

Estudo do índice de refração de soluções líquidas binárias formadas por álcool e água em diferentes temperaturas

Study of the refractive index of binary liquid mixtures formed by alcohol and water at different temperatures

Alessandro Cazonatto Galvão, Weber da Silva Robazza, Iola Radetski da Silva, Cíntia Mara de Almeida

Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Departamento de Engenharia de Alimentos, SC, Brasil

Resumo

O estudo refratométrico de soluções líquidas binárias pode fornecer informações relevantes relacionadas ao comportamento das moléculas presentes em uma solução. No presente trabalho foram determinados os valores de índice de refração para as soluções líquidas binárias formadas por água e etanol ou isopropanol, assim como os desvios de índice de refração, nas temperaturas de 293 K, 303 K, 313 K, 323 K e 333 K para toda a faixa de composição molar. Para a solução de etanol e água, com o aumento da concentração, os valores de índice de refração aumentam até atingir um valor máximo e posteriormente diminuem. Comportamento semelhante foi observado para a solução de isopropanol e água, porém ao atingir valores máximos, os índices de refração permaneceram praticamente constantes. Para uma mesma fração molar, observa-se que o índice de refração diminui conforme a temperatura aumenta, devido ao aumento da velocidade da luz no meio, indicando o enfraquecimento das interações moleculares com o aumento da temperatura. Os valores de desvio de índice de refração experimentais apresentaram valores positivos para todas as soluções estudadas, indicando a existência de fracas interações intermoleculares nas soluções. A equação de Redlich-Kister foi aplicada satisfatoriamente na correlação dos valores do desvio de índice de refração.

Palavras-chave: índice de refração, soluções binárias, interação molecular.

Abstract

The refractometric study of binary liquid solutions can provide information regarding molecular interactions. In the present study it was determined the refractive index values for binary liquid mixtures containing ethanol and water or isopropanol and water, as well as the deviations of refractive index at 293 K, 303 K, 313 K, 323 K and 333 K for the whole composition range. For ethanol-water solution when the concentration increased, the refractive index values increased up to a maximum value and thereafter decreased. Similar behavior was observed for the isopropanol-water solution, but after reaching maximum values, the refractive indices remained nearly constant. For a same concentration, it is noticed that the refractive index decreases as the temperature increases, for both solutions, indicating that the molecular interactions decreases, due to an increase of the speed of light in the mixture. Deviations of experimental refractive index values were positive for all cases, indicating the existence of weak molecular interactions. The Redlich-Kister equation was applied to correlate the experimental values of refractive index deviation satisfactorily.

Keywords: refractive index, binary solutions, molecular interaction.

1 Introdução

Soluções formadas por álcool e água são de grande interesse tanto do ponto de vista teórico, quanto do ponto de vista aplicado. Do ponto de vista teórico, uma série de propriedades da solução de álcool e água têm comportamento anômalo em função da fração molar da solução. São exemplos a viscosidade, a absorção do som dentre outras grandezas termodinâmicas (Sedov e Solomonov, 2012). Para moléculas de álcool primário (RCH_2OH) essas anomalias são de modo geral atribuídas à competição da interação da água com a parte polar do álcool (OH), capaz de formar ligação de hidrogênio, e a parte apolar relativa à cadeia carbônica, que é resistente à interação com a água (Zheng e Roberts, 1996). Do ponto de vista aplicado, essas soluções são frequentemente usadas em estudos de equilíbrio químico, velocidade de reações e solubilização de moléculas hidrofóbicas (Wakisaka e Ohki, 2005).

Soluções de água-álcool são amplamente aplicadas em vários processos tecnológicos como solventes, meios de dispersão, agentes de extração, agentes desinfetantes e detergentes (Kuchuk et al., 2012).

Para Sedov e Solomonov (2012), as ligações de hidrogênio entre moléculas de álcoois alifáticos e água têm atraído à atenção de pesquisadores, que utilizam métodos experimentais e modelos matemáticos, a fim de determinar suas propriedades energéticas, dinâmicas e estruturais.

O comportamento de soluções binárias de água e álcool apresenta desvios em relação ao comportamento

de soluções ideais. Estas soluções têm sido amplamente estudadas através de abordagens experimentais e teóricas, tais como espectrometria de massa, emissão de raios-X e simulação da dinâmica molecular. A maioria dos estudos relata a existência de estruturas micro heterogêneas evidenciando a existência de separação de fase microscópica e mistura incompleta (Wakisaka et al., 1998).

Os álcoois são basicamente moléculas anfifílicas, compostas por um radical alquil não polar de comprimento variável e ajustável grau de ramificação e possuem pelo menos um grupo hidroxila dipolar, capaz de atuar tanto como doador, como receptor de elétrons na ligação de hidrogênio (Kaatz e Behrends, 2011).

Para Zheng e Roberts (1996), a água pode ser tratada como uma mistura de dois componentes, um com ligações de hidrogênio intactas, que dominam à baixa temperatura, e outro, mais provavelmente com ligações de hidrogênio rompidas, que aumentam em número com o aumento da temperatura. De acordo com Gepert e Hachula (2007), na formação de soluções, as ligações de hidrogênio existentes nos componentes puros são parcialmente quebradas e, simultaneamente, ligações são formadas entre os diferentes tipos de moléculas.

As propriedades termodinâmicas da água líquida, no qual dominam as ligações de hidrogênio, dependem das contribuições energéticas de flexão e alongamento dessas ligações, como das frequências de vibração intramoleculares e intermoleculares, que são alteradas consideravelmente pelas deformações

das ligações de hidrogênio (Henn e Kauzmann, 1989).

Do ponto de vista macroscópico, água e álcoois de baixo peso molecular são completamente miscíveis, porém microscopicamente há sinais de não miscibilidade e formação de *clusters* ou aglomerados de moléculas de água ou álcool (Riobóo et al., 2009).

Segundo Kuchuk et al. (2012), moléculas de álcool, ao incorporar-se na estrutura tetraédrica da água, podem alterar a conformação da estrutura da água. Após a dissolução de pequenas quantidades de álcool, a estrutura da água é mantida, em grande parte, porém ocorrem pequenas deformações que vão influenciar diretamente nas propriedades termodinâmicas da solução, como por exemplo o aumento da viscosidade das soluções de álcool-água. O mesmo é observado no caso da introdução de baixo teor de água em álcool. Na região de concentrações médias, pode ocorrer uma alteração na estrutura de ambos os componentes e a formação de *clusters* de água e álcool, resultando em um aumento da influência de moléculas de álcool na estrutura da água.

O índice de refração é uma propriedade física que pode ser utilizada na caracterização e identificação da pureza de líquidos, sendo definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e na substância analisada devido a interação de ondas eletromagnéticas com a matéria (Singh, 2002).

Segundo Fowles (1989), o índice de refração é dependente de parâmetros internos que dizem respeito à estrutura atômica ou molecular do material e de parâmetros externos como temperatura,

comprimento de onda da radiação, pressão, campo elétrico e magnético.

As aplicações da refratometria são exploradas em diversos processos industriais, tais como bebidas, fármacos, alimentos, cosméticos, químicos e polímeros, devido ao fato que a grandeza está diretamente associada a alterações na concentração e composição de soluções e misturas de solventes (Singh, 2002).

Grande parte das misturas de fluidos apresenta comportamento diferente em relação às soluções ideais, uma vez que somente soluções constituídas por moléculas semelhantes em tamanho e de mesma natureza química se aproximam da idealidade. Sendo assim, o desvio da idealidade inerente a uma solução real é expressa por grandezas chamadas de funções em excesso. Grandezas de soluções como o volume em excesso V^E , entalpia em excesso H^E , energia de Gibbs em excesso G^E e também o desvio do índice de refração Δn , fornecem informações qualitativas dos possíveis tipos de interações moleculares presentes em uma solução (Prausnitz et al., 1999).

Neste estudo foram determinados os índices de refração de soluções líquidas binárias formadas por água e etanol ou isopropanol em toda a faixa de composição molar e para a faixa de temperatura entre 293 K e 333 K, com o objetivo de verificar a influência da temperatura e concentração da solução no índice de refração e obter informações relacionadas às interações moleculares das soluções. Com a finalidade de verificar a intensidade das interações moleculares presentes na solução, os resultados experimentais

foram utilizados na determinação de valores para a variação do índice de refração da solução. Os resultados gerados foram correlacionados pela equação empírica de Redlich-Kister.

2 Material e Método

No presente estudo foram utilizados os álcoois etanol e isopropanol, ambos com composição mássica de 99,5% e água destilada. As soluções líquidas binárias foram preparadas por intermédio de uma balança com incerteza experimental de $\pm 1 \times 10^{-3}$ g.

Os valores de índice de refração foram obtidos através de um refratômetro óptico do tipo ABBE, com incerteza experimental de 3×10^{-4} . O acompanhamento das temperaturas de ensaio foi efetuado utilizando-se um termômetro de bulbo com incerteza experimental de $\pm 0,5$ K. O estudo experimental foi conduzido variando-se a fração molar do álcool na solução para todo o intervalo de composição molar (entre 0 e 1).

Cada solução previamente preparada foi acondicionada em uma célula de vidro encamisada, com volume de aproximadamente 140 ml e com tampa de cortiça com um conta gotas pré-instalado para remoção das amostras. A total homogeneização da solução no interior da célula foi alcançada devido à aplicação de agitação magnética incessante na solução no decorrer de todo o experimento. Tanto a célula de vidro como o refratômetro foram interligados a um banho termostático com estabilidade de $\pm 0,2$ K. As determinações experimentais foram realizadas nas temperaturas de 293,2 K, 303,2 K, 313,2 K, 323,2 K e 333,2 K para

cada fração molar estudada e com tempo de termostatização de duas horas.

3 Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de índice de refração obtidos experimentalmente para as soluções de água e álcool para todas as composições molares e temperaturas estudadas.

A partir dos dados apresentados pela Tabela 1 representa-se o comportamento do índice de refração das soluções de água e álcool em função da composição molar e da temperatura conforme disposto na Figura 1.

Analisando os resultados apresentados tanto na Tabela 1 como na Figura 1, observa-se que, para a solução de etanol e água, os valores de índice de refração aumentam até determinada fração molar, atingindo valores máximos e reduzem em concentrações maiores, refletindo alterações nas interações moleculares. A solução de isopropanol e água apresenta um comportamento um pouco semelhante, porém após atingir valores máximos de índice de refração, os valores se mantêm praticamente constantes. Em relação ao comportamento da solução etanol-água, é importante ressaltar que o índice de refração é comumente utilizado para determinar a concentração de etanol em água, de forma que a existência de um ponto de máximo pode ser um limitante para esta aplicação.

Riobóo et al. (2009), apresenta um resultado semelhante em relação à solução de etanol e água, em que atingiu um máximo no valor do índice de refração com 59% em mol de etanol e para concentrações superiores os

valores de n apresentaram uma diminuição. A existência de um ponto de máximo no índice de refração pode representar um indício importante de uma possível formação de aglomerados (*clusters*) entre moléculas de água ou álcool. Mesmo que estudos isolados de

refratometria de soluções não comprovem a formação de *clusters* em uma solução, estudos utilizam o índice de refração para discutir a formação de aglomerados.

Tabela 1: Valores de índice de refração para as soluções hidroalcoólicas avaliadas a diferentes frações molares e temperaturas

x_1	293,2 K	303,2 K	313,2 K	323,2 K	333,2 K
Etanol (1) + Água (2)					
0,0000	1,3341	1,3330	1,3317	1,3302	1,3284
0,1014	1,3497	1,3471	1,3450	1,3424	1,3403
0,1985	1,3586	1,3552	1,3499	1,3466	1,3452
0,3009	1,3626	1,3592	1,3556	1,3533	1,3496
0,3995	1,3648	1,3611	1,3575	1,3539	1,3499
0,4997	1,3656	1,3618	1,3579	1,3544	1,3509
0,5994	1,3659	1,3622	1,3582	1,3544	1,3508
0,7000	1,3659	1,3618	1,3579	1,3538	1,3499
0,8004	1,3651	1,3613	1,3572	1,3528	1,3484
0,9005	1,3643	1,3601	1,3563	1,3524	1,3482
1,0000	1,3638	1,3592	1,3549	1,3508	1,3464
Isopropanol (1) + Água (2)					
0,0000	1,3341	1,3330	1,3317	1,3302	1,3284
0,1004	1,3581	1,3534	1,3518	1,3488	1,3460
0,2014	1,3672	1,3641	1,3607	1,3564	1,3528
0,3000	1,3721	1,3679	1,3646	1,3603	1,3565
0,4002	1,3746	1,3706	1,3673	1,3639	1,3595
0,4995	1,3767	1,3728	1,3685	1,3643	1,3599
0,5995	1,3779	1,3738	1,3693	1,3654	1,3612
0,6999	1,3785	1,3739	1,3698	1,3651	1,3606
0,8005	1,3784	1,3741	1,3699	1,3656	1,3609
1,0000	1,3783	1,3742	1,3701	1,3653	1,3611

Kuchuk et al. (2012), determinou o índice de refração para as soluções de água-etanol, água-propanol, água-isopropanol e propanol-butanol concluindo que enquanto os resultados são dispostos praticamente de forma linear ao alterar o conteúdo dos álcoois no caso da solução álcool-álcool, em soluções de álcool-água, apresentam uma forma não linear, principalmente

na região de altas concentrações de álcool. Como o índice de refração de misturas binárias depende linearmente da concentração dos componentes em uma solução ideal, o caráter não linear do n nas soluções formadas por água-etanol, água-propanol e água-isopropanol, também pode servir como um indício em relação à existência de

aglomerados entre moléculas de água e álcool.

Para uma mesma fração molar percebe-se que o índice de refração diminui conforme a temperatura aumenta, para ambas as soluções estudadas. De acordo com Bhatia et al.

(2009), uma vez que a intensidade das interações intermoleculares diminui com o aumento da temperatura, o índice de refração (n) também diminui, devido ao aumento da velocidade da luz no meio.

Tabela 2: Desvio do índice de refração em função da fração molar da solução e das temperaturas estudadas

x_1	293,2 K	303,2 K	313,2 K	323,2 K	333,2 K
Etanol (1) + Água (2)					
0,0000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,1014	0,012590	0,009343	0,010948	0,010111	0,010075
0,1985	0,018600	0,016999	0,013595	0,012311	0,013227
0,3009	0,019560	0,018316	0,016919	0,016901	0,015784
0,3995	0,018830	0,017633	0,016532	0,015470	0,014309
0,4997	0,016660	0,015708	0,014607	0,013906	0,013505
0,5994	0,014000	0,013496	0,012594	0,011852	0,011611
0,7000	0,011010	0,010460	0,009960	0,009180	0,008900
0,8004	0,007230	0,007330	0,006931	0,006112	0,005593
0,9005	0,003460	0,003507	0,003708	0,003650	0,003591
1,0000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Isopropanol (1) + Água (2)					
0,0000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,1004	0,019562	0,016264	0,016245	0,015076	0,014317
0,2014	0,024198	0,022802	0,021266	0,019131	0,017814
0,3000	0,024740	0,022540	0,021380	0,019570	0,018290
0,4002	0,022811	0,021112	0,020232	0,019653	0,018013
0,4995	0,020522	0,019221	0,017619	0,016568	0,015166
0,5995	0,017302	0,016101	0,014579	0,014158	0,013196
0,6999	0,013464	0,012064	0,011224	0,010334	0,009313
0,8005	0,008918	0,008119	0,007461	0,007302	0,006324
1,0000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

A partir dos resultados do índice de refração para todas as soluções nas temperaturas estudadas, foi calculado o desvio do índice de refração (Δn) também conhecido como sinergia do índice de refração ou de sinergia absoluta do índice de refração (Belda et al., 2005), conforme representado pela Equação (1) em que n_{exp} representa o

valor experimental do índice de refração, n_i o valor do índice de refração para os componentes puros i e x_i representa o valor da fração molar do componente i na solução.

$$\Delta n = n_{exp} - \sum_{i=1}^2 n_i x_i \quad (1)$$

Valores positivos de Δn indicam fracas interações intermoleculares (forças de dispersão) e valores negativos de Δn são indicativos de fortes interações intermoleculares

(Bhatia et al., 2009). A Tabela 2 apresenta os resultados de desvio de índice de refração obtidos para as soluções e temperaturas investigadas.

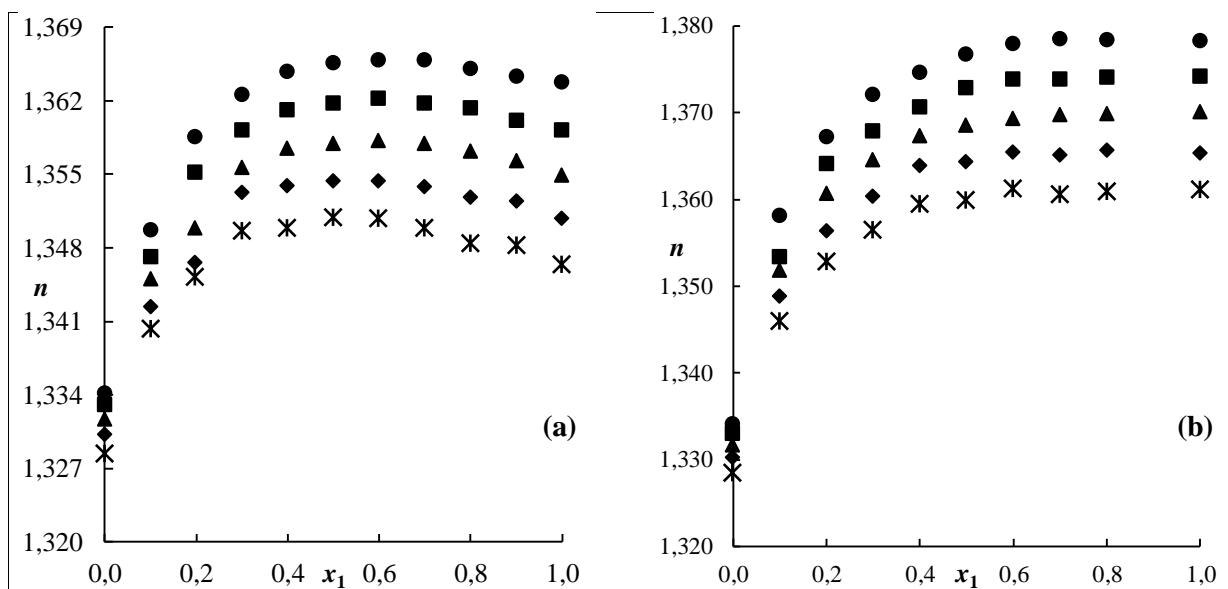


Figura 1 - Comportamento do índice de refração das soluções de etanol e água (a) e isopropanol e água (b) para toda a faixa de fração molar: ● 293,2 K; ■ 303,2 K; ▲ 313,2 K; ◆ 323,2 K; ✕ 333,2 K.

O comportamento de Δn em função da composição do álcool para todas as temperaturas estudadas é ilustrado na Figura 2, em que as linhas contínuas representam a correlação dos dados experimentais pela equação de Redlich-Kister (1948) conforme representa a Equação (2). Os parâmetros ajustáveis da equação A_j foram determinados pela resolução do sistema linear utilizando método de eliminação de Gauss implementado em plataforma livre Scilab. Na determinação dos parâmetros é realizada a minimização do erro existente entre os resultados experimentais e os valores calculados para cada ponto experimental pelo método dos mínimos quadrados. Na Tabela 3 são apresentados os valores

dos parâmetros ajustáveis juntamente com o desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e os valores calculados.

$$\Delta n = x_1(1 - x_1) \sum_{j=0}^k A_j(1 - 2x_1)^j \quad (2)$$

Neste estudo, tanto para a solução de etanol e água, como para isopropanol e água, os valores de desvio do índice de refração experimentais Δn , apresentaram valores positivos em toda a faixa de composição e para todas as temperaturas estudadas, indicando assim, a existência de um desvio positiva. Para as soluções em estudo, os efeitos energéticos, ou seja, as interações

intermoleculares surgem como resultado do rompimento da estrutura das moléculas de água seguido por interações moleculares entre álcool e água.

Para a solução de etanol e água, os valores de Δn aumentam até concentrações entre 0,3 e 0,4, apresentando valores máximos e reduzem posteriormente, para todas as temperaturas.

Um comportamento similar foi observado para a solução de isopropanol e água, em que os valores de Δn aumentam até concentrações próximas de 0,3, e em concentrações posteriores, os valores de Δn reduzem.

Analisando a Tabela 2 e Figura 2, observa-se que para uma mesma concentração, os valores de Δn apresentam uma redução conforme a temperatura aumenta.

Tabela 3: Coeficientes A_j para o ajuste pela equação de Redlich-Kister e desvio padrão médio σ existente entre os dados experimentais e os resultados do ajuste para soluções de água-etanol (12) ou água-isopropanol (13) a diferentes temperaturas

<i>Solução</i>	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
(12) a 293,2 K	0,066341	0,047513	0,048177	0,028709	-0,024023	0,000215
(12) a 303,2 K	0,062802	0,042995	0,043625	0,020333	-0,021568	0,000139
(12) a 313,2 K	0,060851	0,042801	-0,013983	-0,011398	0,083834	0,000852
(12) a 323,2 K	0,057798	0,046481	-0,014485	-0,026081	0,074033	0,001033
(12) a 333,2 K	0,054028	0,035238	0,013552	0,014169	0,022886	0,000492
(13) a 293,2 K	0,082334	0,056732	0,032757	0,062755	0,083969	0,000246
(13) a 303,2 K	0,075362	0,048662	0,060644	0,079178	-0,026095	0,000446
(13) a 313,2 K	0,070806	0,055071	0,034165	0,043820	0,051884	0,000134
(13) a 323,2 K	0,068638	0,054677	-0,001844	0,015021	0,117346	0,000405
(13) a 333,2 K	0,063148	0,049799	-0,000148	0,025771	0,101878	0,000396

Usualmente a equação de Redlich-Kister é aplicada na correlação de dados experimentais de grandezas de soluções. No presente estudo, esta equação é apenas um polinômio de ajuste, que têm por objetivo apresentar os dados correlacionados através de uma linha contínua (Lee e Park, 2012). O número de parâmetros a serem utilizados depende da complexidade das moléculas na solução, da qualidade e quantidade de dados experimentais disponíveis. Um sistema com quatro ou mais parâmetros é classificado como

complexo (Martins et al., 2000). No presente trabalho o ajuste apresentou os menores valores de desvio padrão médio ao aplicar cinco parâmetros (o uso de um número superior de parâmetros não proporciona melhora significativa na performance do modelo). Apesar da capacidade do modelo na correlação dos dados experimentais, observa-se resultados de qualidade inferior na região rica em álcool, principalmente quando as temperaturas são mais elevadas. Esse comportamento é um reflexo da incerteza experimental associada a

dificuldade em determinar o índice de refração de soluções mais suscetíveis a evaporação.

4 Conclusão

A partir do presente estudo, foi possível concluir que o índice de refração para soluções líquidas binárias formadas por água e etanol e água e isopropanol, apresenta alterações com a variação da concentração e temperatura. Essas alterações ocorrem devido à interação entre as moléculas de água e/ou álcool.

Para uma mesma concentração, a intensidade das interações intermoleculares diminui com o aumento da temperatura, para ambas as soluções, conseqüentemente, o índice de refração também diminui, devido ao aumento da velocidade da luz no meio.

Em ambas as soluções, os valores de desvio do índice de refração experimentais apresentaram valores positivos em toda a faixa de composição e para todas as temperaturas estudadas, indicando a existência de fracas interações moleculares baseadas em forças de dispersão.

Os valores de desvio de índice de refração podem ser satisfatoriamente correlacionados pela equação empírica de Redlich-Kister.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESC (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina) pelo apoio financeiro.

Referências

- Belda, R.; Herráez, J. V.; Diez, O. A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration. *Physics and Chemistry of Liquids*, v. 43, p.91-101, 2005.
- Bhatia, S. C.; Bhatia, R.; Dubey, G. P. Refractive properties and internal pressures of binary mixtures of octan-1-ol with chloroform, 1,2-dichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane at 298.15 and 308.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, v. 145, p.88-102, 2009.
- Fowles, G. R. *Modern optics*. 2nd ed. New York: Holt, Dover Publications, 1989.
- Gepert, M.; Hachula, B. Thermodynamic properties of binary mixtures of two alcohols. An application of the SERAS model to the description of very small excess molar functions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 135, p.196-206, 2007.
- Henn, A. R.; Kauzmann, W. Equation of state of a random network, continuum model of liquid water. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p.3770-3783, 1989.
- Kaatze, U; Behrends, R. Hydrogen bond fluctuations and dispersive interactions of alcohol/alkane mixtures: An ultrasonic relaxation study. *Chemical Physics Letters*, v. 510, p.67-72, 2011.
- Kuchuk, V. I.; Shirokova, I. Y.; Golikova, E. V. Physicochemical properties of water-alcohol mixtures of a homological series of lower aliphatic

- alcohols. *Glass Physics and Chemistry*, v. 38, p.460-465, 2012.
- Lee, J. -Y.; Park, S. -J. Density, refractive index, excess molar volumes and deviations in molar refraction at 298.15 K for binary and ternary mixtures of DIPE (OR TAME)+1-methanol (or 1-propanol)+trihexyltetradecylphosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 90, p.396-402, 2012.
- Martins, A.; Laurent, R.; Aznarez, S. B.; Postigo, M. A. Interactional parameters fitting in thermodynamics models. *Eclética Química*, v. 25, p.161-166, 2000.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 3th. ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- Redlich, O.; Kister, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 40, p.345-348, 1948.
- Riobóo, R. J. J.; Philipp, M.; Ramos, M. A.; Krüger, J. K. Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions. *The European Physical Journal E*, v. 30, p.19-26, 2009.
- Sedov, I. A.; Solomonov B. N. Gibbs free energy of hydrogen bonding of aliphatic alcohols with liquid water at 298 K. *Fluid Phase Equilibria*, v. 315, p.16-20, 2012.
- Singh, S. Refractive index measurement and its applications. *Physica Scripta*, v. 65, p.167-180, 2002.
- Wakisaka, A.; Ohki; T. Phase separation of water-alcohol binary mixtures induced by the microheterogeneity. *Faraday Discussions*, v. 129, p.231-245, 2005.
- Wakisaka, A.; Abdoul-Carime, H.; Yamamoto, Y.; Kiyozumi, Y. Non-ideality of binary mixtures water-methanol and water-acetonitrile from the viewpoint of clustering structure. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 94, p.369-374, 1998.
- Zheng, Y; Roberts, J. A. The temperature dependency of some of the thermodynamical properties of aqueous binary mixture systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 8, p.8089-8103, 1996.