1 SEC, LF: ON, PRINT: OFF, ECHO: OFF**. Una vez configurado el aparato presione **EXIT** varias veces hasta salir al menú principal. Ver ilustración 20 para ubicar los botones.

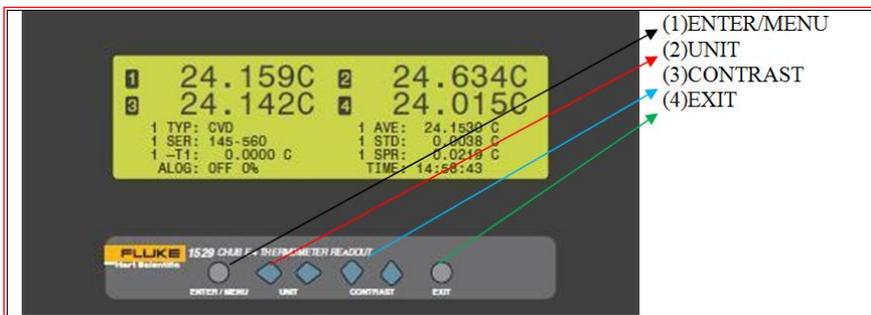


Ilustración 20 Ubicación de botones.





Se configura la PC para la conexión. Se puede hacer desde Hyper Terminal o desde el programa Agilent Connection Expert.

CONEXIÓN POR HYPER TERMINAL

Se selecciona en Windows XP en la barra de tareas Inicio > Todos los programas > Accesorios > Comunicaciones > Hyper Terminal. Aparece la ventana (ilustración 21)

Se le asigna un nombre a la conexión (CHUBE4) y de click en aceptar.

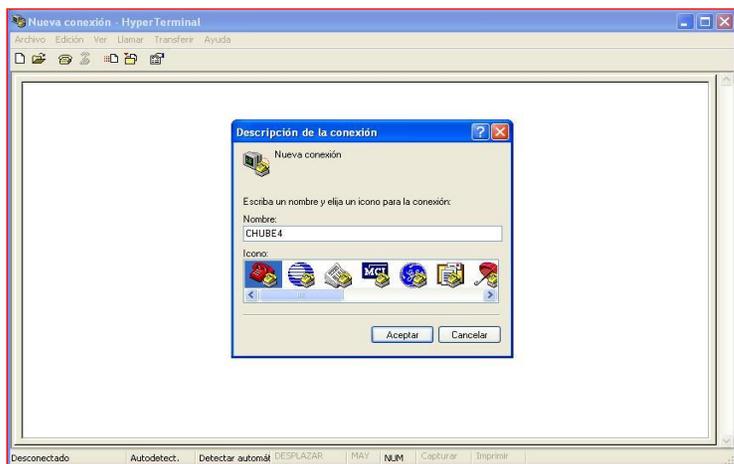


Ilustración 21 Asignación del nombre CHUBE4.

Asigne el puerto COM al que está conectado el cable, en este caso es el COM 8 (ilustración 22).

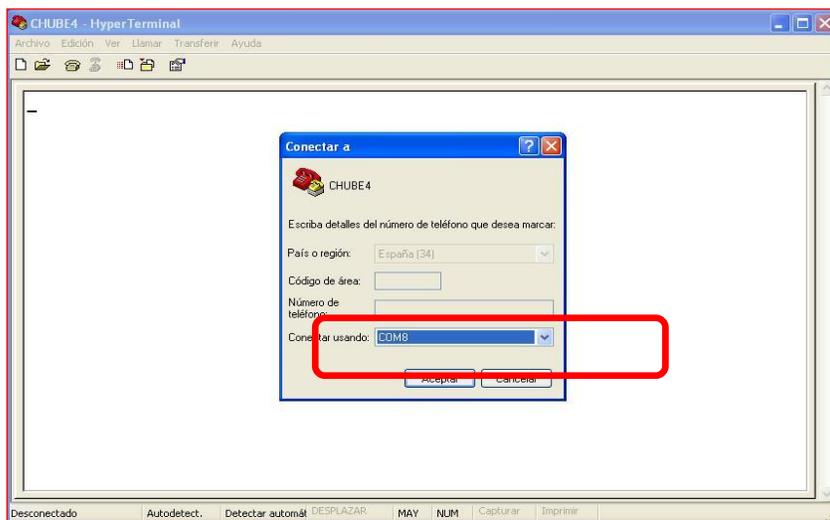


Ilustración 22 Asignación puerto COM8.





Aparece posteriormente la opción la ventana Propiedades de COM 8 y modifica con los parámetros Bits por segundo: 9600, Bits de datos: 8, Paridad: Ninguno, Bits de parada: 1, Control de flujo: Xon/Xoff. Y haga click en Aceptar (ilustración 23).

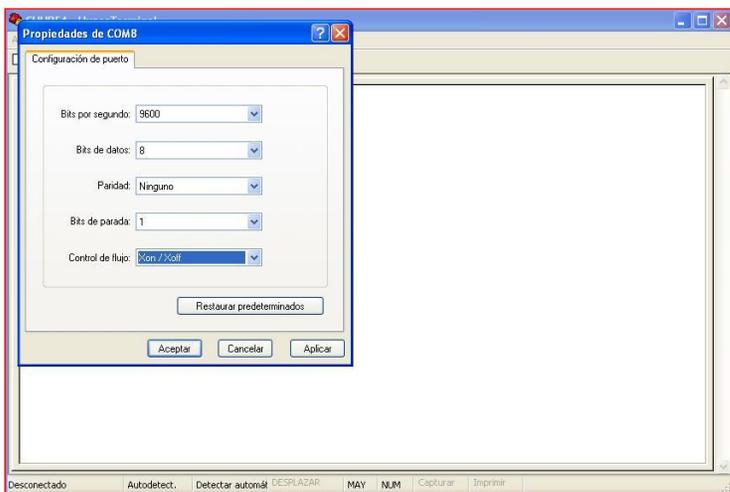


Ilustración 23 Propiedades del COM8.

Posteriormente el equipo se conectará pero debe hacer algunos cambios para poder comunicarlo. Seleccione el menú Llamar (1) > Desconectar (2). Posteriormente haga click en el menú Archivo > Propiedades (3). Aparece la ventana (ilustración 24) y haga click en la pestaña Configuración.

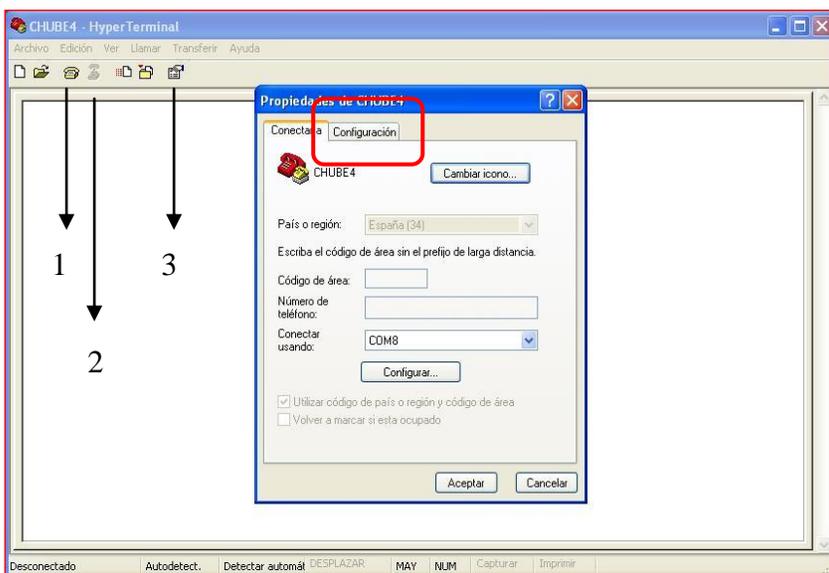


Ilustración 24 Conexiones de comunicación.





Ahora se cambian las opciones Emulación: VT100 y haga click en la opción Configuración ASCII (ilustración 25).

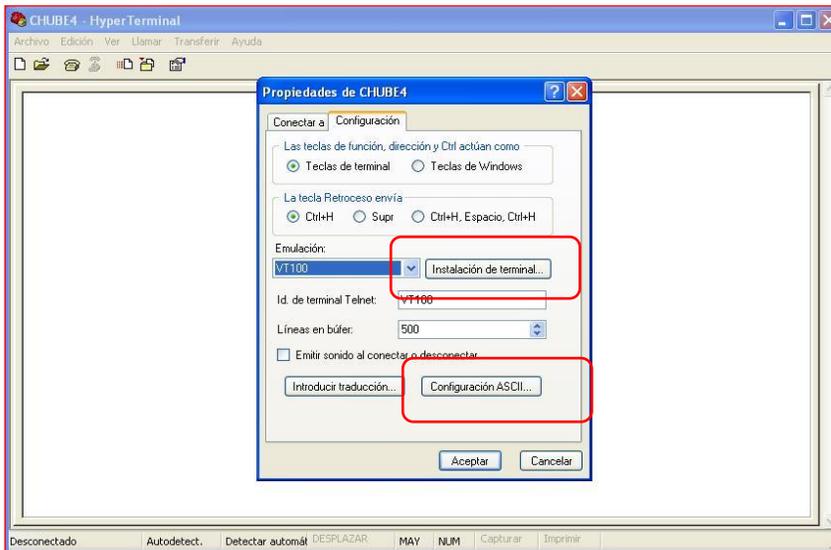


Ilustración 25 Configuración de emulación

Revise que estén habilitadas las opciones (Enviar fin de línea con avances de línea, Eco de los caracteres escritos localmente, Agregar avance de línea al final de cada línea recibida, Interpretar caracteres recibidos como ASCII de 7 bits y Ajustar líneas que sobrepasen el ancho vertical. Haga click en Aceptar de la ventana Configuración ASCII y también haga click en Aceptar de la ventana Propiedades de CHUBE4 (ilustración 26).

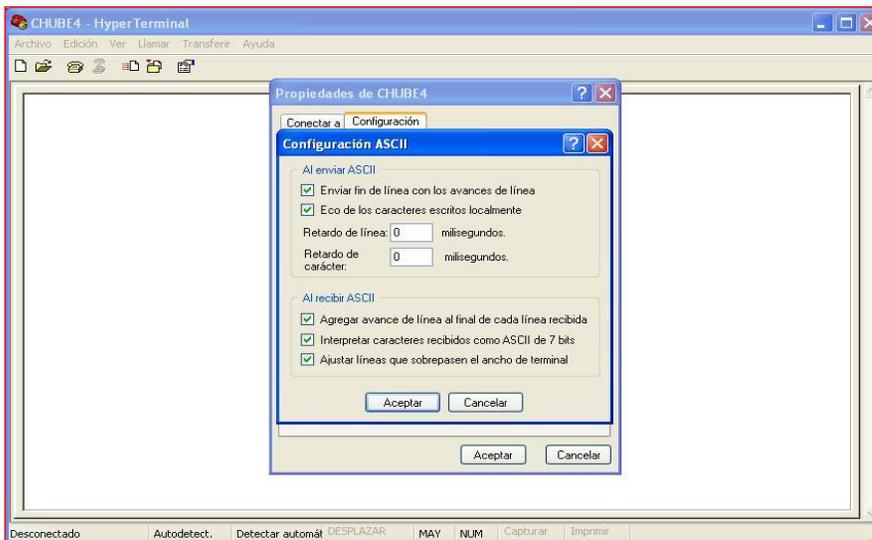


Ilustración 26 Configuración ASCII





Ahora se escribe en la ventana CHUBE4 Hyper Terminal, comandos que permitan verificar la conexión por mencionar algunos como T1?, T2? y *IDN? (ilustración 27).

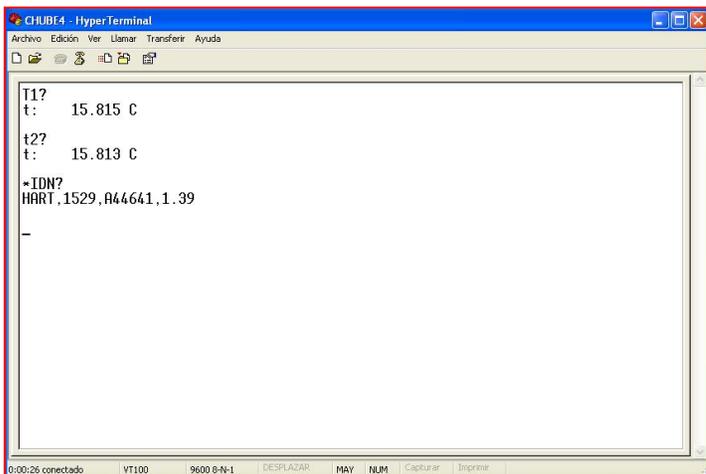


Ilustración 27 Comandos verificación de conexión.

Finalmente hacer click en el menú Llamar > Desconectar y cierre la ventana.

CONEXIÓN POR AGILENT CONNECTION EXPERT.

Se da click en la barra de tareas Inicio > Todos los programas > Agilent IO Libraries Suite > Agilent Connection Expert. Se cierra la ventana Welcome Screen y se selecciona Refresh All. Aparecerán los puertos habilitados. Seleccionar el COM en el que está conectado el instrumento (En este caso COM 8), dar click derecho sobre el COM 8 y seleccionar la opción Add Instrument (ilustración 28).

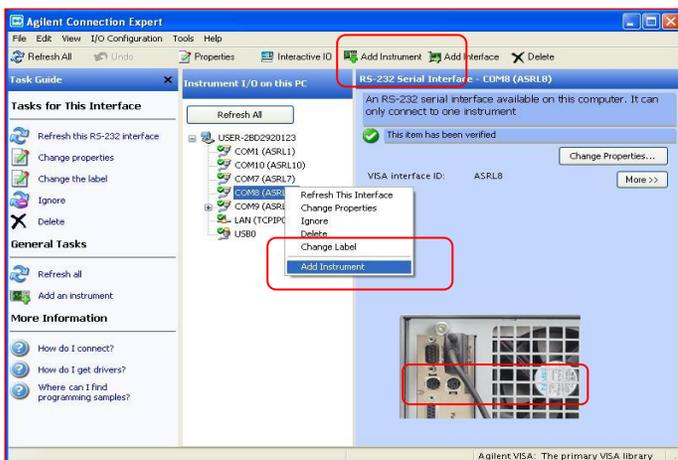


Ilustración 28 Puertos habilitados.





Posteriormente aparece la ventana RS-232 Serial Instrument – ASRL8::INSTR, Se verifica que la opción Auto Identify this instrument esté seleccionada y se hace click en OK (ilustración 29).

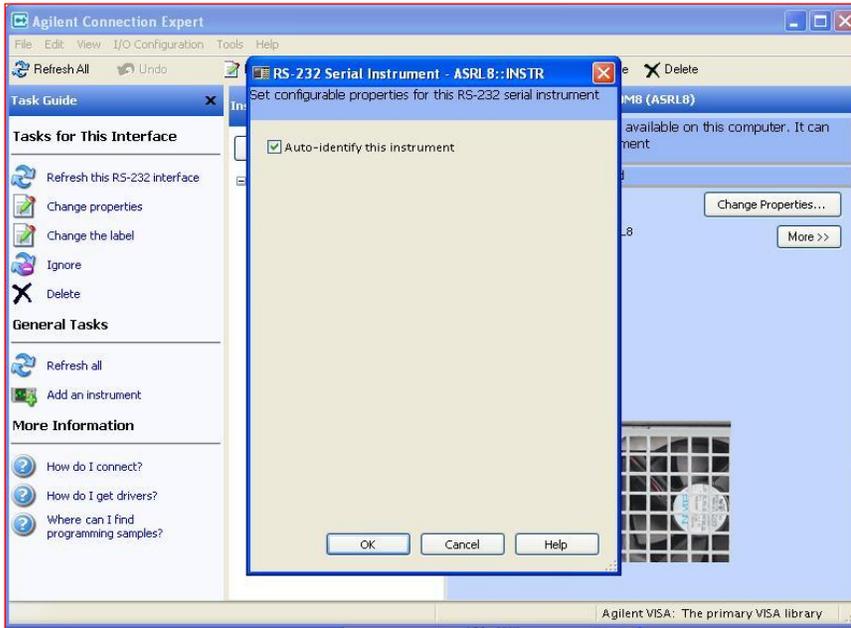


Ilustración 29 Identificación de instrumentos.

El equipo aparece como conectado con un círculo verde (ilustración 30).

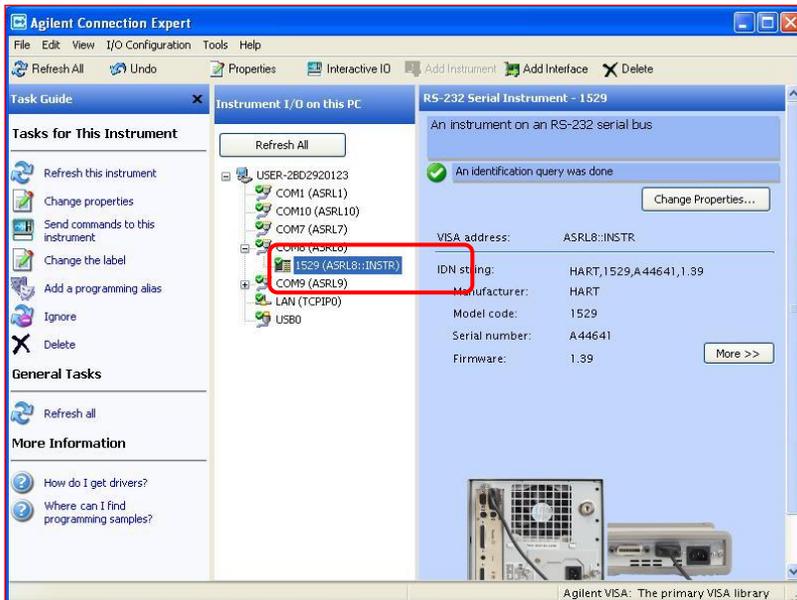


Ilustración 30 Equipo conectado.





Si no se conecta el equipo (aparece cuadro rojo con equis) hay que cambiar las propiedades del puerto, para ello se selecciona el puerto al que está conectado el equipo (En este caso COM 8) haga click con el botón derecho sobre dicho puerto y seleccionar la opción Change Properties (ilustración 31).

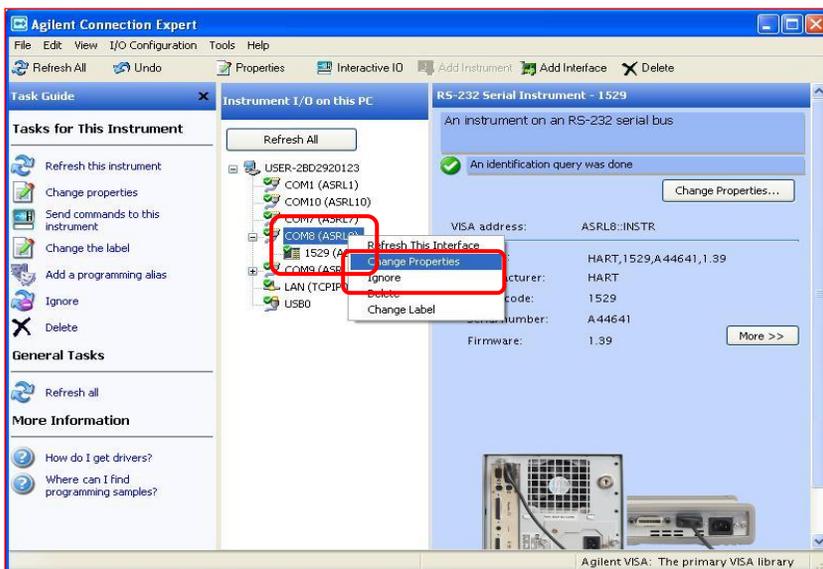


Ilustración 31 Cambio de propiedades.

Se verifica que dicha conexión cuente con las opciones, VISA interfase ID: ASRL 8, SICL interfase ID: COM 8, Logical unit: 8, Baud rate: 9600, Data size: 8, Flow control: XON/XOFF, Stop bits: 1, Parity: NONE y SRQ line: R1, y seleccionar OK (ilustración 32).

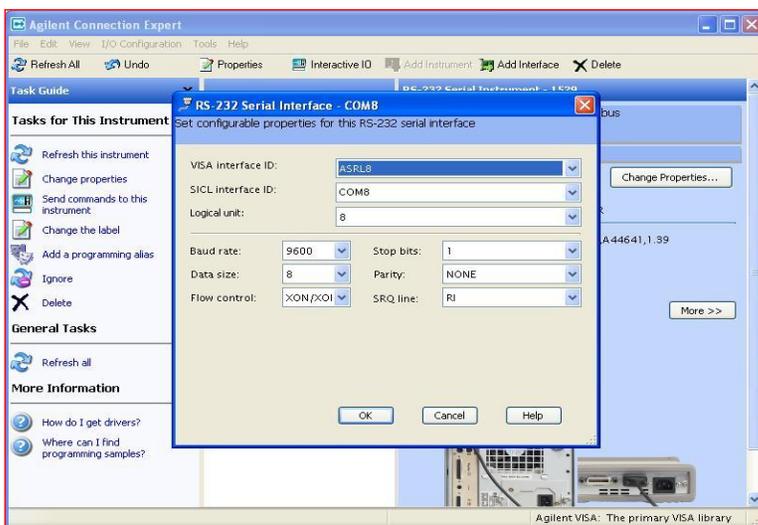


Ilustración 32 verificacòn del serial RS-232.





Finalmente cierre el Agilent Connection Expert, y puede pasar a programar al VEE 7.0.

CONTADOR UNIVERSAL 53131A

Conectar por uno de los puertos USB de la computadora y por la entrada GPIB del equipo (HP53131A) el cableado.

En la ilustración 33 se muestra el puerto GPIB del (HP53131A) y un ejemplo de conexión a la PC.

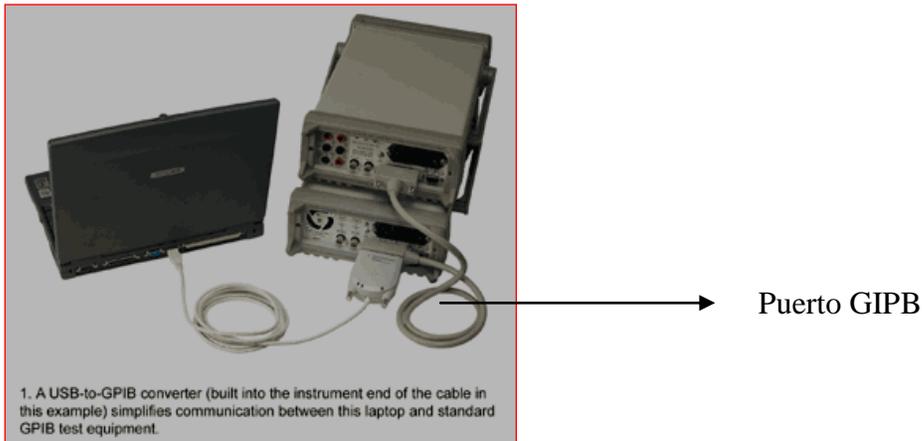


Ilustración 33 el puerto GPIB del (HP53131A) con conexión a la PC.

Ahora se configura el contador para la conexión **GPIB**. Presionar primero **RECALL** y mientras se mantiene presionado presionar **POWER** esperar a que encienda el equipo. Una vez encendido dejar de presionar **POWER** y después **RECALL**. Aparecerá una opción **REV**: la cual aparece como predeterminada en 3703, posteriormente presionar **RECALL** y aparece **HP-IB**: con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO** se mueve esta opción y se selecciona el canal 3 de manera tal que el equipo queda como **HP-IB: 3**, se vuelve a presionar **RECALL** y aparece la opción **TIME BASS**:, esta opción se modifica con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO** horizontales con las opciones (**AUTO**, **INT**, **EXT**). Se mueven estas opciones hasta que el equipo quede en **AUTO**. Presionar **RECALL** y aparece la opción **CAL HELP ?**, esta opción es de ayuda así que se presiona **RECALL** nuevamente, aparece la opción **TEST LOOP**: la cual puede ser modificada con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO** horizontales entre **ON** y **OFF**, se modifica a **OFF**. Presionar **RECALL** y aparece la opción **TST PRINT**:, de manera similar al **TEST LOOP**: ésta opción debe estar en **OFF**. Presionar nuevamente **RECALL**. Aparece la





opción **TEST: ALL?**, y se pasa a la siguiente opción presionando **RECALL** nuevamente y aparece la opción **BAUD:**; de igual forma puede ser modificada con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO**, se modifica esta opción a 9600 y se presiona **RECALL**, la siguiente opción es **PARITY:**, de manera similar al **TEST LOOP:** se modifica para que quede en **OFF**, se presiona **RECALL** y aparece la opción **SW PACE:** esta se modifica con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO** horizontales entre las opciones **XON** y **NONE**, se deja al equipo con la opción **XON**, se presiona una vez más **RECALL** y aparece la opción **DIR:** y con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO** se modifica entre las opciones (**HIGH, LIMIT** y **HW PACE**) se escoge la opción **HIGH**, se vuelve a presionar **RECALL** y se selecciona del menú **SHOW 9 AS:**, con las opciones **9.0** y **9,0**. Seleccionar con las **FLECHAS DE DESPLAZAMIENTO** la opción **9.0**.

Ahora se configura el equipo para que dé el periodo de dato.

Presionar en el Panel de **CHANNEL 1**, el botón **50Ω/1MΩ** y se deja en **50Ω** (La luz lateral derecha de este botón debe quedar encendida). Posteriormente presionar el botón **DC/AC** y se deja en **DC**; de igual forma la luz lateral derecha de este botón debe quedar encendida. Ahora se activa el **1000KHZ FILTER** encendiendo su respectiva luz. Luego presionar el botón **TIME & PERIOD 2** veces o hasta que aparezca en pantalla la opción **PERIOD 1**. La ilustración 34 muestra los botones para éste equipo.

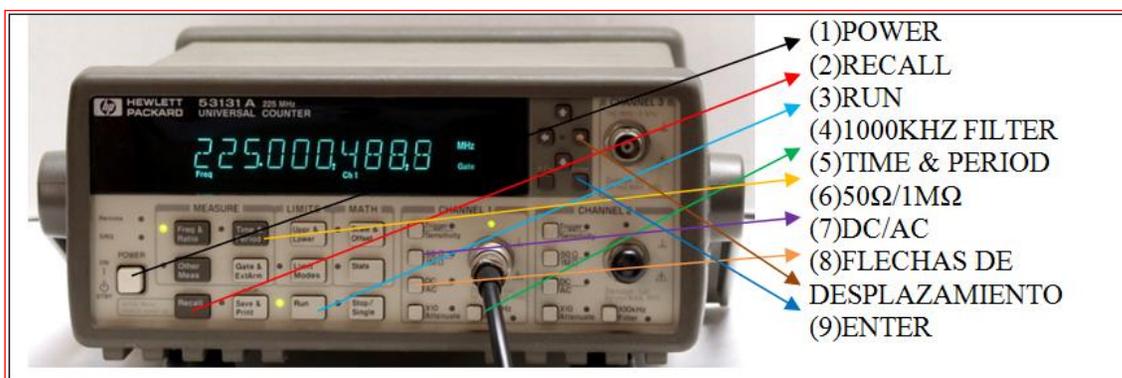


Ilustración 34 Figura 2 panel de control.

Se conecta el equipo por Hyper terminal y por el Agilent Connection Expert.





CONEXIÓN POR HYPER TERMINAL

Se selecciona en Windows XP en la barra de tareas Inicio > Todos los programas > Accesorios > Comunicaciones > Hyper Terminal. Aparece la ventana (Ilustración 35).

Asignar un nombre a la conexión (53131A) y se da click en Aceptar.

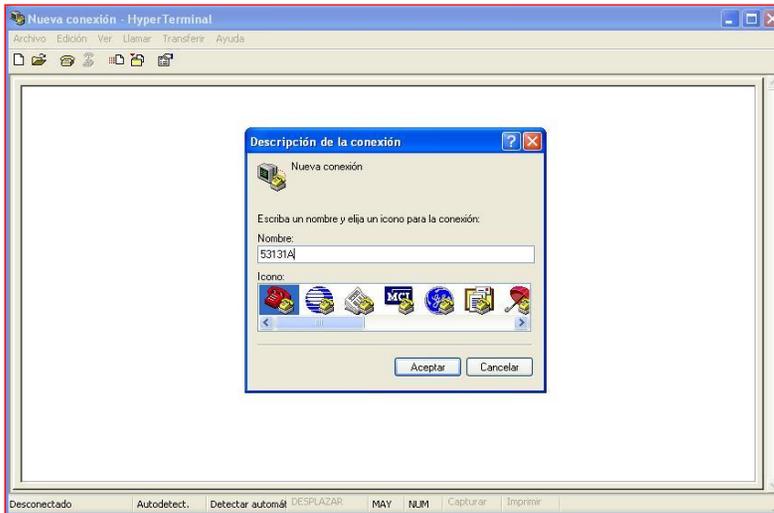


Ilustración 35 Selección nombre 53131A

Asignar el puerto COM al que está conectado el cable, en este caso es el COM 17 (ilustración 36).

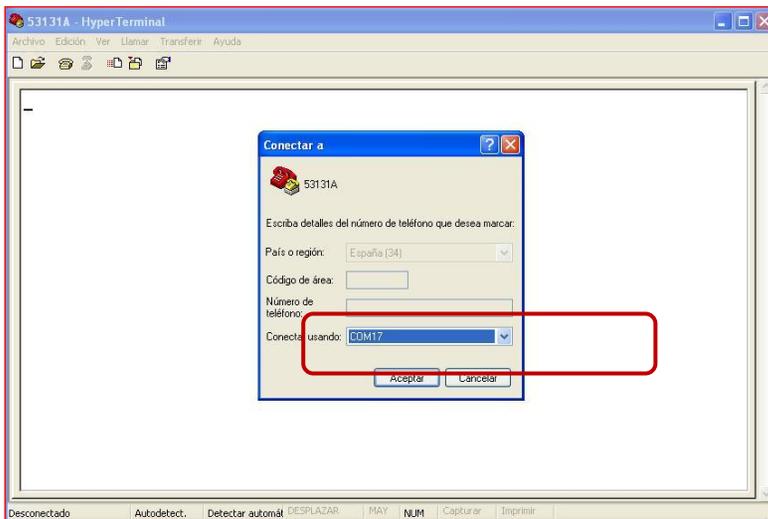


Ilustración 36 Selección COM17.





Aparece posteriormente la opción la ventana Propiedades de COM 17 y modifica con los parámetros Bits por segundo: 9600, Bits de datos: 8, Paridad: Ninguno, Bits de parada: 1, Control de flujo: Xon/Xoff. Se da click en Aceptar (ilustración 37).

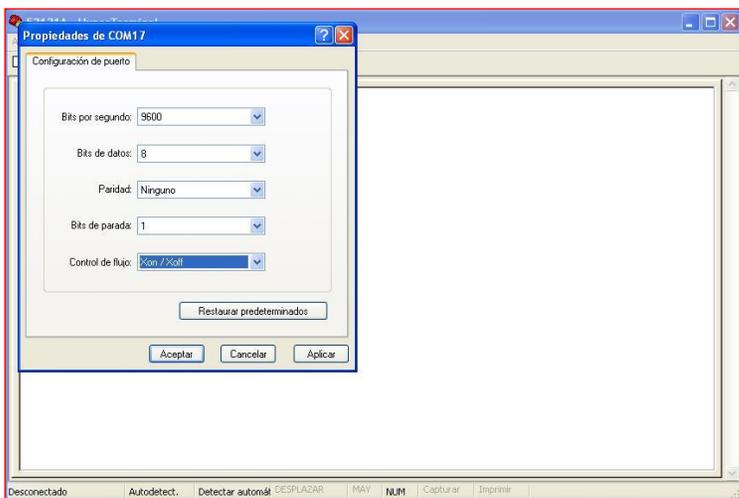


Ilustración 37 Propiedades COM 17.

Posteriormente el equipo se conectará pero se deben hacer algunos cambios para poder comunicarlo. Seleccionar el menú Llamar (1)> Desconectar (2). Posteriormente hacer click en el menú Archivo > Propiedades (3). Aparece la ventana (ilustración 38) y hacer click en la pestaña Configuración.

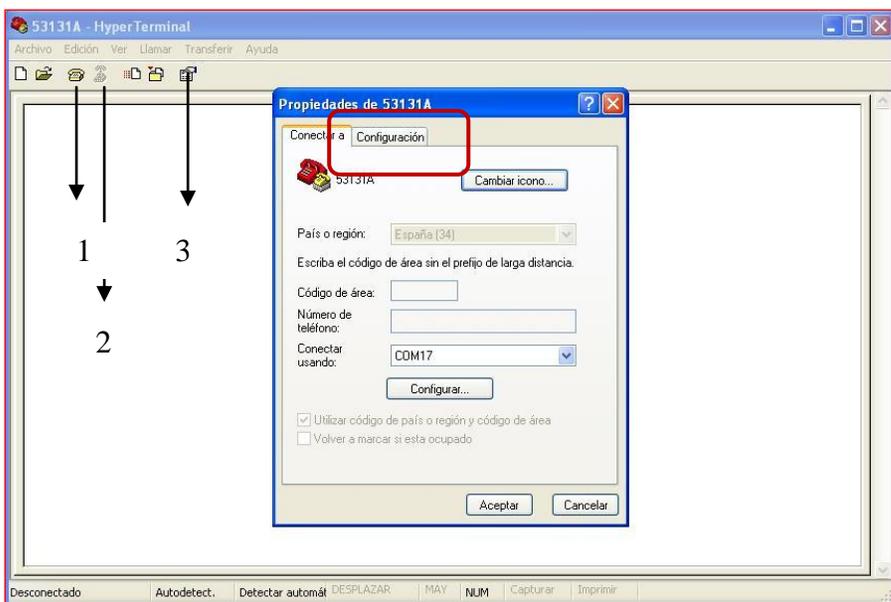


Ilustración 38 Comunicación.





Ahora se cambian las opciones Emulación: VT100 y se da click en la opción Configuración ASCII (ilustración 39).

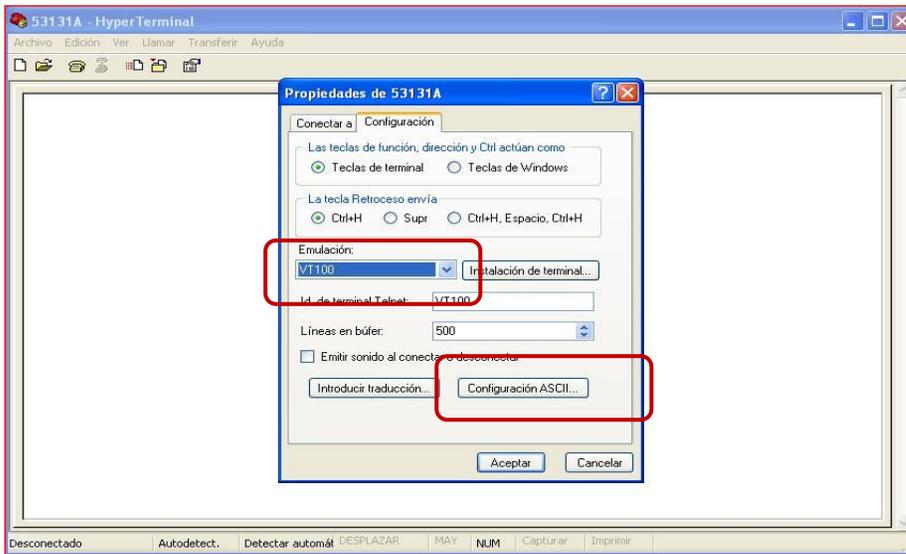


Ilustración 39 Emulación.

Se revisa que estén habilitadas las opciones (Enviar fin de línea con avances de línea, Eco de los caracteres escritos localmente, Agregar avance de línea al final de cada línea recibida, Interpretar caracteres recibidos como ASCII de 7 bits y Ajustar líneas que sobrepasen el ancho vertical. Hacer click en Aceptar de la ventana Configuración ASCII y también hacer click en Aceptar de la ventana Propiedades de 53131A (ilustración 40).

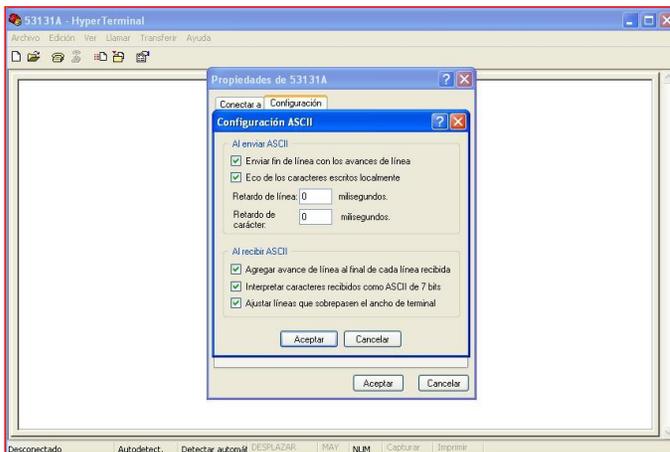


Ilustración 40 Configuración ASCII.





Ahora se escribe en la ventana 53131A Hyper Terminal, comandos que permitan verificar la conexión por mencionar algunos como ++mode 0 y ++mode 1 (Opciones para el cableado en LISTEN y TALK que se pueden verificar dicho cambio en el cable GPIB-USB, ++addr 3 (Dirección que se configura en la opción HP-IB: del contador) y read? (ilustración 41).

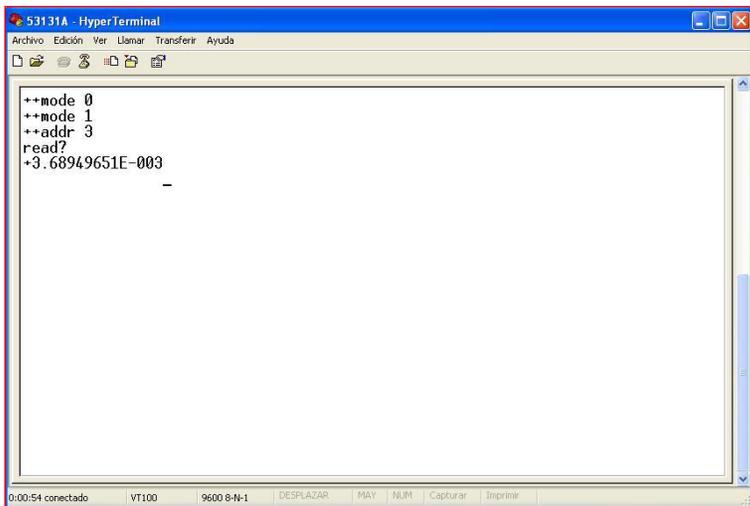


Ilustración 41 Verificación de conexión

Finalmente se da click en el menú Llamar > Desconectar y se cierra la ventana.

CONEXIÓN POR AGILENT CONNECTION EXPERT.

Hacer click en la barra de tareas Inicio > Todos los programas > Agilent IO Libraries Suite > Agilent Connection Expert. Cerrar la ventana Welcome Screen y seleccionar Refresh All. Aparecerán los puertos habilitados. Seleccionar el COM en el que está conectado nuestro instrumento (En este caso COM 17) y dar click derecho sobre el COM 17. Se selecciona la opción Add Instrument (ilustración 42).



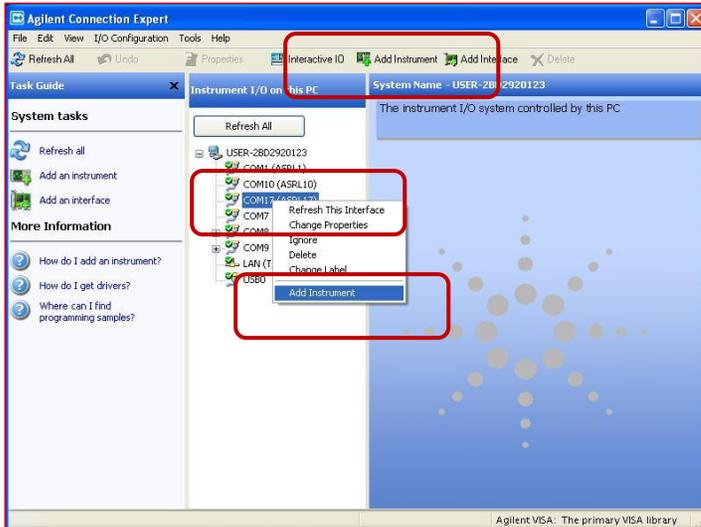


Ilustración 42 Puertos habilitados.

Aparece la ventana RS-232 Serial Instrument – ASRL17::INSTR. Verificar que la opción Auto Identify this instrument esté seleccionada y dar click en OK. (ilustración 43).

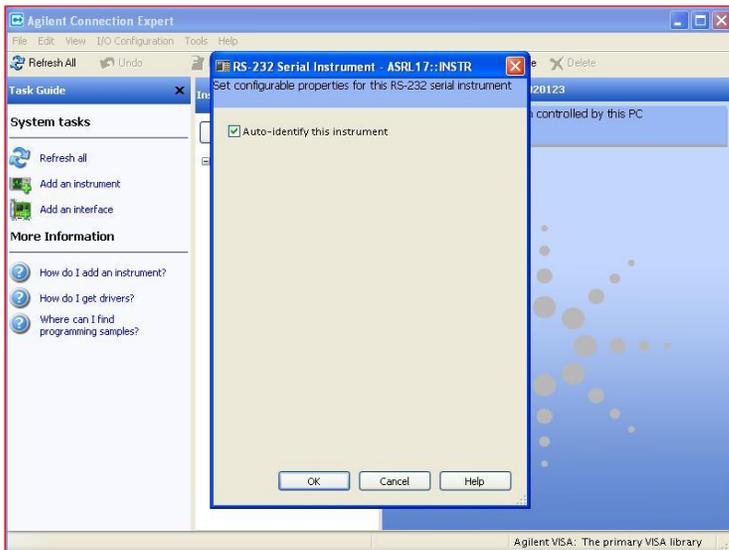


Ilustración 43 Identificación instrumentos serial RS-232.

Posteriormente el equipo aparece como conectado con un círculo verde (ilustración 44).



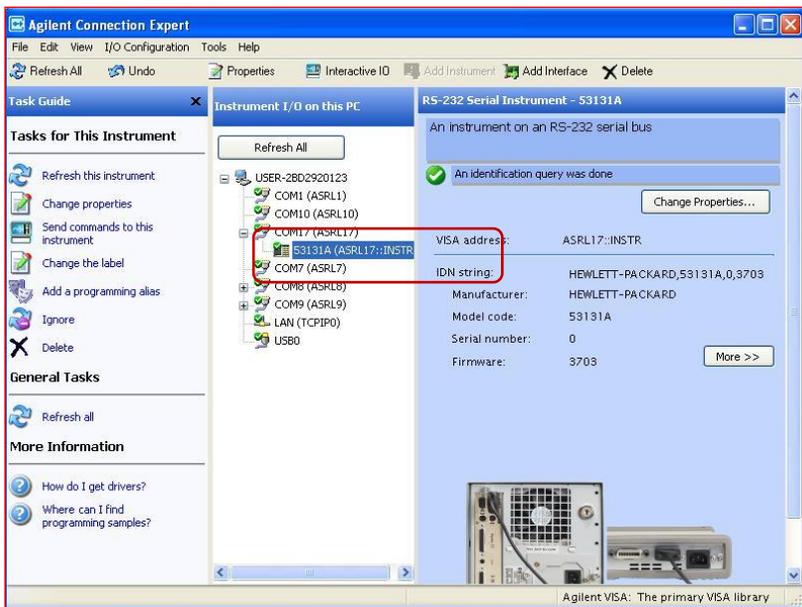


Ilustración 44 Equipo conectado satisfactoriamente.

Si no se conecta (tache rojo) el equipo hay que cambiar las propiedades del puerto, para ello se selecciona el puerto al que está conectado el equipo (En este caso COM 17). Hacer click con el botón derecho sobre dicho puerto y seleccionar la opción Change Properties (ilustración 45).

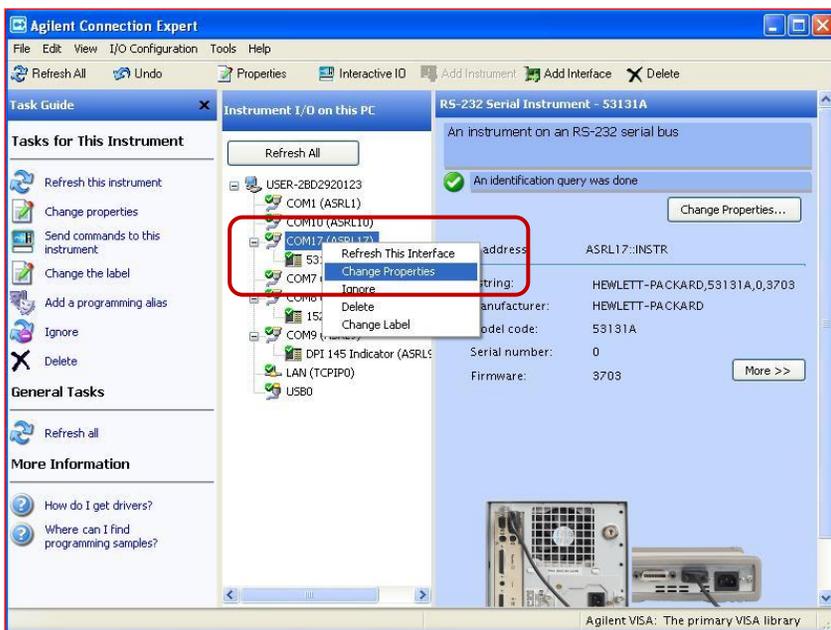


Ilustración 45 Cambio de propiedades.





Se verifica que dicha conexión cuente con las opciones, VISA interfase ID: ASRL17, SICL interfase ID: COM17, Logical unit: 17 (aunque se trata de USB y puede cambiar), Baud rate: 9600, Data size: 8, Flow control: NONE, Stop bits: 1, Parity: NONE y SRQ line: R1, y seleccione OK (ilustración 46).

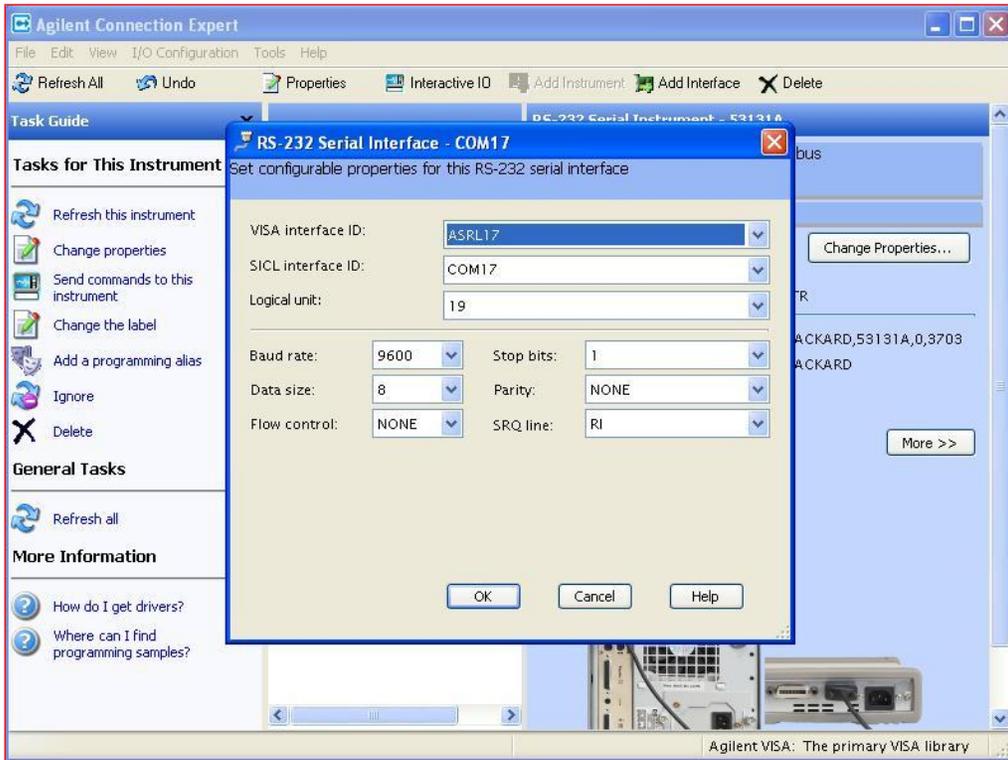


Ilustración 46 Propiedades del serial.

Finalmente cierre el Agilent Connection Expert, y puede pasar a programar al VEE 7.0.

ELABORACIÓN DEL PROGRAMA EN AGILENT VEE 7.0

Abra el programa Agilent VEE 7.0 que se encuentra en Inicio > Todos los programas > Agilent VEE Pro 7.0 > Agilent VEE Pro 7.0

Cierre la ventana de Welcome y diríjase al menú I/O > Instrument Manager aparecerá un cuadro de diálogo con la barra de Título Instrument Manager. Seleccione la opción Find Instruments (ilustración 47).



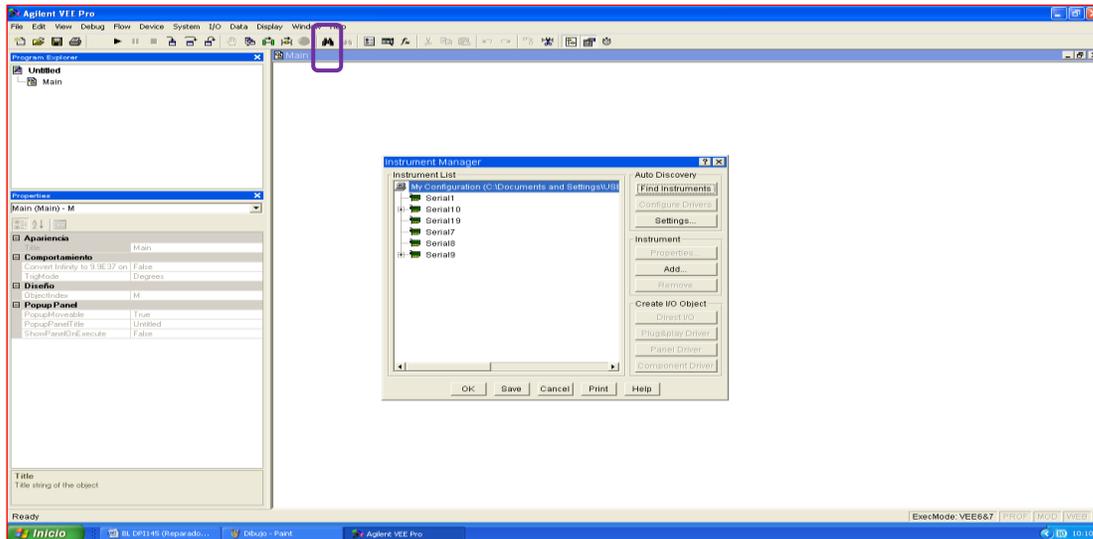


Ilustración 47 Ventana I/O > Instrument manager.

Aparecerán los seriales disponibles. Seleccionar el serial 8 (CHUBE4) y dar click en la opción Add..., aparece la ventana Instrument Properties (ilustración 48).

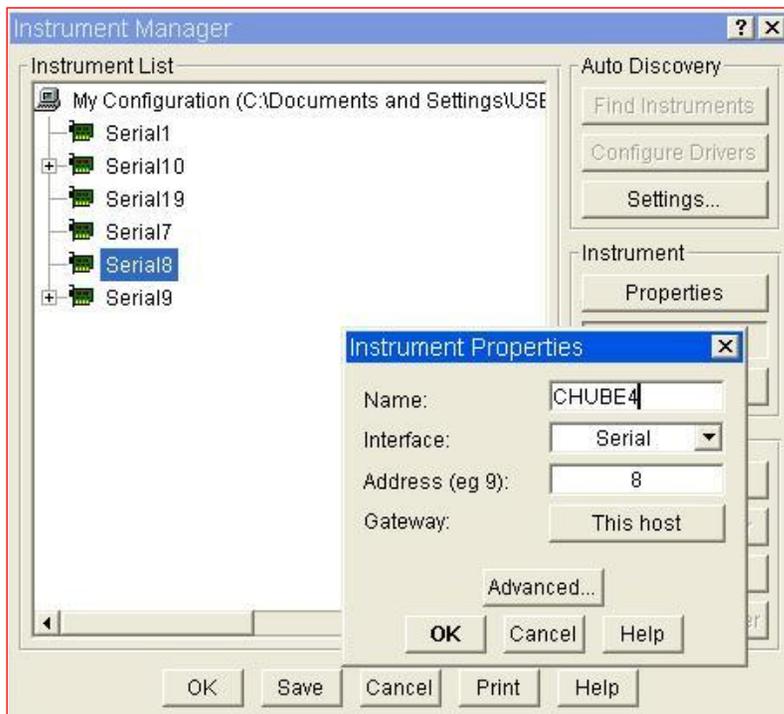


Ilustración 48 Serial disponible CHUBE4.





En dicho cuadro rectificar que la Interfase sea Serial y que Address sea igual al COM asignado en la ventana Instrument Manager. Puede asignarle un nombre en Name (En éste caso se le asignará el Nombre CHUBE4). Hacer click en la opción Advanced... y aparece un cuadro con la barra de titulo Advanced Instrument Properties con las pestañas (General, Serial, Direct I/O, Plug&play Driver y Panel Driver), (imagen 3). Seleccione la pestaña Serial y modifique el Handshake a Xon/Xoff. Hacer click en OK del cuadro Advanced Instrument Properties y También OK del cuadro Instrument Properties.

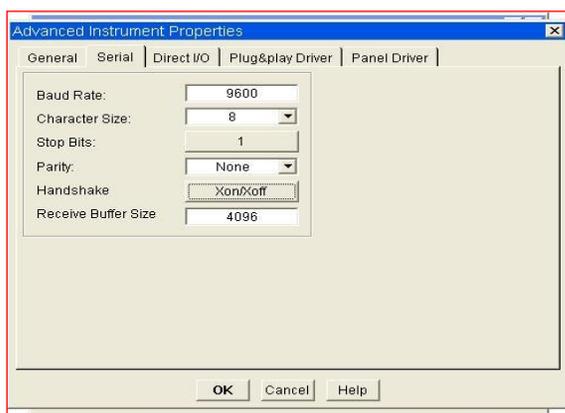


Ilustración 49 Propiedades del instrumento.

El instrumento debe aparecer de la siguiente forma en el cuadro Instrument Manager (ilustración 50).

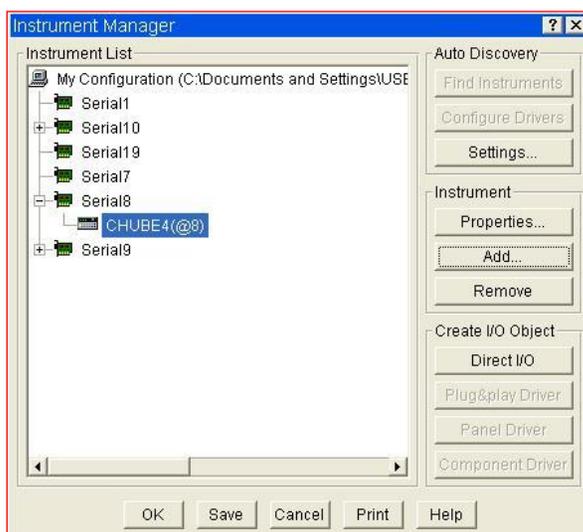


Ilustración 50 Identificación correcta de detección del instrumentó CHUBE4.





Repetir los mismos pasos de detección para el serial 9 (DPI 145) y para el serial 19 (HP 53131 A); quedando ambos instrumentos identificados en el cuadro Instrument Manager (ilustración 51).

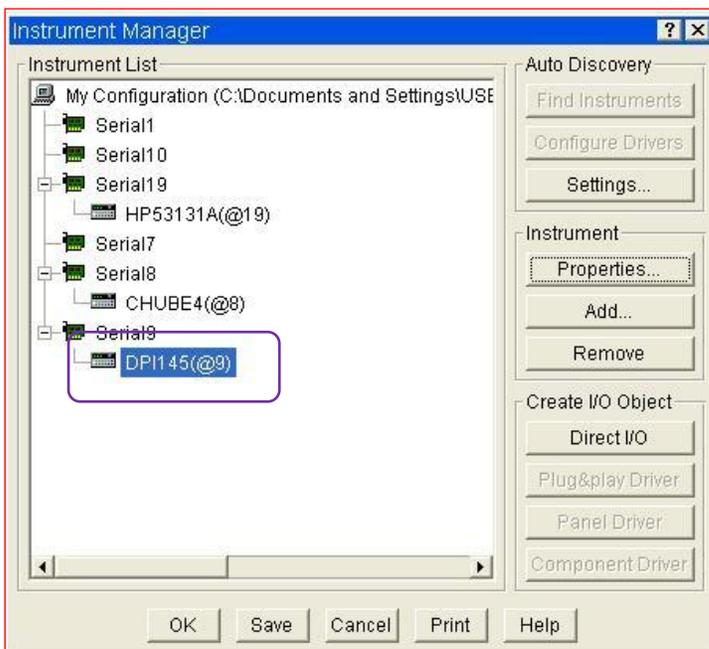


Ilustración 51 Identificación correcta de todos los seriales disponibles.

Una vez identificados los instrumentos seleccionar el instrumento (Como aparece seleccionado el DPI145 (ilustración 51) y hacer click en la opción Direct I/O, aparecerá un cuadro de programación (Direct I/O) el cual se puede mover con el ratón en el espacio de trabajo del programa (ilustración 52) y colocarlo haciendo click en donde desee colocarlo (ilustración 53).

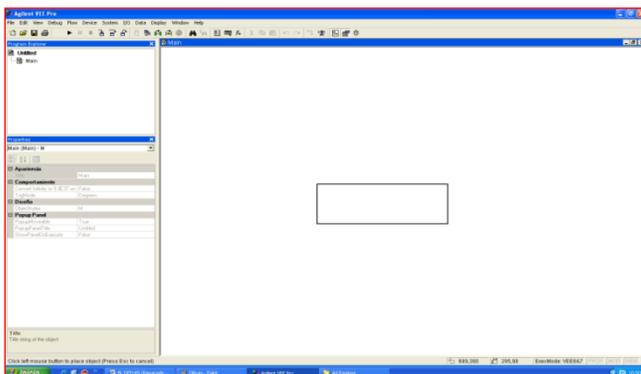


Ilustración 52 Cuadro de programación como puntero.



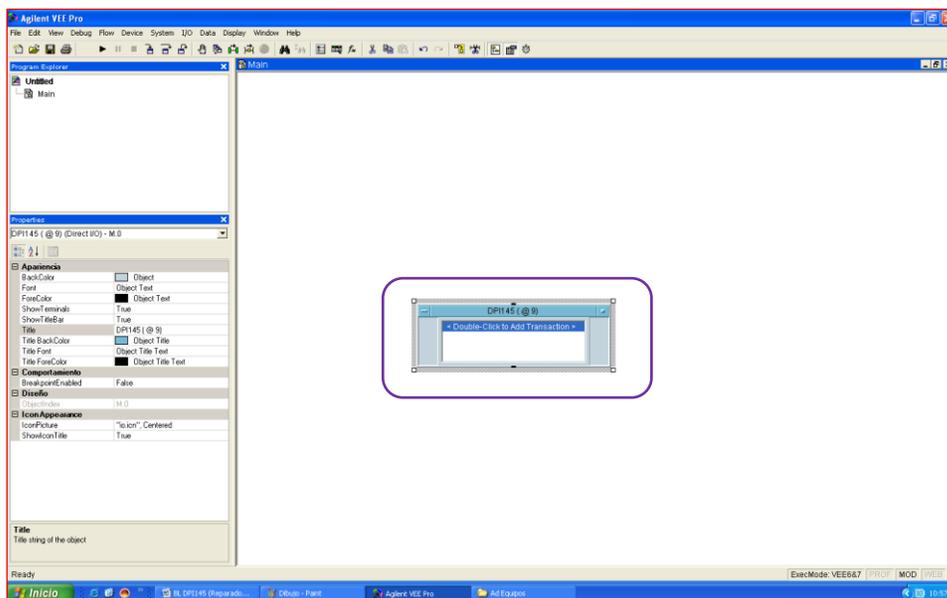


Ilustración 53 Apariencia del cuadro de comunicación del instrumento.

Se repite el paso anterior para los instrumentos CHUBE4 y HP53131A. Se muestran los cuadros DIRECT I/O de éstos 3 instrumentos (ilustración 58). Se recuerda que el cuadro Instrument Manager se encuentra en el Menú I/O.

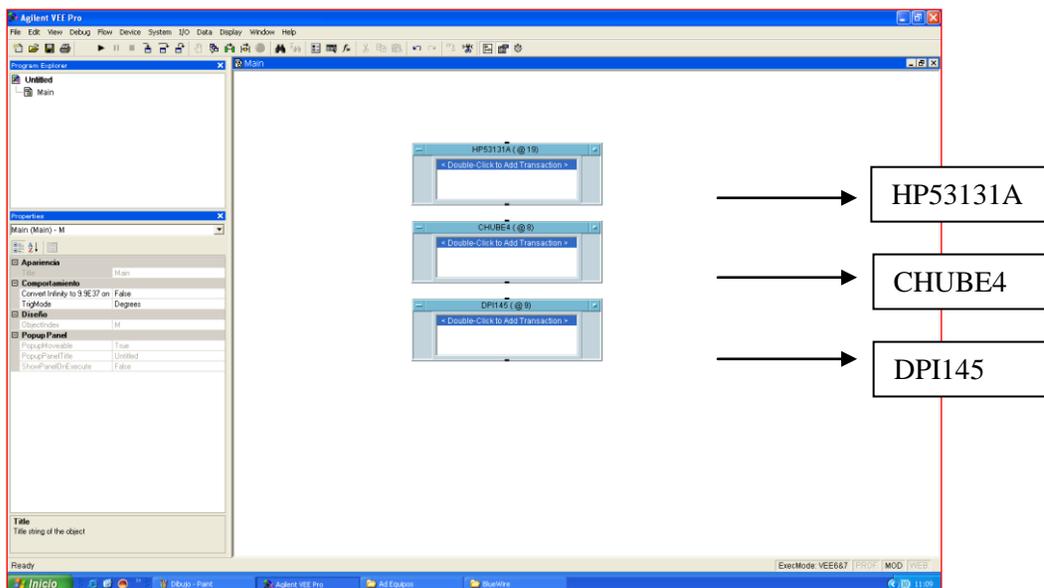


Ilustración 54 Cuadros directos de los instrumentos CHUBE4, HP53131A y DPI145.





Para introducir datos se hace doble click en cada uno de los cuadros (Los cuadros principales son: WRITE, WAIT, READ). Además cada uno de los cuadros tiene la indicación (< Double Click to Add Transaction >).

HP53131A (COM 19)

WRITE (ilustración 55) y dar click en OK.

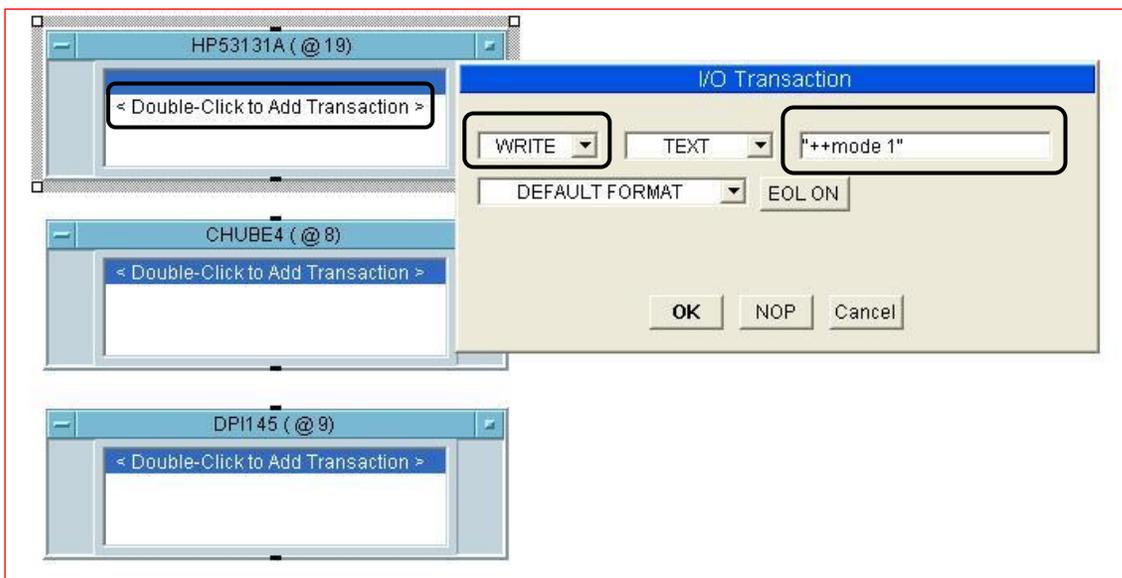


Ilustración 55

WRITE (ilustración 56) y dar click en OK.



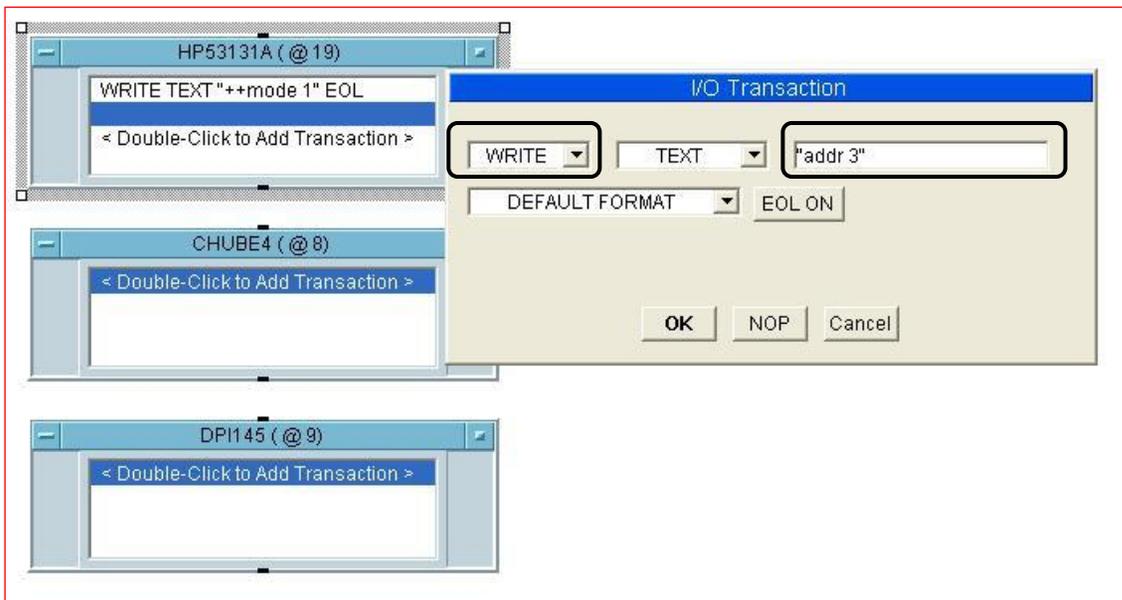


Ilustración 56

WRITE (ilustración 57) y dar click en OK.

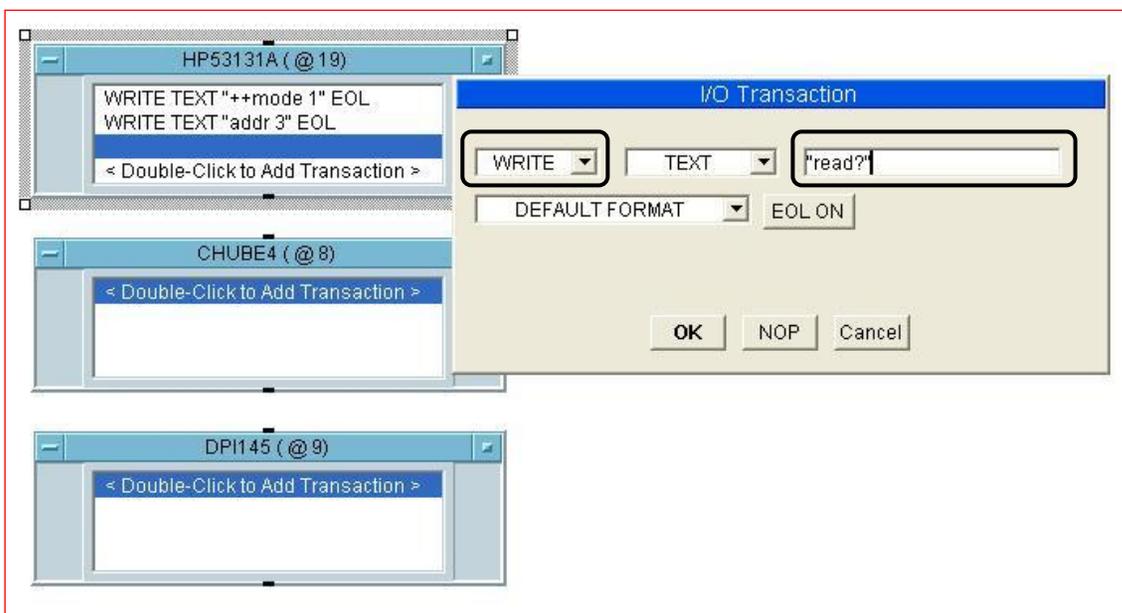


Ilustración 57

WAIT (ilustración 58) y da click en OK.



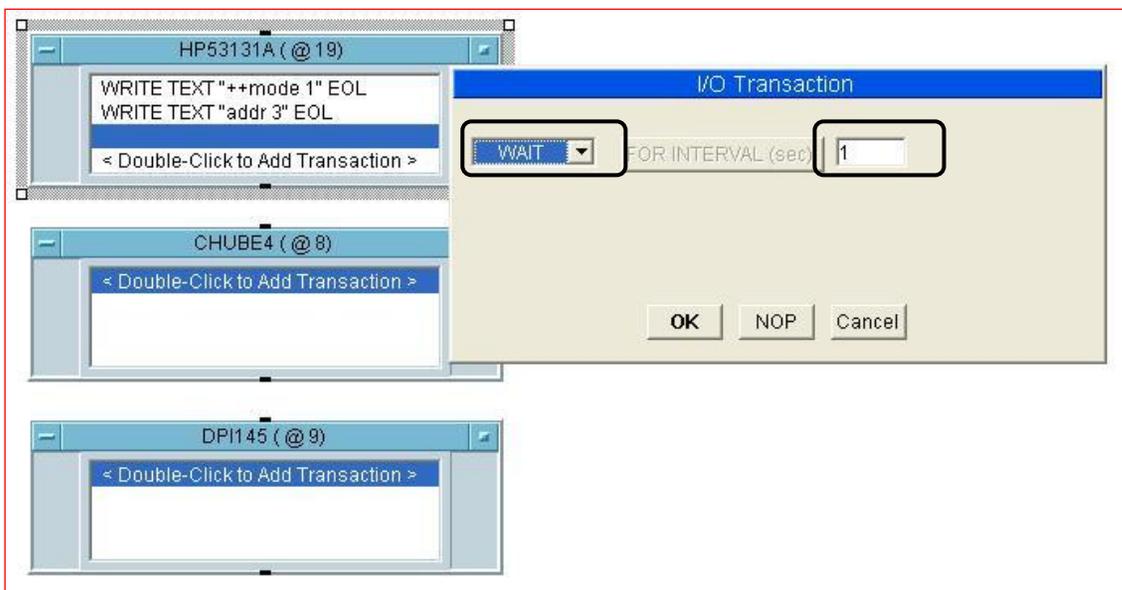


Ilustración 58

READ (ilustración 59) y dar click en OK.

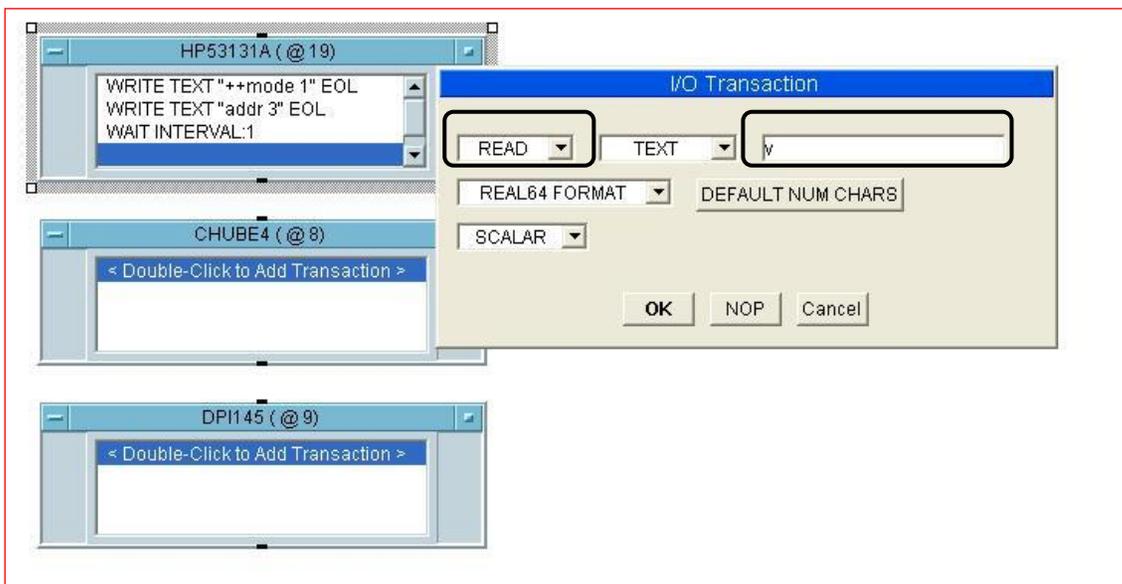


Ilustración 59

El HP 533131A queda listo para la toma de datos se continúa con el CHUBE4





CONEXIÓN DEL CHUBE4 (COM 8)

WRITE (Ilustración 60) y dar click en OK.

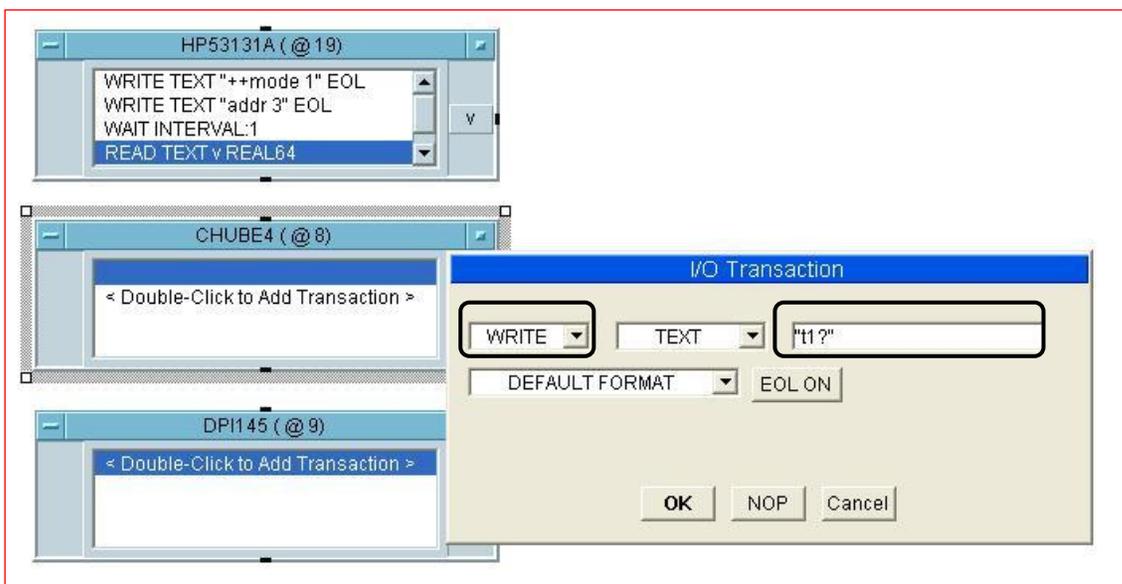


Ilustración 60

WAIT (ilustración 61) y dar click en OK.

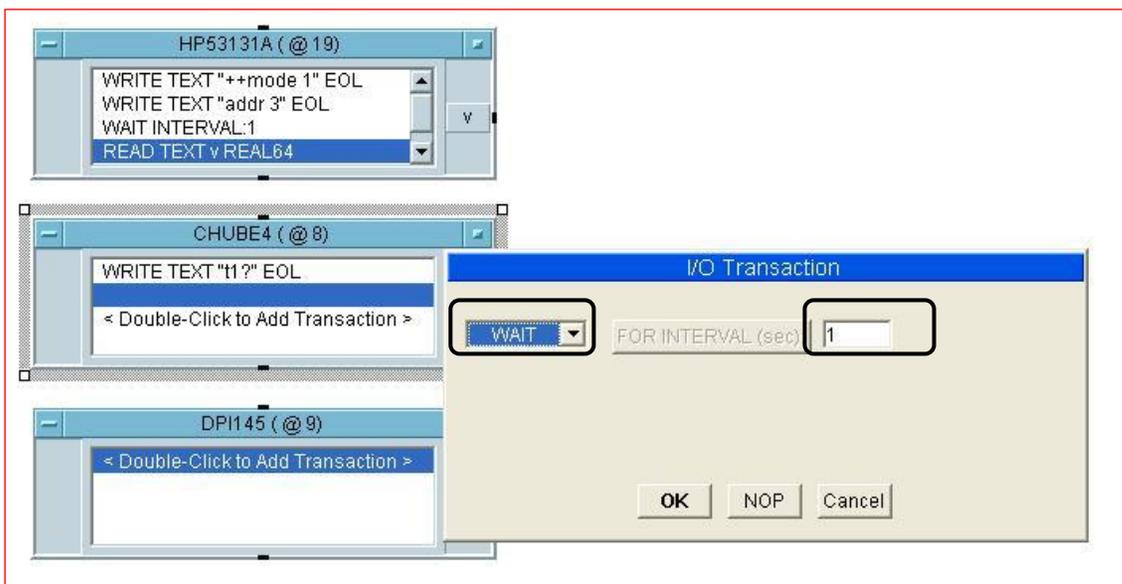


Ilustración 61





WRITE (ilustración 62) y dar click en OK.

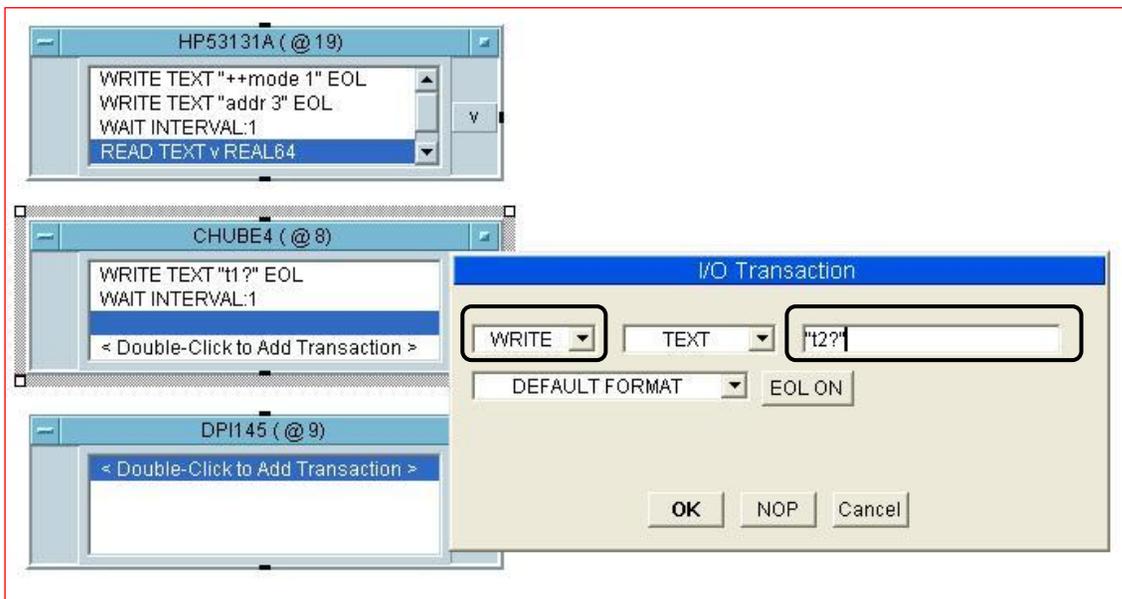


Ilustración 62

WAIT (ilustración 63) y dar click en OK.

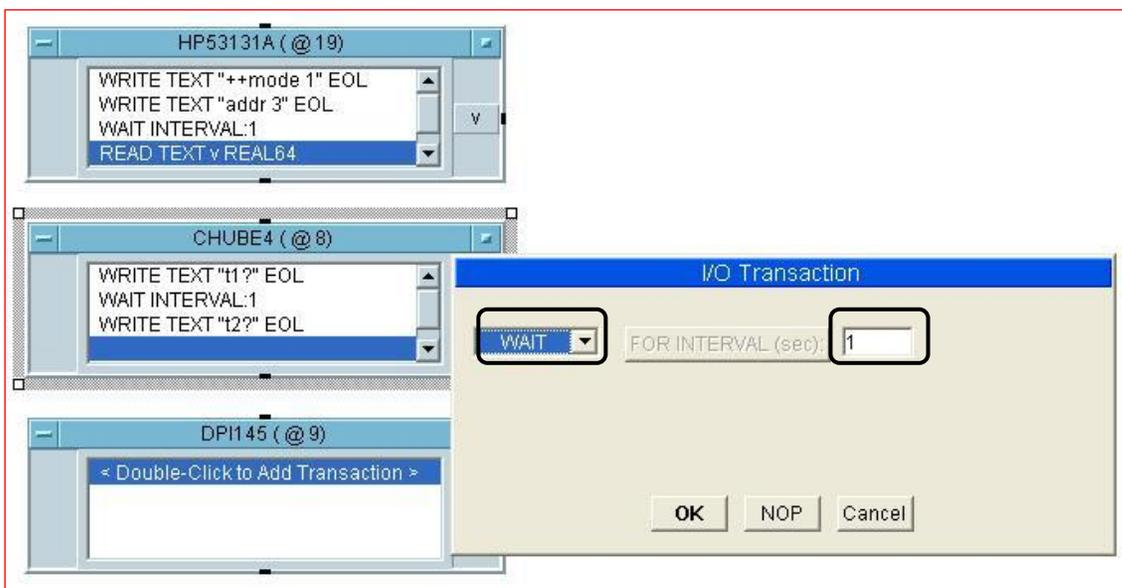


Ilustración 63





READ (ilustración 64) y dar click en OK.

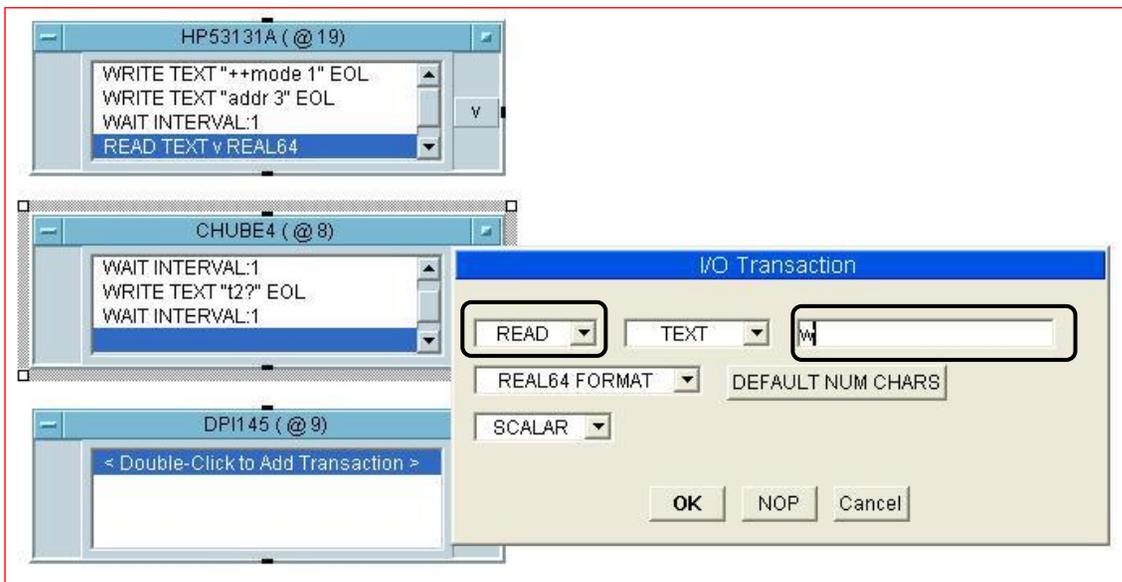


Ilustración 64

READ (ilustración 65) y dar click en OK.

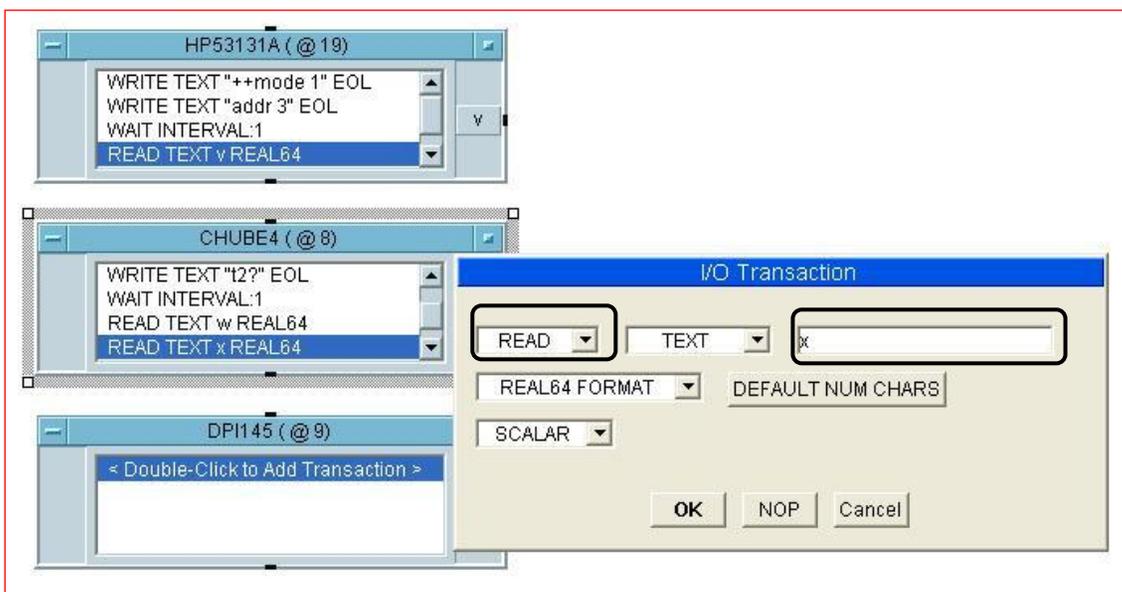


Ilustración 65

Está lista la comunicación para éste equipo, continua el DPI145





INSTRUCCIONES PARA EL DPI 145 (COM 9):

WRITE (ilustración 66) y dar click en OK.

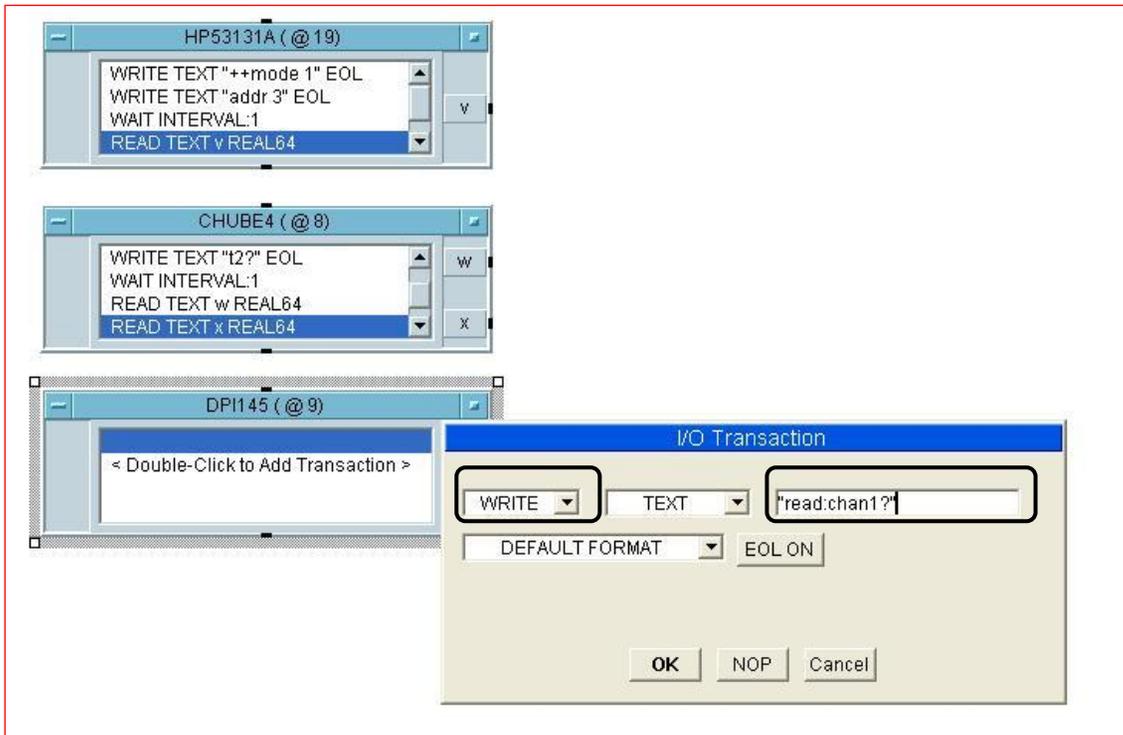


Ilustración 66

WAIT (ilustración 67) y dar click en OK.



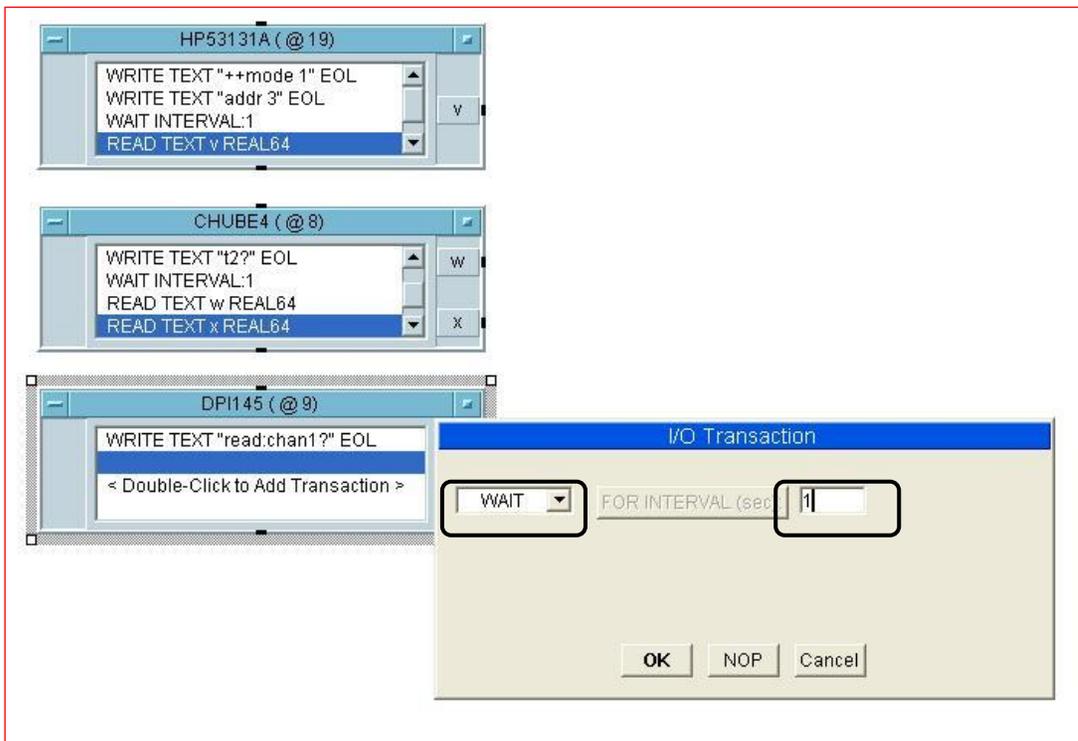


Ilustración 67

WRITE (ilustración 68) y dar click en OK.

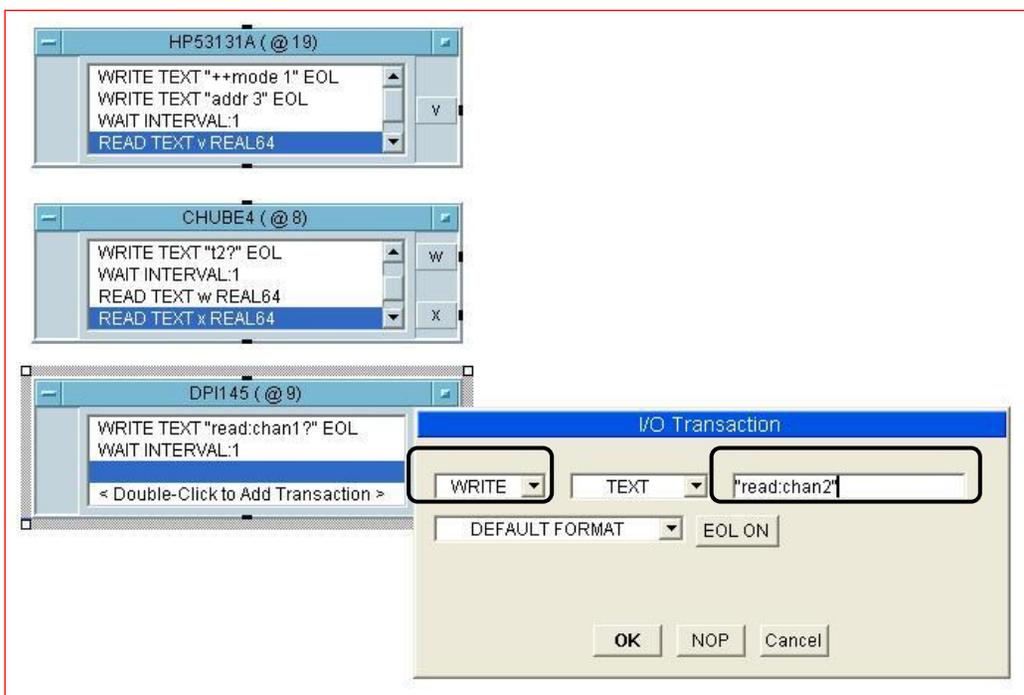


Ilustración 68





WAIT (ilustración 69) y dar click en OK.

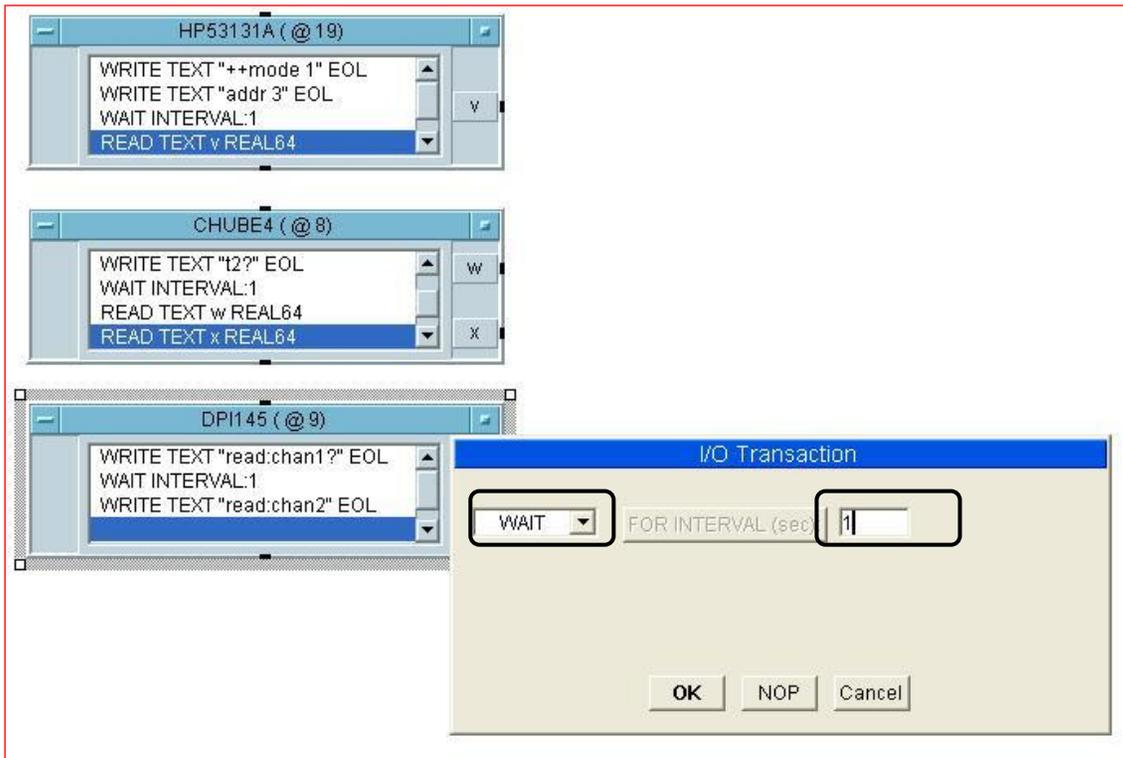


Ilustración 69

READ (ilustración 70) y dar click en OK.



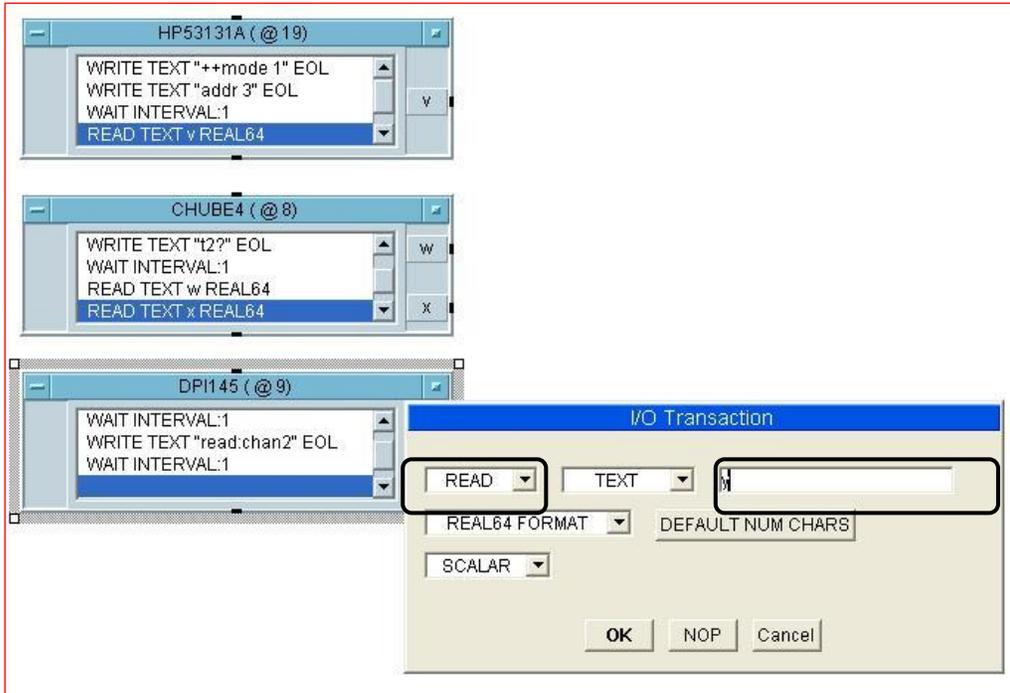


Ilustración 70

READ (ilustración 71) y dar click en OK.

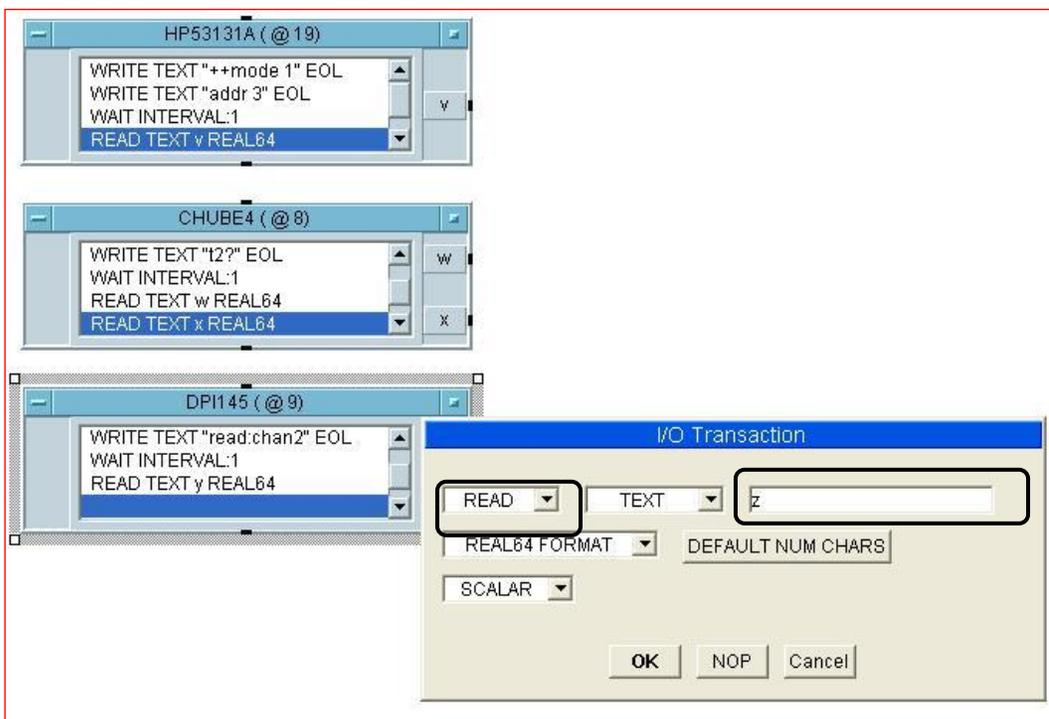


Ilustración 71





Ahora colocar las etiquetas alfanuméricas para visualizar los datos para ello se da click en el menú Display > Alphanumeric. De forma similar coloquelas a un costado de los cuadros I/O. (ilustración 72)

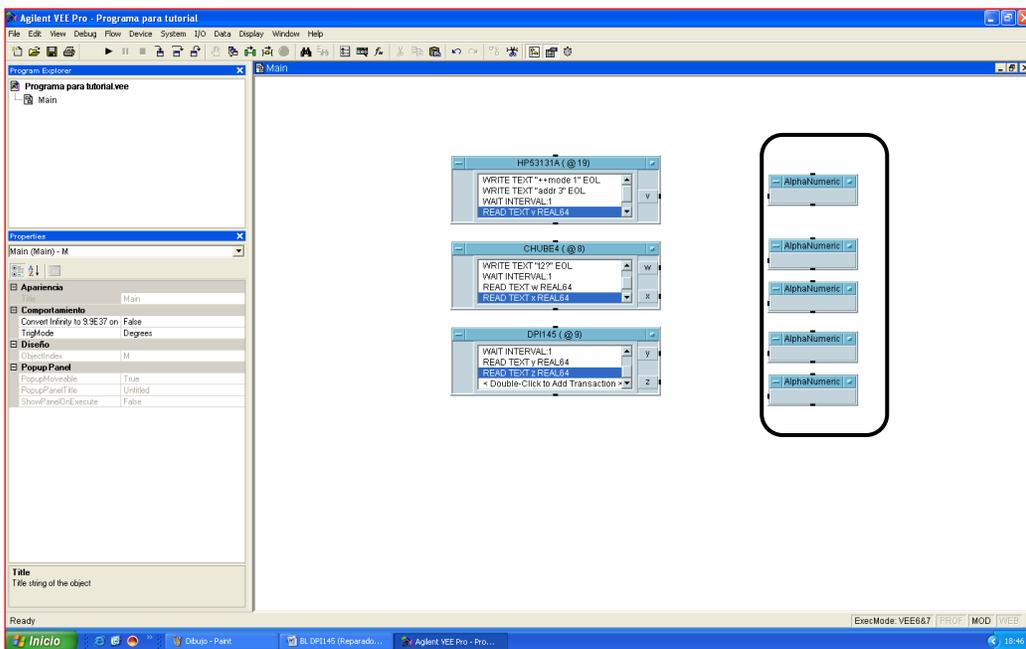


Ilustración 72 Etiquetas alfanuméricas.

Después introducir un contador en el menú Device > Counter (ilustración 73).

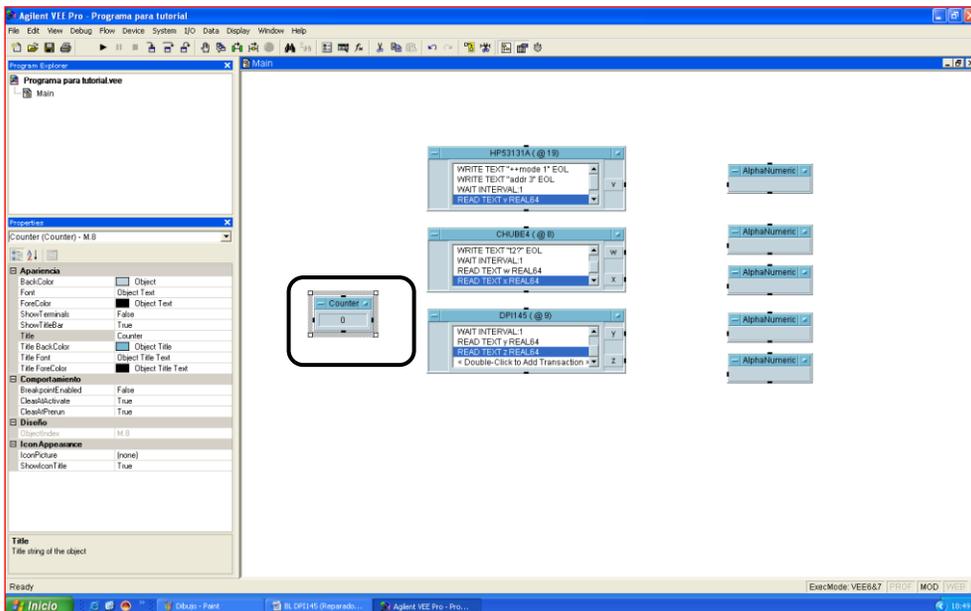


Ilustración 73 Contador.





Introducir un ciclo para registrar un número límite de datos. En el menú Flow > Repeat > For Range. (ilustración 74). From (Desde) se le da valor de 1, Thru (Límite) se escribe el límite de datos y finalmente Step (Incrementos), de cuanto en cuanto quiere que vaya la numeración. Para que vaya de uno en uno se le asigna el número 1. El until break es un ciclo también sin límites y con incrementos de valores de 1.

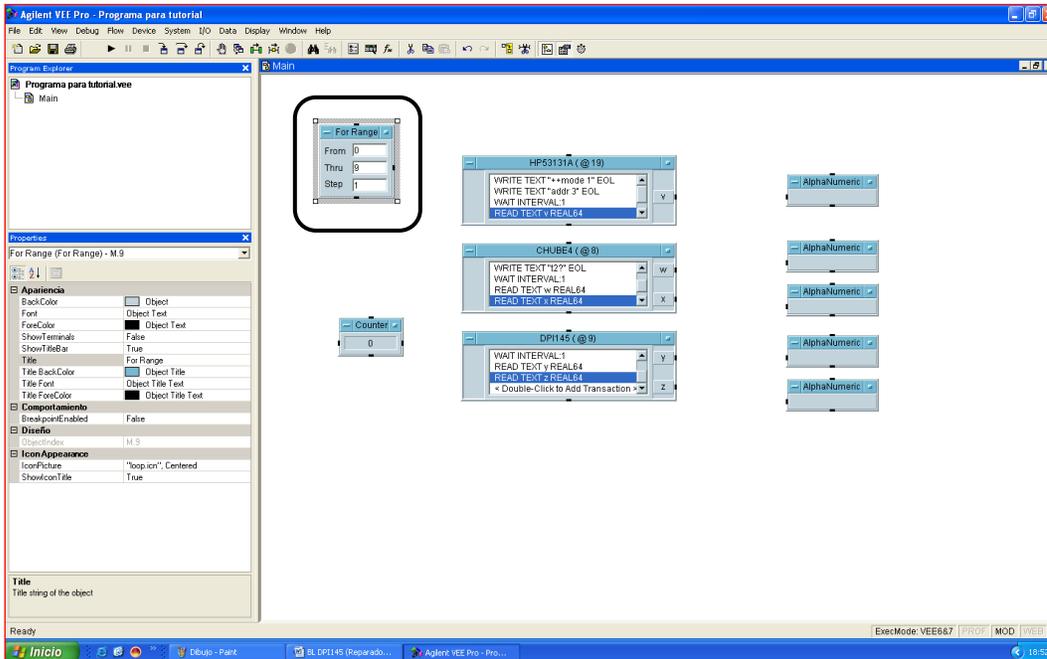


Ilustración 74 Ciclo para introducir el número límite de datos.

Se agregan 5 cuadros de gráfica en las cuales va a quedar en el eje de las X el número de dato, y en el eje de las Y la variable desde el menú Display > X vs Y Plot (ilustración 75).



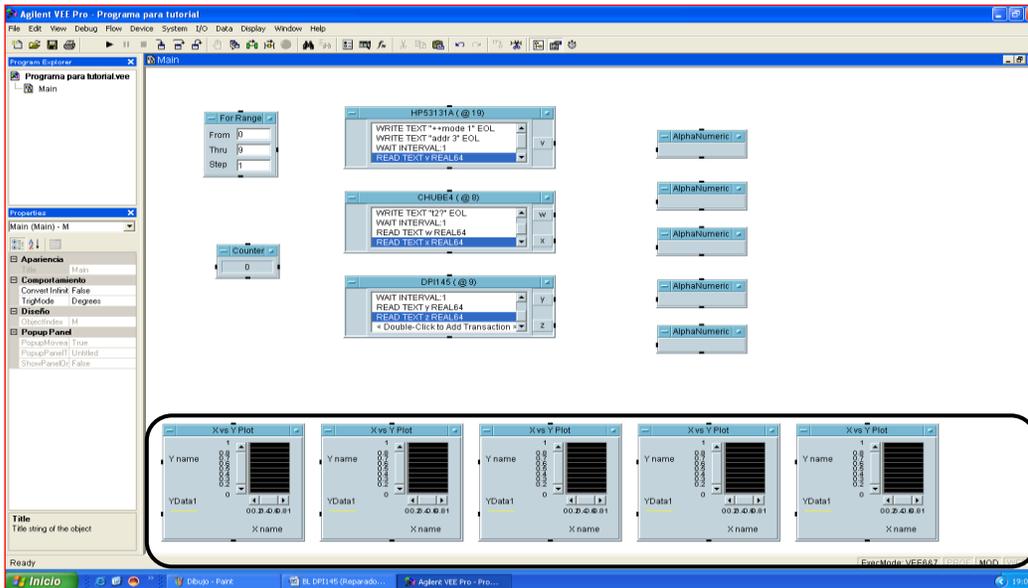


Ilustración 75 Inserción de gráficas.

Se agrega un cuadro para guardar los datos en un archivo de texto, que está en el menú I/O > To > File. Y se coloca en pantalla (ilustración 76).

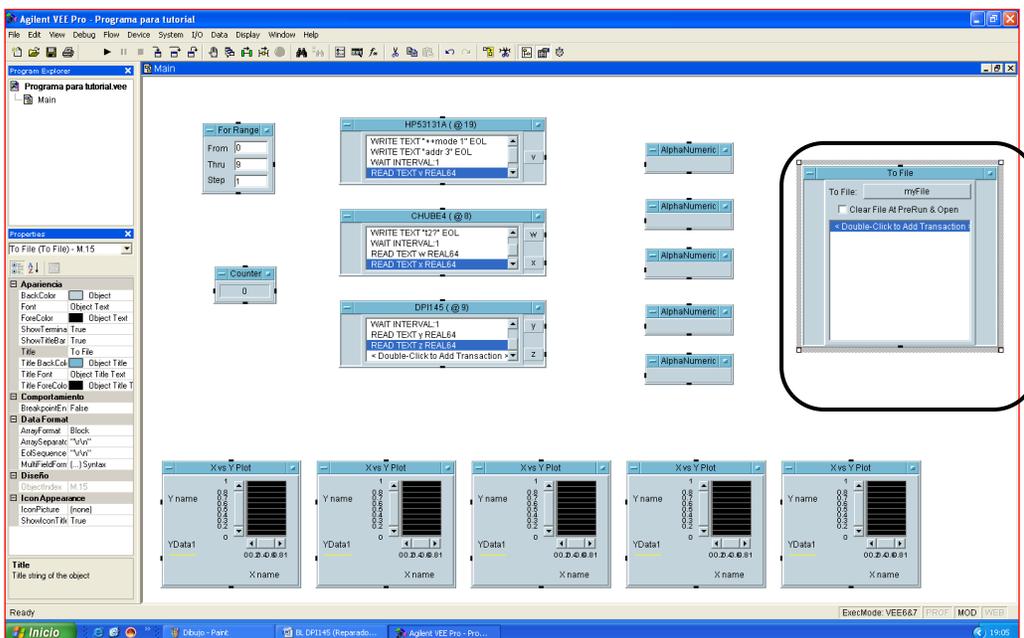


Ilustración 76 Cuadro To File para guardar los datos.

Dicho cuadro debe configurarse haciendo doble click donde dice: (< Double Click to Add Transaction >). Introducir un comando WRITE e escribir la instrucción siguiente: a, "\t", v, "\t", w, "\t", x, "\t", y, "\t", z. a, v, w, x, y, z son los nombres de las variables





en los que se guardarán los datos y "\t" representa una tabulación entre cada uno de los datos (ilustración 77).

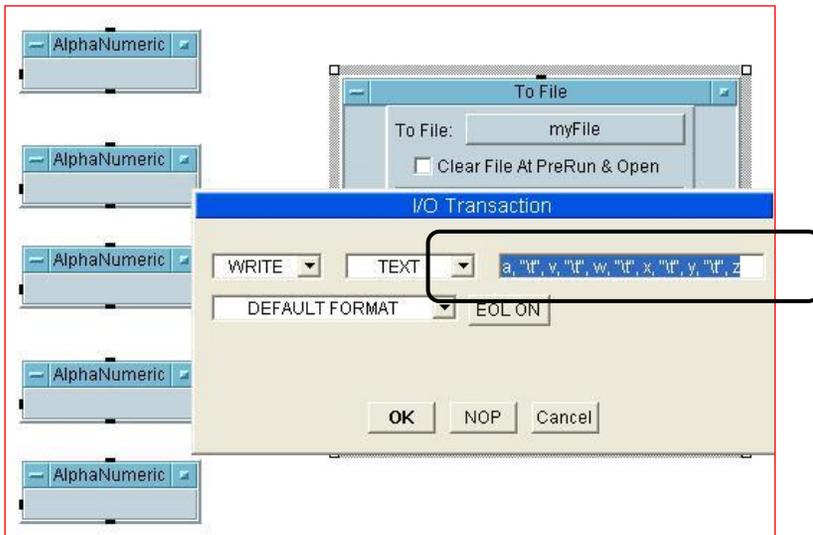


Ilustración 77 Variables asignadas a los datos que se guardarán en el archivo de texto.

Hay que fijar el número de dígitos de las etiquetas alfanuméricas. Para ello se selecciona la Etiqueta y haga click en la parte izquierda de la ventana en la opción properties; al lado de la opción Number Format hacer 2 clicks (ilustración 78).

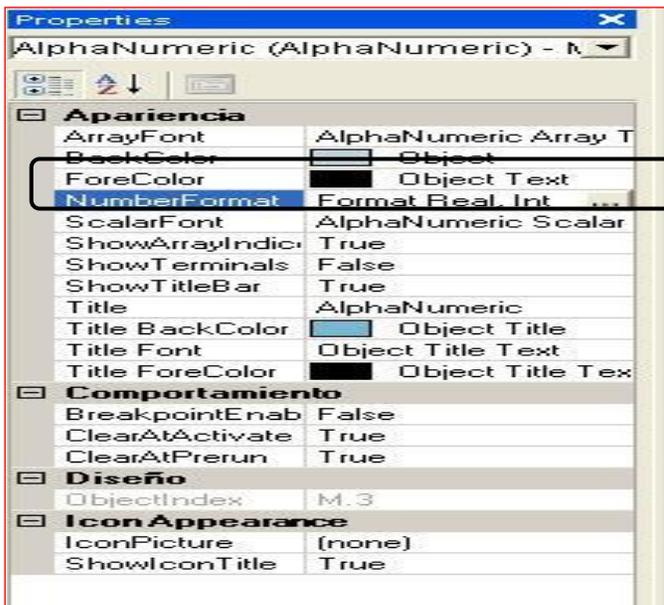


Ilustración 78 Modificación del formato de las etiquetas alfanúmericas.

Aparece un cuadro al cual se le modifica la opción Global Format, y en la opción real modificar a Fixed y cambiar el número de Fractional Digits según cada aparato. Para el





CHUBE4 son 3, para el DPI145 son 3 y para el HP53131A son 11; dar click en OK (ilustraciones 79 y 80).

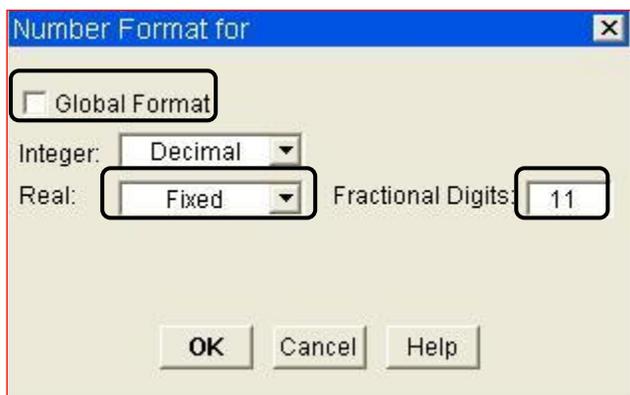


Ilustración 79 Cambio de dígitos del HP53131A.

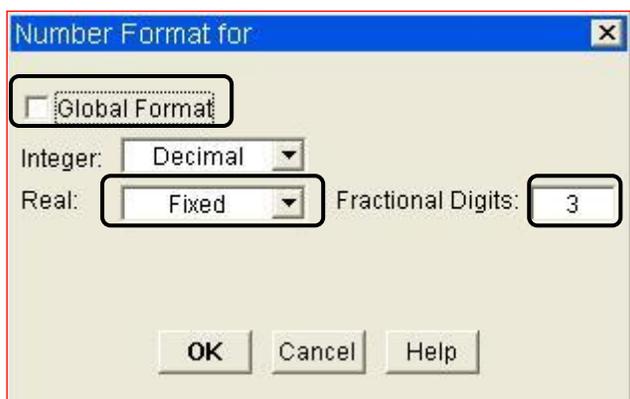


Ilustración 80 Cambio de dígitos para CHUBE4 y DPI145.

Ahora se interconectan las líneas. Del ciclo al Contador, del Contador a los Cuadros I/O, gráficas (eje X), y archivo de respaldo. De los cuadros I/O va a gráficas (eje Y), etiquetas alfanuméricas y a la caja de archivo de texto de respaldo (ilustración 81).



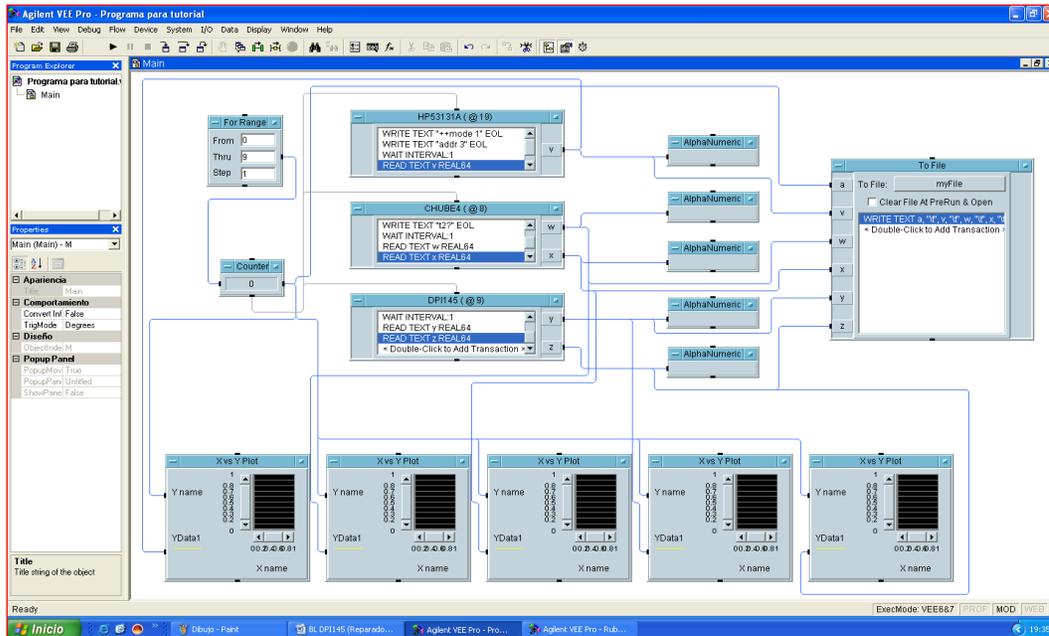


Ilustración 81 Estructura final de la adquisición de datos.

Se guarda el programa y se corre (ilustración 82).

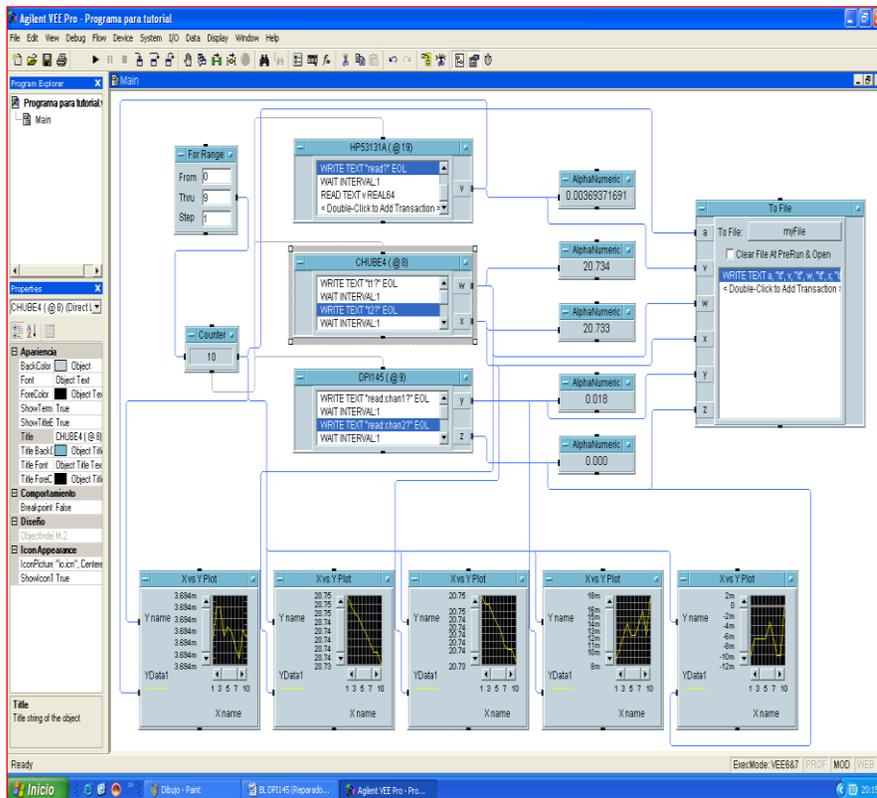


Ilustración 82 Corrida de la adquisición de datos.





Comunicación de las antenas Bluetooth

En el laboratorio se desarrollaron programas de adquisición inalámbrica de datos por bluetooth por medio del software VEE 7.0. La ilustración 83 y 84 muestran el arreglo de las antenas y la configuración del programa de calibración de los termómetros de platino.

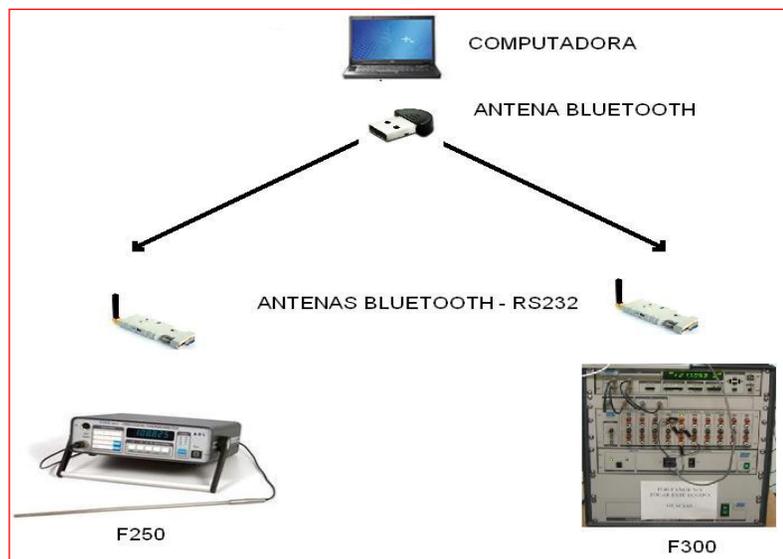


Ilustración 83 Configuración inalámbrica de la toma de datos para la calibración de temperatura.

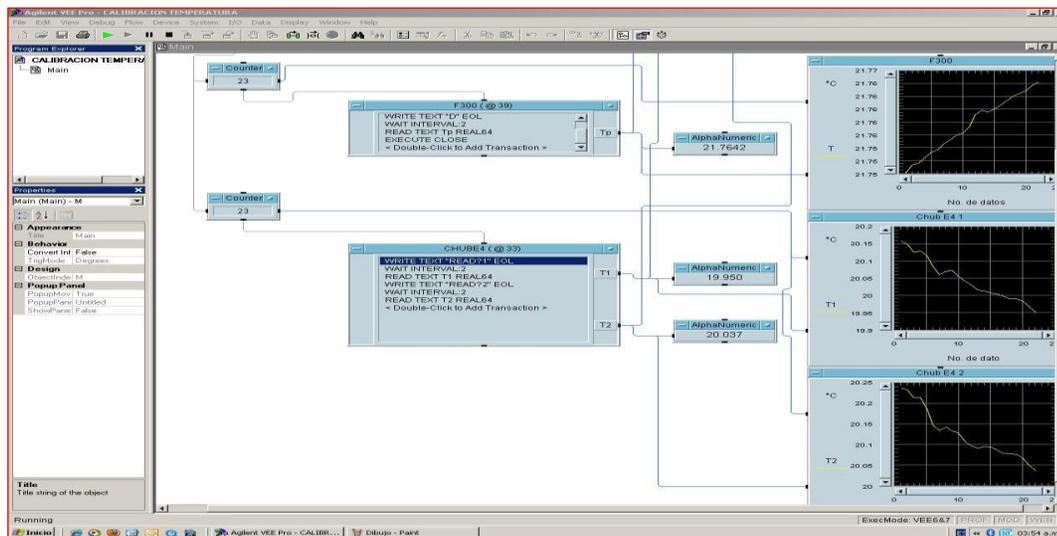


Ilustración 84 Programa de adquisición inalámbrica de datos empleado para la calibración de temperatura.

A continuación se describirá como comunicar el indicador de temperatura F250 por Bluetooth.





Comunicación del indicador de temperatura F250 por RS232/Bluetooth.

Se debe configurar primero el indicador de temperatura modificando los 8 switches que se encuentran en la parte posterior del indicador. El equipo se configura del siguiente modo:

Switch No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Position	1	1	0	1	1	1	1	1

Con esta configuración se puede ver que:

Baud rate	Switch		
	1	2	3
4800	1	0	0
9600	1	1	0
19200	1	1	1

Parity	Switch	
	4	6
No Parity	1	1 or 0
Even Parity	0	1
Odd Parity	0	0

Bits	Switch
	5
7 Bits	0
8 Bits	1

Stop Bits	Switch
	7
1 Stop Bit	0
2 Stop Bit	1

La configuración del F250 por RS232 con conector de 9-Pin es:

Computadora	Función	F250
2	Rx	2
3	Tx	3
4	DTR	4
5	GND	5
6	DSR	6
7	RTS	7
8	CTS	8





La antena cuenta con un switch que le da la configuración con la que se desea comunicar. Como se muestra en la ilustración 85.

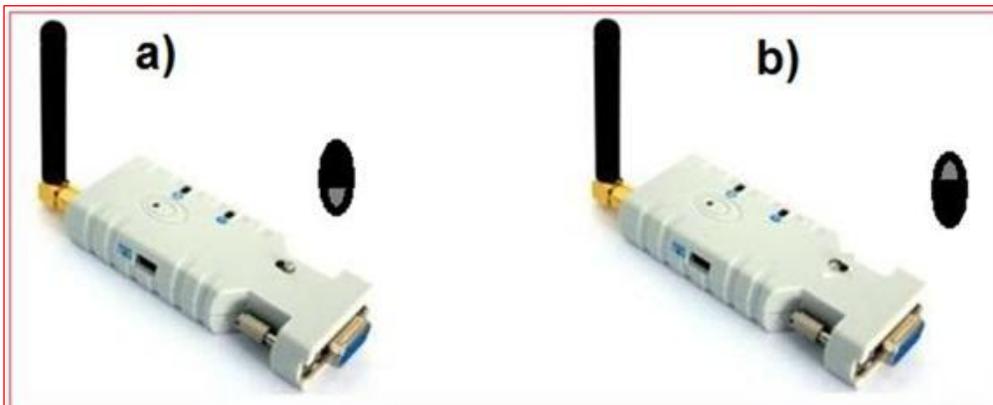


Ilustración 85 Switch de configuración de las antenas a) Configuración de acuerdo a la ilustración 17 de este anexo y b) Configuración de acuerdo a la ilustración 1 de este anexo.

Se conecta la antena a corriente eléctrica y a un puerto COM de la computadora en configuración (a) de acuerdo a la ilustración 85 y se cambian las propiedades de la antena con el programa Willies Computer Software Co, en la dirección Inicio> Todos los programas> Willies Computer Software Co> WCSC Wireless Adapter Configuration> Configuration Utility (GUI). Y se abre una ventana como se muestra en la ilustración 86.



Ilustración 86 Ventana principal del Wireless Bluetooth Serial Configuration Utility.





Seleccionar en COM Port el número de puerto serial al que se conectó la antena y dar click en Get Adapter Info.

Mostrará las propiedades de la antena; las cuales se modifican a la configuración del indicador F250. Baud Rate: 9600, Parity: None, Flow Control: disable, Discovery Mode: Discoverable, Stopbits: Two, Mode: Slave, Auto-Connect: On, Escape: Disabled, Adapter Name: Slave05, Password: 1234, Adapter Address: 00126f02af5e y Remote Address: 001f8100830. Cabe mencionar que Adapter Adress es la dirección de la antena y no puede ser modificada y Remote Address es la dirección de la antena Bluetooth del ordenador a la que se va a conectar el Indicador de temperatura F250. Posteriormente aplicar la nueva configuración a la antena haciendo click en Program Adapter (ilustración 87) y espere a que aparezca la ventana Device programmed. De click en Aceptar y cierre la ventana del programa de configuración de la antena.



Ilustración 87 Programación de la antena Bluetooth.

Desconectar la antena de la computadora, cambiar el switch de configuración a (b) de acuerdo a la ilustración 85, se conecta nuevamente a corriente eléctrica y al puerto serial del indicador F250. También se enciende el indicador. Cabe mencionar que la antena incluye un adaptador para cambiar su entrada de hembra a macho “mini gender changer”





(ilustración 88), la cual es necesaria para éste indicador, los indicadores que trabajan con la configuración (a) de la antena, usualmente no requieren este dispositivo.



Ilustración 88 Mini gender changer.

Se habilita el dispositivo bluetooth de la computadora y se abre el programa de dispositivos Bluetooth en Inicio> Panel de Control> Dispositivos Bluetooth. Aparece la pantalla de la ilustración 89 y se da click en agregar para abrir el asistente para agregar dispositivos Bluetooth, al cual habilite la persiana *Mi dispositivo está configurado y listo para ser detectado (ilustración 90) y se da click en siguiente.



Ilustración 89 Pantalla principal de Dispositivos Bluetooth.





Ilustración 90 Asistente para agregar dispositivos Bluetooth.

A continuación se selecciona el dispositivo Bluetooth que se desea agregar (Slave05) y se da click en siguiente (ilustración 91).



Ilustración 91 Asistente para agregar dispositivos Bluetooth.

En las opciones que posteriormente aparecen seleccionar *Usar la clave de paso que está en documentación e introducir la clave: 1234 y dar click en siguiente (ilustración 92).





Ilustración 92 Introducción de clave de paso para agregar dispositivo.

Finalmente la computadora asignará 2 puertos COM, uno de salida “60” y otro de entrada “61”, el importante para la comunicación es el puerto de salida (ilustración 93) y se da click en finalizar y se cierra la ventana de dispositivos bluetooth.

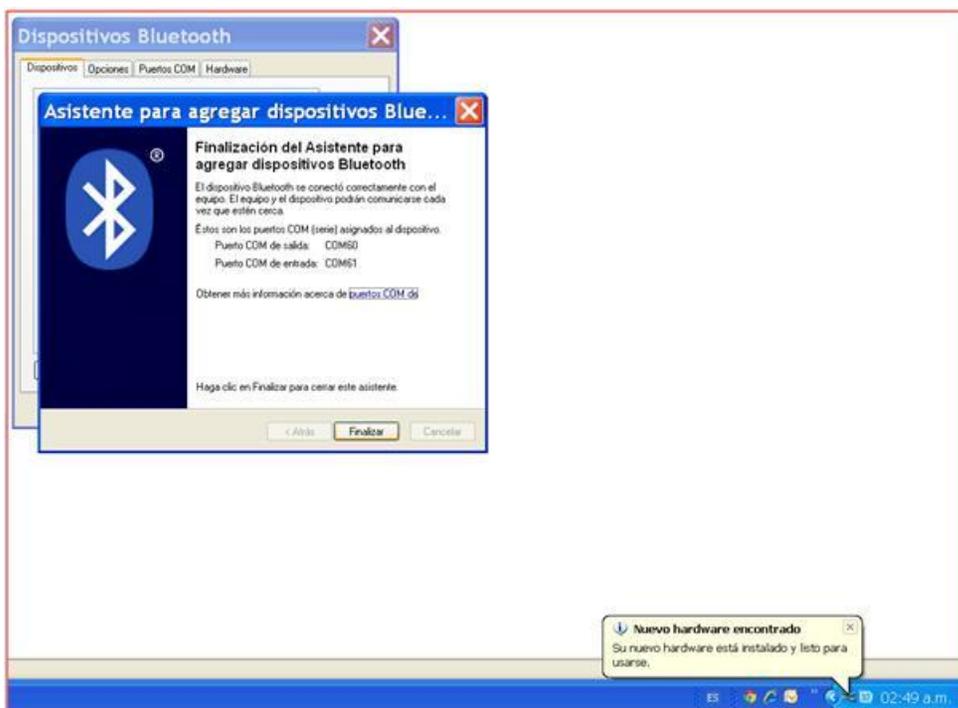


Ilustración 93 Finalización del asistente para agregar dispositivos bluetooth.





Para comunicar el equipo desde hyper terminal, se abre esta aplicación en Inicio> Todos los programas> Accesorios> Comunicaciones> Hyper Terminal, aparece la ventana de la ilustración 94, se le asigna un nombre a la conexión (el 60) y se da click en Aceptar.

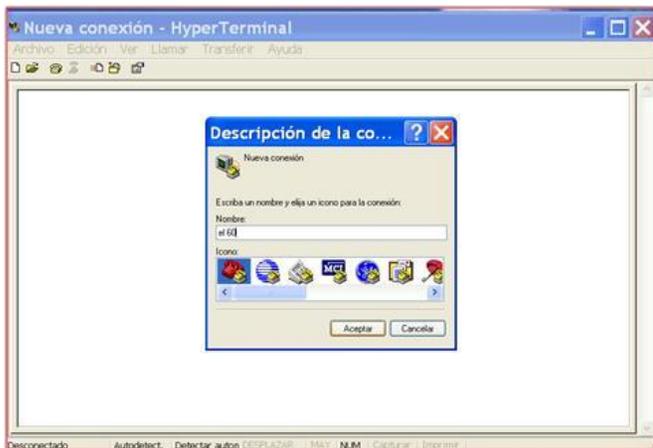


Ilustración 94 Pantalla principal de hyper terminal.

Se muestra la ventana Conectar a, en la que se selecciona el puerto 60 y se da click en Aceptar. Hacer click en el menú Archivo> propiedades y se muestra la ventana Propiedades del 60. Dar click en la pestaña configuración (ilustración 95).



Ilustración 95 Propiedades del 60.

Hacer click en configuración ASCII (ilustración 96).



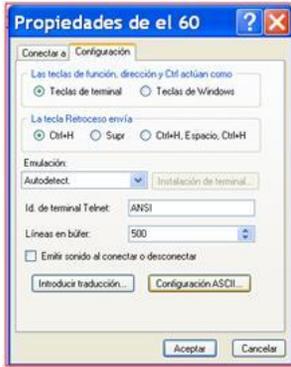


Ilustración 96 Pestaña configuración de propiedades del 60.

Habilitar todas las persianas y se hace click en aceptar (ilustración 97) y dar click en aceptar en la ventana Propiedades de el 60.



Ilustración 97 Configuración ASCII.

Ahora escribir “A0”. Comando para tomar la temperatura del canal A del indicador o bien “A1” para tomar la temperatura del canal B del indicador (ilustración 98).

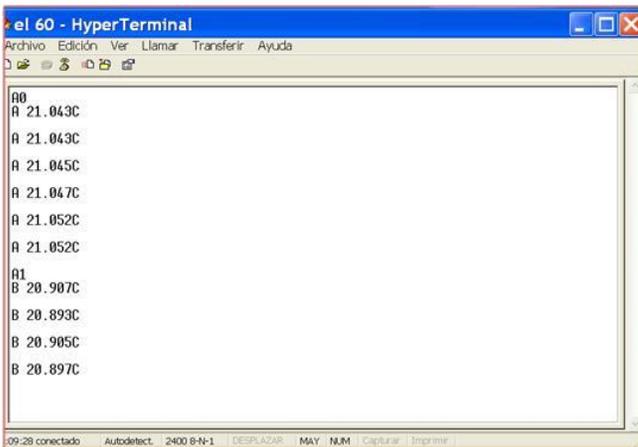


Ilustración 98 Comunicación finalizada del F250 con hyper terminal.





ANEXO 4. PRODUCTOS Y TRABAJO A FUTURO

Sesión técnica 23-mayo-2012

<http://www.termo.esiqie.ipn.mx/spanish/9simpo2012/program.html>

THERMODYNAMICS LABORATORY
APPLIED TO SUPERCRITICAL FLUIDS PROCESSES
POSTGRADUATE STUDIES AND RESEARCH SECTION
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

“Determinación experimental de la densidad del sistema (ácido carmínico + agua) a 313 K”

Presenta:
Rubén Pólux Mendo Sánchez

Asesor:
Dr. Luis Alejandro Galicia Luna

SIMPO QUIMIA'2012
IX SIMPOSIO INTERNACIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA ESQIE
EDUCACIÓN Y TECNOLOGÍAS DEL FUTURO







Ruben-Polux Mendo-Sanchez | [Logout](#)

Registration	Abstract # RS40867B
Activities/Courses	Status: Waiting for evaluation
Abstracts/Papers	
Event Website	
My Registrations	
Personal Data	
Password Change	
Contact us	
Logout	

General data

Sector Session	04 - Phase equilibria and solutions
Presented as	Poster

Abstract

Compressed densities for (carminic acid + water) in the (313 to 363) K temperature range and at pressures up to 20.0 MPa

Mendo RP¹, Luis² - ¹IPN - Thermodynamic laboratory, ²Instituto Politecnico Nacional - Laboratorio de Termodinamica SEPI-ESIQIE

Volumetric properties are important in chemical engineering for the design, simulation and optimization of separation processes, the aim of this work is to present the experimental densities for the binary system (carminic acid + water) in the compressed liquid region. Measurements were performed in a vibrating tube densimeter (VTD) from Anton Paar in the range of (313 - 363) K and (1 - 20) MPa. Calibration method for the VTD used water and nitrogen as reference fluids. Good agreement was found between experimental and calculated data using an empirical 6-parameter equation





Trabajo a futuro

This preliminary program is subject to change.

AIChE®

[Start](#) | [Browse by Group/Topical](#) | [Author Index](#) | [Keyword Index](#)

Compressed Liquid Densities for Carminic Acid + Ethanol in the Temperature Range of (313 to 363) K

Rubén P. Mendo-Sánchez, Laboratorio de Termodinámica, SEPI-ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Mexico D.F., Mexico, Luis A. Galicia-Luna, INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL-ESIQIE, Mexico, Mexico and Octavio Elizalde-Solis, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL-ESIQIE, México, D. F., Mexico

Thermodynamic properties obtained through experimentation are the fundamental basis for the development of models used to represent and predict the behavior of fluids. Volumetric properties are important in chemical engineering for the design, simulation and optimization of separation processes. This work presents density measurements for the binary mixture (carminic acid + ethanol) at temperatures from (313 to 363) K and pressures from (10 to 200) bar using a commercial vibrating tube densimeter (VTD) from Anton Paar calibrated with water and nitrogen as reference fluids. The VTD was connected through a tubing line to a loading cell in order to perform density measurements for the studied system. A needle valve allows the homogeneous fluid contained in the loading cell to flow and fill the VTD. The method used was the static synthetic. In order to observe directly the system behavior, the experimental vibrating period, temperature and pressure are registered and plotted using a data acquisition program (Agilent, VEE 7.0). The multimeter, temperature indicator and evaluation unit are communicated with the computer through RS-232/Bluetooth and a multi-parallel RS-232/USB serial interface adapter (Model: 2403, Sealevel) Experimental data were correlated with 6-parameter equation.

Extended Abstract: File Not Uploaded

See more of this Session: [Area 1a Poster Session](#)
See more of this Group/Topical: [Engineering Sciences and Fundamentals](#)

