

Evaluación del Composito Cloruro de 1-etil-(3-metoxisilil)propilimidazolío Anclado en una Matriz de Dióxido de Silicio como Agente Deshidratante de Bioetanol

Jessica Lorena Isaquita Rey

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Química

Directora

Luz Ángela Carreño Díaz

Química, Esp. Qca Analítica, M.Sc. en Química, Ph.D. en Química.

Codirector

Javier Plata Liévano

Químico, M.Sc. Ing. Tec. de Materiales.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

*A mi madre Verónica Isaquita
mujer empoderada, llena de amor y comprensión.*

*A todos aquellos que vivimos en un mundo de oscuridad,
vale la pena luchar por un rayito de luz.*

*A todos los que suben la cuesta empujando la piedra, una, y otra vez,
es posible llegar a la cima.*

Agradecimientos

A mi directora, Luz Ángela Carreño, a Marisol Fernández y Javier Plata por su respaldo, apoyo y comprensión

A mis compañeros del laboratorio de investigación LIQS y a todas las personas que fueron partícipes en el desarrollo de este logro.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General.....	15
1.2 Objetivos Específicos	15
2. Planteamiento del problema.....	16
3. Justificación	17
4. Marco teórico	19
4.1 Deshidratación de etanol	19
4.1.1 Destilación azeotrópica.	20
4.1.2 Destilación extractiva.....	20
4.2 Líquidos iónicos. LIs	21
4.3 Inmovilización de líquidos iónicos.....	22
5. Estado del arte.....	24
6. Metodología	26

	DESHIDRATACIÓN DE ETANOL CON SÍLICE/ [PMIM][Cl].	7
6.1	Síntesis del líquido iónico 1-metil-(3-trimetosixilil)propilimidazolio [PMIM][Cl]...	26
6.2	Anclaje del líquido iónico-Sílice (SiO ₂).....	26
6.3	Caracterización de los Materiales.....	27
6.4	Deshidratación de etanol asistida por ultrasonido	28
6.5	Monitoreo del proceso de deshidratación del etanol	29
6.6	Análisis de la reutilización del material	30
7.	Discusión y análisis de resultados.....	30
7.1	Síntesis y caracterización del material compuesto	30
7.1.1	Síntesis del líquido iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxixilil)propilimidazolio [PMIM][Cl].	31
7.1.2	Caracterización del líquido iónico [PMIM][Cl].....	31
7.1.3	Síntesis del Composito Sílice/ [PMIM][Cl].....	42
7.1.4	Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier	42
7.2	Deshidratación de etanol empleando el material LI-SiO ₂ sintetizado.....	45
7.3	Resultados del análisis del re-uso del composito	49
8.	Conclusiones	51
9.	Recomendaciones	51
	Referencias Bibliográficas	53

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Condiciones del proceso de deshidratación de 2mL de Etanol (93.81%) con cantidades variables de material composito a temperatura ambiente.....	29
Tabla 2 Asignación de las bandas del espectro infrarrojo a los grupos funcionales presentes en la molécula del líquido iónico [PMIM][Cl].....	32
Tabla 3 Descomposición de [PMIM][Cl] observado por TGA.....	35
Tabla 4. Resultados del proceso de deshidratación de bioetanol con el composito mediante Karl Fischer.....	46
Tabla 5. Resultados del proceso de deshidratación del bioetanol por monitoreo con Cromatografía de Gases-FID.....	47
Tabla 6. Datos re-uso analizados usando 2 mL de Etanol 93.81 %v/v por Karl Fischer.....	49

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructura química del Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio [PMIM]Cl/SiO ₂	31
Figura 2. Espectro Infrarrojo de Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio sintetizado	32
Figura 3. Comparación de los espectros infrarrojos del Líquido Iónico sintetizado con sus precursores.	33
Figura 4. Termograma del líquido iónico [PMIM][Cl].	34
Figura 5. a. Espectro IR de gases producidos a las temperaturas 295°C y 330°C. b. Espectro IR producto del análisis (rojo) vs espectro IR teórico (cian)	35
Figura 6 a) Espectro FTIR a 365°C, b) Espectro FTIR de HCl en estado gaseoso	36
Figura 7. Espectro RMN- ¹ H [PMIM][Cl].....	38
Figura 8. Estructura propuesta para el clúster que forma el líquido iónico [PMIM][Cl] en solución.	38
Figura 9 Espectro LDI del LI [PMIM][Cl] acercamiento de 130Da a 300Da.....	39
Figura 10. Espectro MALDI del Cluster formado de [PMIM][Cl] de 130 a 300Da	40
Figura 11. Espectro MALDI del Clúster formado de 300Da a 400Da	41
Figura 12. Reacción esquemática de la inmovilización del LI en la superficie del SiO ₂	42
Figura 13. Espectro IR [PMIM][Cl] en comparación con [PMIM][Cl] /SiO ₂	43

Figura 14. Espectro RMN- ²⁹Si muestra LI inmovilizado a la superficie de SiO₂ 44

Figura 15. Termogramas del LI, SiO₂ y el composito [PMIM][Cl]/SiO₂..... 45

Figura 16. Curva de Calibración %v/v Etanol vs área..... 46

RESUMEN

Título: EVALUACIÓN DEL COMPOSITO CLORURO DE 1-ETIL-(3-METOXISILIL)PROPILIMIDAZOLIO ANCLADO EN UNA MATERIZ DE DIÓXIDO DE SILICIO COMO AGENTE DESHIDRATANTE DE BIOETANOL *

Autor: Jessica Lorena Isaquita Rey**

Palabras Calve: Deshidratación, líquido iónico, TGA e IR

Resumen: El bioetanol es una alternativa para el reemplazo de combustibles fósiles, que se produce por fermentación a partir de diferentes materias primas, y puede ser utilizado si su porcentaje de agua en peso es menor a 0.5%. El bioetanol se obtiene con porcentajes de agua entre 3% y 5%, lo cual ocasiona que al entrar en contacto con los componentes internos de los carros se produzca corrosión; debido a lo anterior el presente trabajo de investigación se propuso evaluar la capacidad de remoción de agua que presenta un composito heterogéneo formado por una matriz inorgánica y un sustrato iónico en fase líquida, empleando como SiO₂ como estructura de soporte y el líquido iónico (LI) Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio, respectivamente.

El LI anclado sobre la matriz de dióxido de silicio fue preparado mediante la inmovilización directa, formando un enlace covalente entre el organosilano del LI y los hidróxidos laminares del SiO₂, manteniendo una relación másica de 0,2 de LI/SiO₂. Para determinar las propiedades del composito, este se caracterizó mediante las técnicas FTIR, TGA. Se determinó que el LI se ancló sobre la superficie de la sílice mediante de la formación de un enlace covalente. El material se evaluó para la remoción de agua de una solución de etanol del 93,81%; para ello se puso en contacto con diferentes cantidades de composito en un baño ultrasónico a diferentes tiempos y a temperatura ambiente, logrando una remoción máxima del 35,7% del agua cuando se ponen en contacto 1,098 g de composito con 2 mL de etanol hidratado por un tiempo de 50 min en un baño ultrasónico, se obtuvo un etanol con una pureza máxima de 96.01%. El monitoreo de deshidratación se llevó a cabo por Karl Fischer y Cromatografía de Gases.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz, PhD

Química. Codirector: Javier Liévano Plata, Msc Ingeniería de Materiales.

ABSTRACT

Title: EVALUATION OF THE COMPOSITE CHLORIDE OF 1-ETHYL- (3-METOXISILYL) PROPOLIMIDAZOLIO ANCHORED IN A SILICON DIOXIDE MATERIAL AS A BIOETHANOL DEHYDRATING AGENT *

Author: Jessica Lorena Isaquita Rey**

Keywords: Dehydration, ionic liquid, TGA e IR

Abstract: Bioethanol is the most popular biofuel, it is produced by fermentation from different raw materials, and can be used if its water content (weight %) is lower than 0.5%. Industrial bioethanol still has water percentages between 3% and 5% and cannot be used with this water content at it causes corrosion in the machine engines. In this research work, we proposed to evaluate the dehydration capacity of composite formed by an inorganic matrix (silica) and anchored to the ionic liquid 1-Methyl- (3-trimethoxysilyl) propylimidazolium chloride.

The IL anchored to the silica matrix was prepared by direct immobilization, forming a covalent bond between the organosilane group in the IL and the hydroxides on the SiO₂, maintaining a mass ratio of 0.2 IL / SiO₂. To determine the properties of the composite, it was characterized by Mass Spectrometry LDI and MALDI, NMR ¹H, FTIR, and TGA-FTIR techniques. It was determined that the IL was anchored to the surface of the silica by the formation of a covalent bond. The material was evaluated for the removal of water from a 93.81% solution; for this, the solution was set in contact with different quantities of composites in an ultrasonic bath at different times and at room temperature. It was determined that using 1,098 g of composition with 2 mL of hydrated ethanol for a time of 50 min in an ultrasonic bath, the maximum removal of water was 35.7% of the water, obtaining ethanol with a purity of 96.01% purity. We used Karl Fischer and Gas Chromatography to monitor the dehydration process.

*Bachelor thesis.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz, PhD

Química. Codirector: Javier Liévano Plata, Msc Ingeniería de Materiales.

Introducción

Los combustibles alternativos ofrecen una nueva expectativa frente a los combustibles fósiles, además brindan ventajas ambientales debido a que su combustión es más limpia y así presenta una menor producción de monóxido de carbono, óxido de nitrógeno y emisiones totales de hidrocarburos. El bioetanol, derivado de materiales con alto contenido de azúcar, amiláceos o celulósicos, es una de las principales alternativas renovables. (Quintero & Et Al, 2007)

La búsqueda de combustibles de origen biológico y renovable ha contribuido a usar el bioetanol anhidro como combustible o aditivo para gasolinas comerciales a nivel mundial. En la actualidad, el bioetanol ha sido promovido como un carburante de alta eficiencia, limpio y renovable que ayuda a reducir la contaminación ambiental mejorando el índice de octanaje de la gasolina. (Gil, García, & Rodríguez, 2014)

Muchas industrias a nivel mundial obtienen el etanol por vía fermentativa de azúcares obteniendo una mezcla de etanol agua, sin embargo, con el fin de usarlo como combustible el agua debe retirarse con la mayor eficiencia posible.(Cordero, 2016) Uno de los procesos de clave en la producción de bioetanol es la deshidratación ya que es una etapa costosa, a nivel industrial se han manejado diferentes métodos de extracción entre los cuales se encuentra la destilación extractiva, la cual usa compuestos orgánicos tóxicos que actúan como agentes extractivos, estos alteran la volatilidad relativa de los componentes originales sin formar nuevos azeótropos y permiten así su separación. (Cordero, 2016; Li et al., 2009)

Los compuestos orgánicos comúnmente empleados son tóxicos y peligrosos, entre ellos tenemos etilenglicol, dietil éter, pentano o benceno, que una vez se retiran del bioetanol se convierten en desechos contaminantes para el medio ambiente (Figueroa, Hoss Lunelli, Maciel Filho, & Wolf Maciel, 2012; Mihkel, 2008) Con el fin de sustituir el uso de estos compuestos orgánicos se han llevado a cabo numerosos estudios sobre el uso de líquidos iónicos que puedan reemplazar los agentes o disolventes extractivos, tradicionalmente empleados. Los líquidos iónicos (IL) son un grupo diverso de sales que son líquidas a temperatura ambiente o cercana a ella, y representan una nueva clase de disolventes, no volátiles y solubles. Tienen las ventajas de poseer una alta capacidad de separación, fácil manejo y cero emisiones a la atmósfera dada su baja volatilidad, y son relativamente nuevos, con características atractivas para aplicaciones en procesos industriales, entre ellos, el empleo como agente de separación masiva de mezclas azeotrópicas o mezclas con punto de ebullición cercano.

Recientemente, se han implementado compositos que implican la inmovilización de líquidos iónicos sobre materiales porosos con diferentes estructuras moleculares (Delacroix et al., 2015) ofreciendo ventajas de manipulación, separación y procesos de regeneración y re-uso, anexo a esto se presenta la posibilidad de minimizar la cantidad de líquido iónico empleado, dando paso a establecer procesos de extracción basados en líquidos iónicos a nivel industrial con costos bastante más bajos que el empleo de líquidos iónicos puros. (Chrobok, Baj, Pudło, & Jarzebski, 2009; Plata & Carreno, 2016)

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la actividad como agente deshidratante a temperatura ambiente del líquido iónico cloruro de 1-metil-(3-metoxisilil)propilimidazolio soportado en una matriz de dióxido de silicio en el proceso de deshidratación del alcohol carburante.

1.2 Objetivos Específicos

- Obtener el líquido iónico 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio [PMIM][Cl] soportado en una matriz de sílice
- Caracterizar el material compuesto estructural y térmicamente.
- Determinar el porcentaje de deshidratación efectivo en el bioetanol y las condiciones óptimas de temperatura y cantidad de material que mejoren la efectividad del proceso de deshidratación de bioetanol.
- Evaluar la capacidad de re-uso del material absorbente a temperatura ambiente en un baño ultrasonido.

2. Planteamiento del problema

El desarrollo de la era industrial incentivó una búsqueda de fuentes energéticas que permitieran una mejora en la calidad de vida. Sin embargo, este avance causó un impacto ambiental acelerando la emisión a la atmósfera de grandes cantidades de sustancias gaseosas y partículas originadas en los procesos de producción y combustión de los combustibles para generar energía. Fue así como desde los primeros años del siglo XIX la contaminación atmosférica causada por el desarrollo industrial ha tenido un incremento exponencial hasta la actualidad (Ritchie & Roser, 2017).

La búsqueda de la independencia energética y la necesidad de buscar soluciones a los problemas de contaminación ambiental dio surgimiento al mercado de los biocombustibles, pues representó una fuente potencial de energía renovable ya que éstos combustibles se derivan de la biomasa o materia orgánica de origen animal o vegetal. (Serna, Barrera, & Montiel, 2011)

El etanol carburante es el biocombustible más empleado en la actualidad, es totalmente renovable, se utiliza para oxigenar la gasolina, mejorando el proceso de oxidación de los hidrocarburos y reduciendo las emisiones de monóxido de carbono, compuestos aromáticos y compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera; su uso como combustible limpio es de interés económico-ambiental para controlar la emisión de este tipo de compuestos a la atmósfera. Mediante la resolución 789 de 2016 del Ministerio de Minas y Energía y Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MinAmbiente & MinMinas, 2016) se aprobó el uso del etanol como

componente de la gasolina, con un máximo contenido de agua de 0.5% de agua en peso; con el fin de evitar la corrosión sobre los componentes internos de los motores a gasolina, así como la alteración en el funcionamiento de los mismos.

Entre los procesos industriales que actualmente se usan para eliminar el remanente fino de agua en el etanol luego de los procesos de destilación se encuentran la pervaporación, la destilación extractiva y azeotrópica, o una combinación de estos, el problema es que todos estos implican un gasto energético elevado, equipos costosos, y el uso de solventes tóxicos que luego se convierten en un contaminante más (Margarita, Osney, Antonio, María, & Geraldo, 2015). Estos problemas requieren procesos de deshidratación alternativos por lo cual en los últimos años se han venido estudiando nuevas tecnologías una de las cuales son los líquidos iónicos que se estudiaron primero puros y en los últimos años anclados a diferentes matrices sólidas que faciliten su manipulación, así como las operaciones de introducción y extracción para posibles procesos de regeneración y re-uso.

3. Justificación

La producción de bioetanol anhidro se ve afectada principalmente por el alto costo energético que conlleva la separación del agua residual de la destilación. El bioetanol obtenido de la fermentación de la biomasa, que puede provenir de diferentes fuentes necesita someterse a varios pasos de purificación.

Los métodos convencionales para la obtención de etanol anhidro que se hace a partir del caldo de fermentación se llevan a cabo en por lo menos tres etapas: Destilación convencional del etanol diluido hasta una concentración cercana a su punto azeotrópico (95.57% en peso), destilación extractiva o azeotrópica, y por último está la destilación para recuperar el tercer componente y reutilizarlo en el proceso. Sin embargo, la recuperación del etanol por los anteriores métodos implica el consumo de entre 50 y 80 % de la energía total requerida en el proceso de fabricación de etanol vía fermentativa. Entre los solventes utilizados para la destilación azeotrópica del alcohol se encuentran el benceno, el tolueno y el ciclohexano y para la destilación extractiva, los agentes más utilizados son los glicoles como el etilenglicol y el butilenglicol. Existe actualmente interés en la implementación de procesos limpios y económicos y a la vez se busca un compromiso ambiental evitando el uso de compuestos orgánicos contaminantes en estos procesos de destilación.(Quintero & Et Al, 2007)

Una nueva alternativa para la deshidratación del alcohol carburante a través de procesos limpios es el uso de líquidos iónicos como medio extractivo. Las propiedades de los líquidos iónicos se pueden variar diseñándolos específicamente para cada aplicación, en general, se caracterizan por tener bajas presiones de vapor, alta estabilidad térmica y cero inflamabilidad (Ajam, 2005). Estas propiedades hacen de los líquidos iónicos un excelente medio extractivo favoreciendo la reducción de emisiones de agentes contaminantes al ambiente, sin embargo, los líquidos iónicos son costosos y en el caso de la extracción del agua con LI se requiere evaporar el etanol hidratado, lo cual hace este proceso costoso e inviable para usarlo a nivel industrial.

Actualmente, en el Laboratorio de Química Sostenible de la Universidad Industrial de

Santander se han desarrollado proyectos de investigación en los cuales se están inmovilizando los líquidos iónicos sobre diferentes matrices sólidas porosas (Cogollo & Carreno, 2016; Plata & Carreno, 2016) lo cual disminuye la cantidad de líquido iónico requerido y al ser el agente extractante sólido permite un fácil manejo, retiro, regeneración y re-uso características que se reflejan en un mejor y más eficiente proceso de transferencia de masa, con menores costos energéticos y económicos, ya se desarrolló en el laboratorio un proyecto deshidratando el bioetanol con el mismo composito pero en este caso el bioetanol se evaporó y se hizo pasar por el lecho del composito en un sistema cerrado, con remoción máxima 61% del agua de hidratación partiendo de etanol al 93.45% de pureza a 80°C, obteniendo así bioetanol con 97.44% de pureza. (Plata & Carreno, 2016). En este proyecto se planteó evaluar la capacidad de extracción del material en el mismo proceso de deshidratación a temperatura ambiente en un baño ultrasonido, con el fin de disminuir los costos energéticos del proceso en fase vapor.

4. Marco teórico

4.1 Deshidratación de etanol

La separación de mezclas azeotrópicas en fracciones de alta pureza ha sido un reto a nivel industrial. El etanol forma con el agua un azeótropo binario con punto de ebullición a 78.2 °C (1 atm) con un contenido en peso de alcohol del 95.6%. Por medio de la destilación convencional

no se obtiene etanol absoluto pues su punto de ebullición es de 78.40° C superior a la del azeótropo. (Pedraza, 2012) Se han empleado diversas técnicas para realizar esta separación de las cuales se tienen las siguientes.

- 4.1.1 **Destilación azeotrópica.** Consiste en la adición de un agente de arrastre a la mezcla agua-etanol para la formación de un nuevo azeótropo que es ternario (involucra tres componentes) y permite una fácil separación en esquemas conformados por dos o tres columnas de destilación. Entre las sustancias más utilizadas como agentes de arrastre para agregar a las mezclas de agua-etanol se encuentra el benceno, tolueno y el ciclohexano. (Kaminski, Marszalek, & Ciolkowska, 2008; Pedraza, 2012; Quintero & Et Al, 2007; Uyazán, Gil, Aguilar, Rodríguez, & Caicedo, 2004)

- 4.1.2 **Destilación extractiva.** Es una técnica que consiste en la adición de un solvente el cual actúa como agente separador de la mezcla binaria y tiene como característica que no forma azeótropo con los compuestos con ellos. Este solvente altera las volatilidades relativas de los componentes en la mezcla, por tal motivo debe tener baja volatilidad para asegurar su permanencia en la fase líquida, también debe tener un punto de ebullición superior al de los componentes a separar para garantizar el contacto con la mezcla a lo largo de toda la columna; el solvente debe adicionarse en una de las etapas cercanas al condensador, por encima de la etapa de mezcla azeotrópica. (Lauzurique, Zumalacárregui, Pérez, & Curbelo, 2016)

4.2 Líquidos iónicos. LIs

Debido a sus propiedades, los LIs se presentan como excelentes candidatos para varios procesos industriales como lubricantes, medios de reacción y solventes electrolíticos. Y recientemente, se ha dirigido su atención al uso como “entrainers” en destilaciones extractivas. (Chemistry & Liquids, 2007)

Los líquidos iónicos están formados esencialmente por un catión orgánico y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos.

Una de las propiedades más importantes y singulares de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a presiones y temperaturas moderadas, como su volatilidad es tan pequeña, se les considera disolventes no volátiles. Ellos generalmente son líquidos a temperatura ambiente, en gran parte, debido al carácter asimétrico de los cationes por lo cual las fuerzas atractivas catión-anión son muy débiles y no se puede lograr un empaquetamiento compacto. (Romero S., 2008)

Hasta hace poco tiempo el empleo de una fase líquida constituida por iones se había limitado a procesos de elevada temperatura basados en la fusión de óxidos o sales para conseguirlo. Con el descubrimiento de compuestos iónicos cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C se dispone en la actualidad de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales frente a los disolventes orgánicos convencionales, para la síntesis de compuestos orgánicos y para los procesos de extracción, entre éstas propiedades se encuentran su

alta estabilidad térmica, baja toxicidad, amplio intervalo de temperatura de trabajo y su ya mencionada despreciable presión de vapor, que se destaca cuando se desea generar un proceso químico favorable para el ambiente. (Chemistry & Liquids, 2007; X. Han, 2007)

En los últimos años los líquidos iónicos han incursionado con un fuerte impacto en los diversos campos de estudio de la química entre los que cabe destacar su uso para la extracción en fase líquida en síntesis orgánica, utilizados como fase estacionaria en cromatografía de gases, como soporte líquido para membranas de separación entre otras aplicaciones. Las anteriores aplicaciones van encaminadas al uso de estas sustancias como agentes de separación, vale la pena aclarar que también son ampliamente usados en síntesis de orgánica. (Miao & Tak, 2006; X. Han, 2007)

Actualmente, los líquidos iónicos han sido atractivos por su potencial uso como “entrainers” (agentes de arrastre) para separación de mezclas azeotrópicas. Los resultados de los estudios en los que se emplea destilación extractiva con líquidos iónicos como agentes de arrastre son muy buenos ya que permiten obtener productos de destilación con alta pureza. Los LIs pueden superar la mayoría de problemas asociados con el uso de sales sólidas, tales como disolución, reutilización y el transporte, otras ventajas que ofrecen son: No se presentan rastros del agente en el destilado, debido a su no volatilidad a las condiciones de trabajo, fácil regeneración y la posibilidad de adaptar las propiedades de estos agentes de arrastre (Ge, Zhang, Yuan, Geng, & Ji, 2008; Pereiro, Araújo, Esperança, Marrucho, & Rebelo, 2012)

4.3 Inmovilización de líquidos iónicos

La inmovilización de líquidos iónicos es un enfoque nuevo y fundamental para obtener materiales sólidos, fabricados mediante la modificación superficial de un sólido poroso por la dispersión de una capa delgada de líquido iónico sobre él. La inmovilización en una superficie de sílice es de particular interés, ésta se lleva a cabo por la unión a una superficie mediante enlaces covalentes entre los grupos silanol y el anión o el catión del líquido o sin enlaces covalente en forma de fases líquidas soportadas (Margarita et al., 2015) Existen diversos métodos para inmovilizar los LIs sobre materiales porosos con el interés de incrementar las potenciales aplicaciones:

- Adsorción de las especies orgánicas en los poros del soporte líquido;
- Construcción de la molécula orgánica pieza por pieza en los confines de las cavidades del soporte sólido (técnica “ship-in-bottle”)
- Enlace de la funcionalidad deseada al soporte sólido mediante la formación de enlaces covalentes
- Síntesis directa sobre el compuesto híbrido final

Estas últimas dos están basadas en la formación de enlaces covalentes y la funcionalización de estructuras porosas, conocidas como: la técnica de anclaje post-síntesis “*grafting*” y la técnica de un paso co-condensación one-pot, respectivamente (Lim & Stein, 1999; Ohno, 2011)

4.3.1 **Método “grafting”**. Este método se refiere a la modificación de un soporte mesoporoso prefabricado mediante unión de moléculas funcionales a la superficie de los mesoporos. Los silicatos mesoporosos poseen grupos silanol de superficie que pueden estar presentes en altas concentraciones y, como en la sílice amorfa, actúan

como puntos de anclaje convenientes para la funcionalización orgánica. La modificación de la superficie con grupos orgánicos se realiza más comúnmente por sililación, aunque la modificación de los grupos silanol también es posible por esterificación. La sililación se produce en los grupos silanol libres ($\equiv\text{Si-OH}$) y geminales ($=\text{Si}(\text{OH})_2$). La estructura original del soporte mesoporoso generalmente se mantiene después del proceso “grafting”(Stein, Melde, & Schrodin, 2000)

5. Estado del arte

El estudio de líquidos iónicos es actualmente un campo muy popular, sin embargo estos compuestos han sido estudiados años atrás, en 1914 Paul Walden basándose en sus conocimientos sobre electroquímica descubrió lo que se considera el primer líquido iónico, el nitrato de etilamonio $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ el cual fue utilizado por los militares como combustible líquido(Thomas & Marvey, 2009). La historia moderna de los Lis empieza con el desarrollo de las sales de cloruro de aluminio para electroplateado en 1948 (Ren, 2003). Los cationes imidazolio fueron descubiertos por Hussey y Wikes en la Academia de Fuerza Aérea de Estados Unidos mientras observaban el cambio de los cationes de alquilpiridina descubiertos previamente en 1951 por Frank Hurley y Tom Weir (Miao & Tak, 2006). El $[\text{EMIM}][\text{AlCl}_4]$ es el más conocido de este tipo, este cloroaluminato, funciona como catalizador, solvente en diversas reacciones. (Iborra & Molina, 2011).

En 1992 la estabilidad de los líquidos iónicos en agua y aire basada en los cationes de dialquilimidazolio fue descubierta por Zaworokto y Wilkes por combinación con aniones estables en agua, tales como haluros, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfato y trifluorometanosulfonato. Los líquidos iónicos de tetrafluoroborato y hexafluoroborato son comúnmente utilizados como catalizadores en metales de transición, sin embargo, los Lis de hexafluoroborato son menos inestables con la humedad y comúnmente hidrolizados en presencia de calor y agua para formar ácido fosfórico y/o HF (Thomas & Marvey, 2009)

Hoy en día existe una gran variedad de líquidos iónicos dependiendo del tipo de aplicación que se requiera, disponiendo del catión, componente principal responsable del comportamiento químico, y el anión aportando la mayor parte de las propiedades físicas, disponiendo así del líquido iónico utilizado en reacciones catalíticas, reacciones de separación extractiva, entre otras (Romero S., 2008)

En los últimos años se empezaron a implementar tecnologías para la utilización de matrices inertes que sirvieran como soporte para diversas sustancias entre esas los LI, con el fin de formar materiales compuestos y ampliar así el rango de aplicaciones de los LIs, la inmovilización se ha realizado comúnmente por impregnación simple, unión covalente al catión y por el método sol-gel durante la síntesis del mismo soporte (Valkenberg, deCastro, & Hölderich, 2001) donde la inmovilización directa ha sido el mejor método para obtener superficies uniformes del LI sobre el catalizador.

En el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible (LIQS) se implementó un proceso de deshidratación usando el composito [PMIM][Cl]/SiO₂, allí se suministraba energía al sistema

para llevar el etanol a fase vapor monitoreando así la remoción por cromatografía de gases; obteniendo un 61% de remoción de agua.(Plata & Carreno, 2016)

6. Metodología

6.1 Síntesis del líquido iónico 1-metil-(3-trimetosixilil)propilimidazolio [PMIM][Cl].

El proceso de síntesis del líquido iónico Cloruro de 1-Metil-(3-trimetosixilil)propilimidazolio se realizó en una relación de 10 mL de (3- cloropropil)trimetoxisilano por 3.6 mL de 1-metilimidazolio. La reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, un termómetro y fuente de nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte, a una temperatura de 78 °C y una duración de 24 horas, en condiciones de reflujo.(Chrobok et al., 2009; Zhang et al., 2009)

6.2 Anclaje del líquido iónico-Sílice (SiO₂)

El método de anclaje realizado se conoce como inmovilización tipo “grafting”. Se utilizó como soporte, sílice previamente sintetizada en un proyecto de nuestro grupo de investigación por el método sol-gel, proceso que implica reacciones de hidrólisis, gelificación, envejecido, secado y densificación, en el que se obtuvo sílice con partículas entre 90µm y 120µm, un área superficial

obtenida por análisis BET de $104.02 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro de 28nm; además, fue caracterizada por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Espectrometría de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

Se mezclaron 4 g de SiO_2 , 0.8 g del líquido iónico anteriormente sintetizado [PMIM][Cl] en 10 mL de tolueno, esta reacción se hizo en condiciones de atmósfera inerte a una temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. A continuación, se lavó en caliente con metanol y se secó al vacío, obteniendo un sólido con tonalidad amarillo pálido.

6.3 Caracterización de los Materiales

Los materiales sintetizados se caracterizaron estructural, morfológica y térmicamente. La caracterización estructural incluyó análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 en modo reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). Los espectros FTIR se tomaron en un equipo Tensor 27 Bruker con una celda ATR. Los espectros de NMR se tomaron en un equipo Bruker Advance III 400 MHz Ultrashield. Los espectros de Masas se tomaron en un equipo LDI (Laser Desorption Ionization) y MALDI con CHCA como matriz marca Bruker Ultraflex extreme MALDI TOF-TOF (Bruker Daltonics, Billerica, MA). Se realizó un análisis térmico del material en un equipo TGA Netzsch Simultaneous Thermal Analysis (STA) 449 F5 Jupiter, que puede medir simultáneamente TG y DSC. El compuesto se calentó desde 35 a 600°C con un gradiente de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. El instrumento STA se encuentra acoplado a un espectrómetro FTIR Bruker Tensor II a través de una línea de

transferencia que se encuentra a 230°C. Este módulo tiene un detector MCT (Mercury-Cadmium-Telluride). Los espectros FTIR de los gases emitidos por la muestra se grabaron con una resolución de 4 cm⁻¹ cada 15 segundos con un número promedio de barridos de 32 por muestra en el rango of 4000 to 650 cm⁻¹ durante el proceso de calentamiento.

6.4 Deshidratación de etanol asistida por ultrasonido

Para la extracción se utilizó un baño ultrasonido (Elma Ultrasonics 37 kHz), se mezcló el composito [PMIM]Cl/SiO₂, empleando cantidades de 0.3344 g, 0.6256 g, 1.098 g y un volumen constante de 2 mL de bioetanol (93.81%) en un recipiente con tapa, luego se sumergió en un baño ultrasónico con una potencia de 37 kHz, evaluando también el tiempo de exposición con tiempos de 30 y 50 min (ver Tabla 1). Después de la extracción ultrasónica la solución resultante se pasó a un tubo Falcon de 15 mL y se llevó a centrifugación a alta velocidad (9500 rpm) por 5 minutos, para garantizar la mayor separación entre el material sólido y el líquido, a continuación, se extrajo la parte líquida, se filtró por medio de una membrana y se almacenó en un vial para posterior análisis por Karl Fischer y Cromatografía de gases (GC). El residuo se almacenó para el proceso de re-uso.

Tabla 1.

Condiciones del proceso de deshidratación de 2mL de Etanol (93.81%) con cantidades variables de material compuesto a temperatura ambiente.

Composito (g)	Tiempo (min)
0.3344	30
	50
0.6256	30
	50
1.098	30
	50

6.5 Monitoreo del proceso de deshidratación del etanol

Un mililitro de la solución almacenada se extrajo con una jeringa para el análisis por Karl Fischer, este método permite determinar el porcentaje de humedad utilizando un titulador coulométrico Karl Fischer 831 KF Coulometer de Metrohm equipado con un electrodo generador con diafragma y su respectivo indicador. Por medio de la aguja de la jeringa se depositó una gota de la solución, en el recipiente que contenía una solución de anolitos (HYDRANAL-Coulomat AG), en el que se llevó a cabo la reacción de titulación.

También se hizo un análisis por medio de Cromatografía de gases (CG); para esto se utilizó un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU 2014 con detector FID y una columna capilar apolar de fase estacionaria 100 % polidemetilsiloxano marca SGE. Las condiciones experimentales del método cromatográfico utilizado fueron las siguientes:

- Puerto de inyección a 200 °C, en modo Split 10

- Columna capilar BPI, SGE 30 m x 0.32 mm x 0.5 μ m, Helio como gas de arrastre.
- Programación del horno: 60°C(0.5 min), 6°C/min hasta 75°C, 8°C/min hasta 110 °C
- Presión de gas de arrastre: 100 KPa
- Flujo total: 37.5 mL/min
- Flujo en la columna: 3.23 mL/min
- Flujo de purga: 2 mL/min
- Temperatura del detector: 250°C

6.6 Análisis de la reutilización del material

El composito aislado en el proceso de centrifugación fue llevado a una temperatura de 100 °C por 12 horas, para garantizar la eliminación de agua y etanol que pudieran estar en el material. Una vez seco, se pesó y se realizó el procedimiento de extracción en baño ultrasónico bajo las condiciones consignadas en la metodología (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El proceso de re-uso del material se realizó una vez.

7. Discusión y análisis de resultados

7.1 Síntesis y caracterización del material compuesto

7.1.1 **Síntesis del líquido iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio [PMIM][Cl].** Para la síntesis del líquido iónico se llevó a cabo el proceso reportado en trabajos previos (Plata & Carreno, 2016). Se obtuvo el producto Cloruro de 1-metil-3-metoxisilil propil imidazolio, con un rendimiento de la reacción del 78%, es viscoso y de color amarillo, su estructura se observa en la Figura 1.

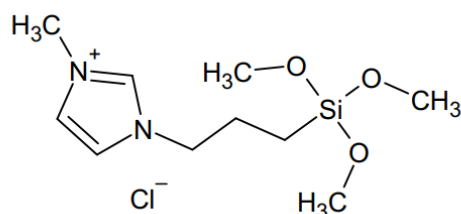


Figura 1. Estructura química del Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio

[PMIM]Cl/SiO₂

7.1.2 **Caracterización del líquido iónico [PMIM][Cl].** Se empleó Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) para la caracterización e identificación de los grupos funcionales que representan la molécula [PMIM][Cl].

La Figura 2 muestra el espectro FTIR del compuesto y la Tabla 2 resume la asignación de las diferentes bandas del espectro a los grupos funcionales presentes en la estructura y que corroboran que efectivamente se sintetizó el líquido iónico de interés.

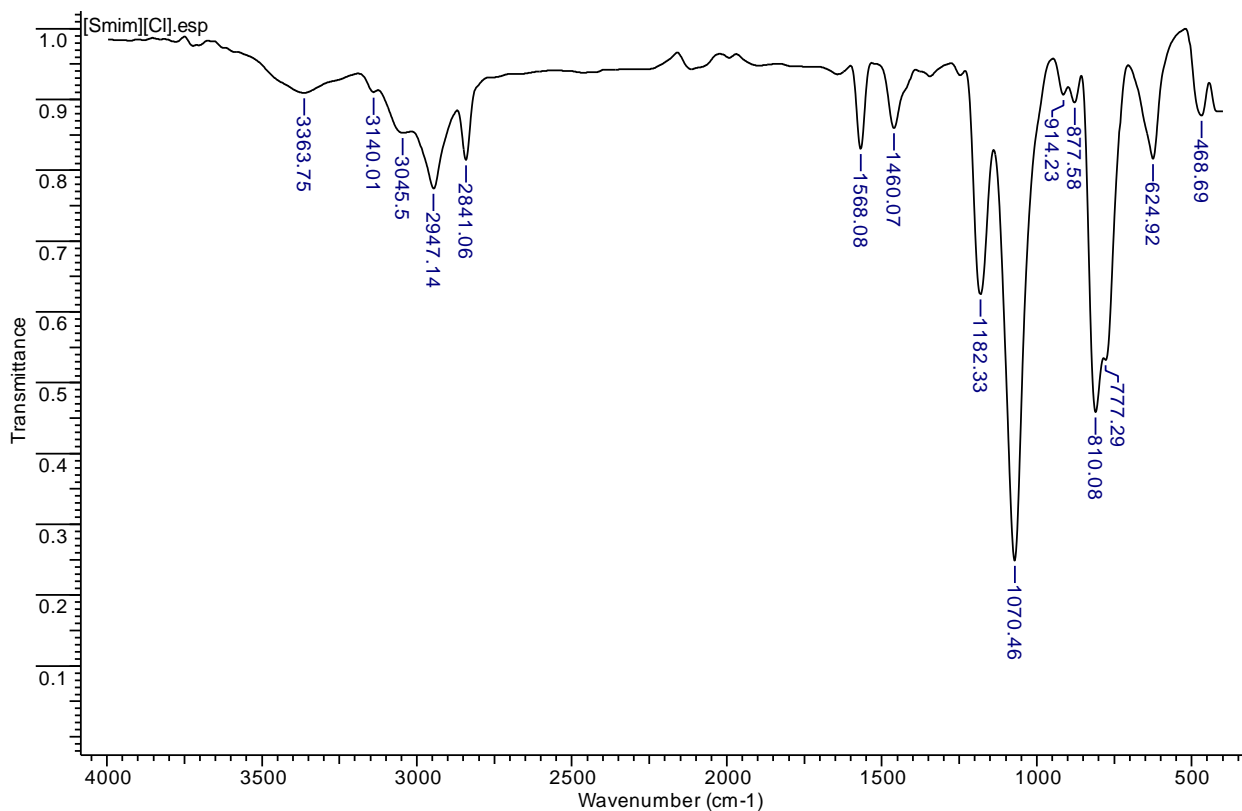


Figura 2. Espectro Infrarrojo de Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio sintetizado

Tabla 2

Asignación de las bandas del espectro infrarrojo a los grupos funcionales presentes en la molécula del líquido iónico [PMIM][Cl]

Señal	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
1	3363	Vss HOH
2	3140	Vss HC-CH H1,2 anillo imidazolio
3	3045	V =C-H
4	2947	Vss CH ₂
5	1568	Vss C=N

Señal	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
6	1460	Vas H ₃ C
7	1182	V _{SS} Si-O-CH ₃
8	1070	V _{AS} Si-O-CH ₃
9	914	V _{SS} C-O-Si
10	810	V _{SS} Si-CH ₂
11	777	δ C-H (fuera del plano)
12	624	V _{SS} menor HC

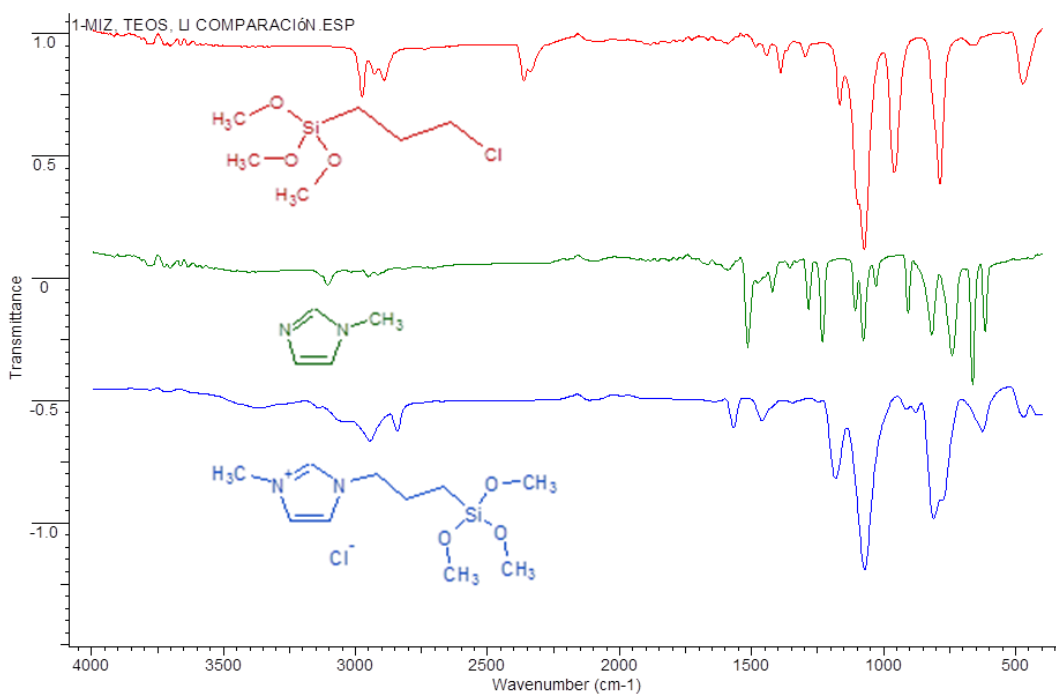


Figura 3. Comparación de los espectros infrarrojos del Líquido Iónico sintetizado con sus precursores.

La Figura 3. Comparación de los espectros infrarrojos del Líquido Iónico sintetizado con sus precursores.3 compara los espectros infrarrojos del 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio, con sus precursores. Las bandas azules representan el líquido iónico, allí sobresalen señales características en la región de cercana a los 2900 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de los CH de carbonos alifáticos presentes en ambos precursores, señales como 1568 cm^{-1} representan el estiramiento de los enlaces C=C y C=N.

Para la caracterización térmica del LI se empleó la técnica acoplada TGA-FTIR; estas técnicas combinadas permiten caracterizar por FTIR los gases que se desprenden del material durante el proceso de calentamiento. La Figura 4 muestra que el [PMIM][Cl] se descompone completamente en una sola etapa entre 210°C y 350°C , como se ha reportado para la mayoría de LIs (Cao & Mu, 2014). En la Figura 5a se presentan los espectros correspondientes a moléculas en estado gaseoso que se desprendieron a 295°C y 330°C , como producto de reacciones de descomposición, combinación y cambio de fase de derivados del líquido iónico, las etapas de descomposición y su respectivo rango de temperatura están registrados en Tabla 3.

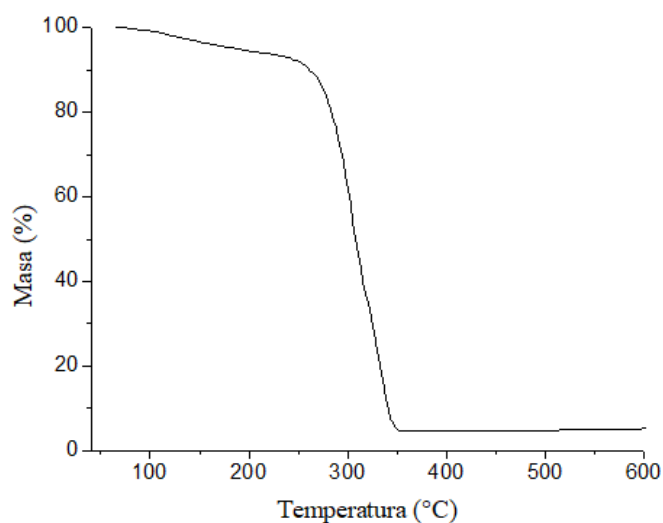


Figura 4. Termograma del líquido iónico [PMIM][Cl].

Tabla 3

Descomposición de [PMIM][Cl] observado por TGA

Etapa	Rango de Temperaturas	% de pérdida
Primera	92-250.5	8.7
Segunda	290.5-350.3	86.1
% de Masa Residual		5.2

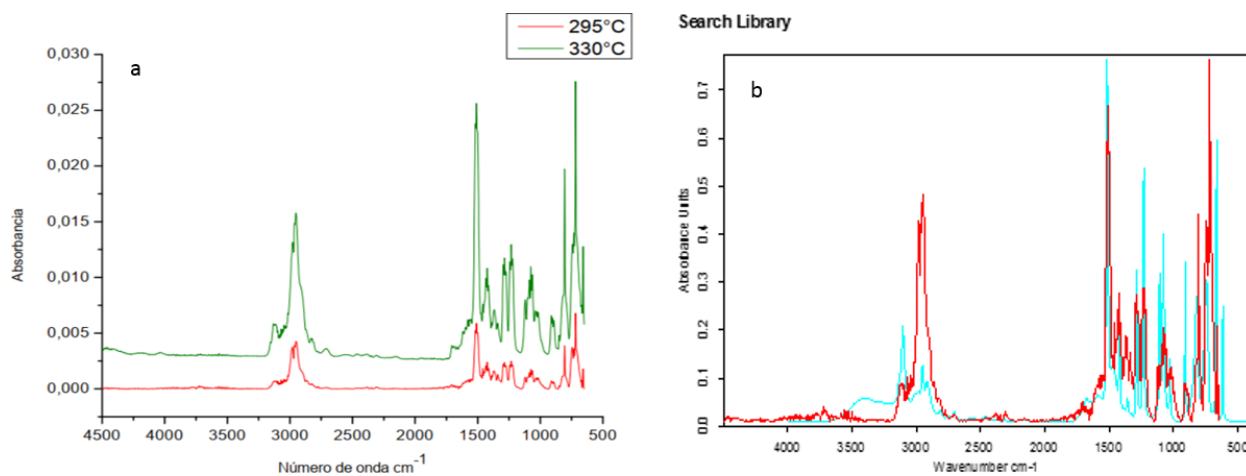


Figura 5. a. Espectro IR de gases producidos a las temperaturas 295°C y 330°C. b. Espectro IR producto del análisis (rojo) vs espectro IR teórico (cian)

La Figura 5b, presenta la comparación de los espectros IR obtenidos de los gases desprendidos con los espectros teóricos almacenados en la base de datos para gases Bruker OPUS 7.5 con la que cuenta el equipo. Las señales que se observan son: 2952 cm⁻¹ pertenecientes al estiramiento de C-H carbonos alifáticos, señales como 1509 cm⁻¹ y 1424 cm⁻¹

son características de los enlaces C=N y C=C que hacen parte del anillo imidazolio, la aparición de estas bandas entre 295 y 330°C en los gases desprendidos sugieren que en este rango de temperaturas se produce la degradación del anillo imidazolio del líquido iónico.

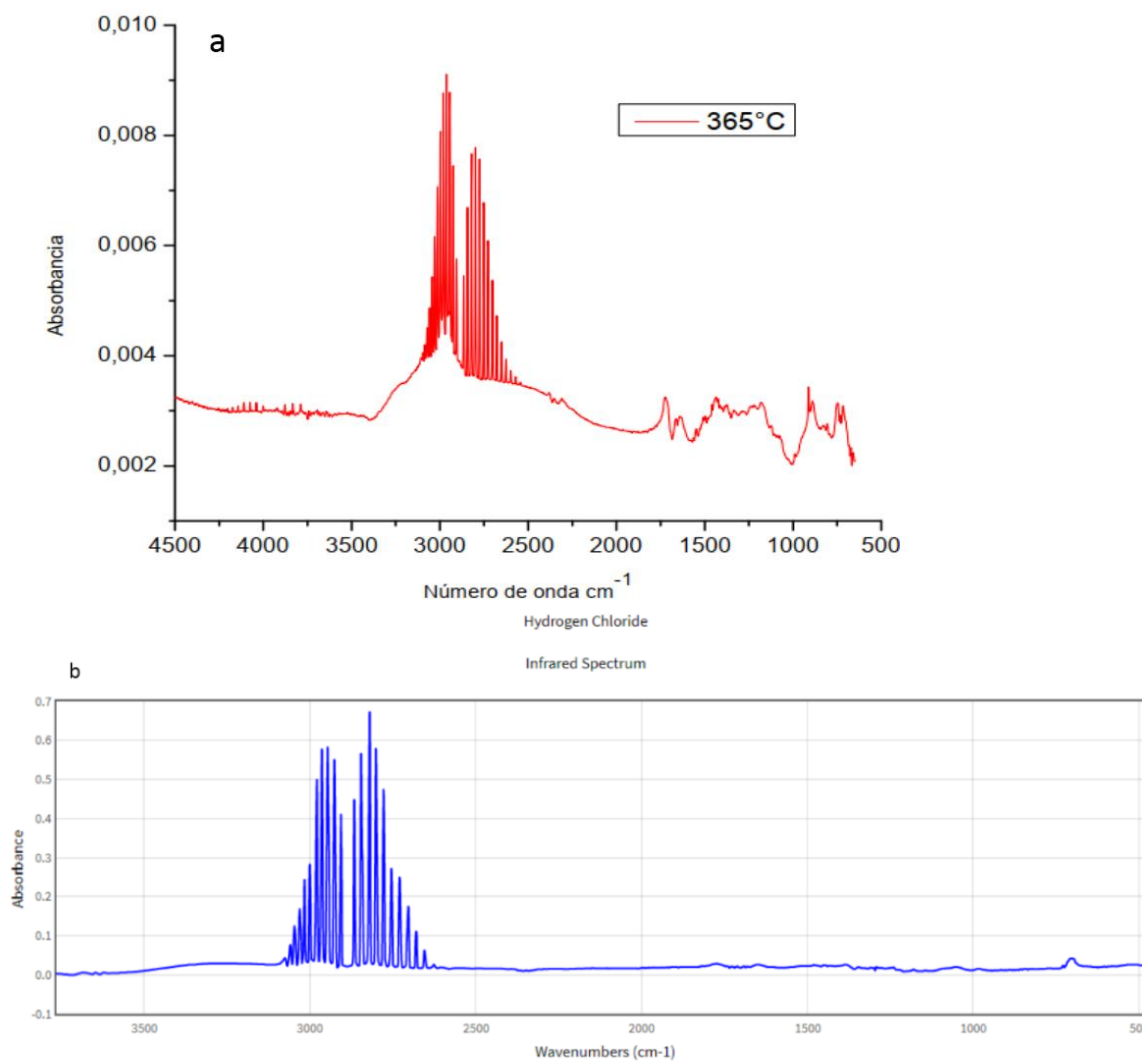


Figura 6 a) Espectro FTIR a 365°C, b) Espectro FTIR de HCl en estado gaseoso

La Figura 6a presenta el espectro obtenido de los gases desprendidos a 365°, el conjunto de bandas delgadas que aparecen en la región entre 3250 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹ son muy similares al espectro del HCl gaseoso de acuerdo a la base de datos de NIST Chemistry WebBook, que se muestra en la Figura 6b lo que sugiere que a esta temperatura hay desprendimiento del anión del líquido iónico [PMIM][Cl⁻].

La primera etapa con 8.7% de pérdida posiblemente corresponde a moléculas de agua que se encuentran en el sistema, la segunda etapa con 86.1% de pérdida, corresponde a la descomposición del catión imidazolio y el rompimiento de cadenas alifáticas que se presenta en un rango de temperatura de 290°C y 350°C

Una vez realizado el análisis del espectro FTIR, el líquido iónico se caracterizó por Resonancia Magnética Nuclear de Protones (¹H-RMN), el espectro obtenido que se presenta en la Figura 7 permitió hacer la asignación de las señales a cada grupo de protones presentes en la estructura molecular (Figura 8).

Se encontró al integrar las señales obtenidas que hay una duplicación de una parte de la molécula; la que corresponde al líquido iónico, la interpretación a esta observación es que debió ocurrir la formación de un clúster con una unidad de órgano silano y dos moléculas de líquido iónico en solución y por tanto la estructura formada es la que se representa en la Figura 8. Estructura propuesta para el clúster que forma el líquido iónico [PMIM][Cl]₂. Esta formación de dímeros fue predicha con cálculos teóricos y es la que explica el uso de los LI como lubricantes. La asignación de las señales del espectro ¹H NMR (400 MHz, D₂O) corresponde a δ (8.67, 2H) δ (7.56-7.29, 2H) δ(4.13, 4H) δ (3.82, 6H) δ (3.54-3.36, 2H) δ (3.25, 9H) δ (1.87, 4H) δ (0.73-0.46, 4H). La formación de este clúster se comprobó al realizar el análisis por Espectrometría de

Masas (Figura 11. Espectro MALDI del Clúster formado de 300Da a 400Da 11) en el que se encontró una señal con relación m/z de 369 acorde a la estructura propuesta en la Figura 7.

Espectro RMN-¹H [PMIM][Cl]7 sin los dos contra-iones de cloro.

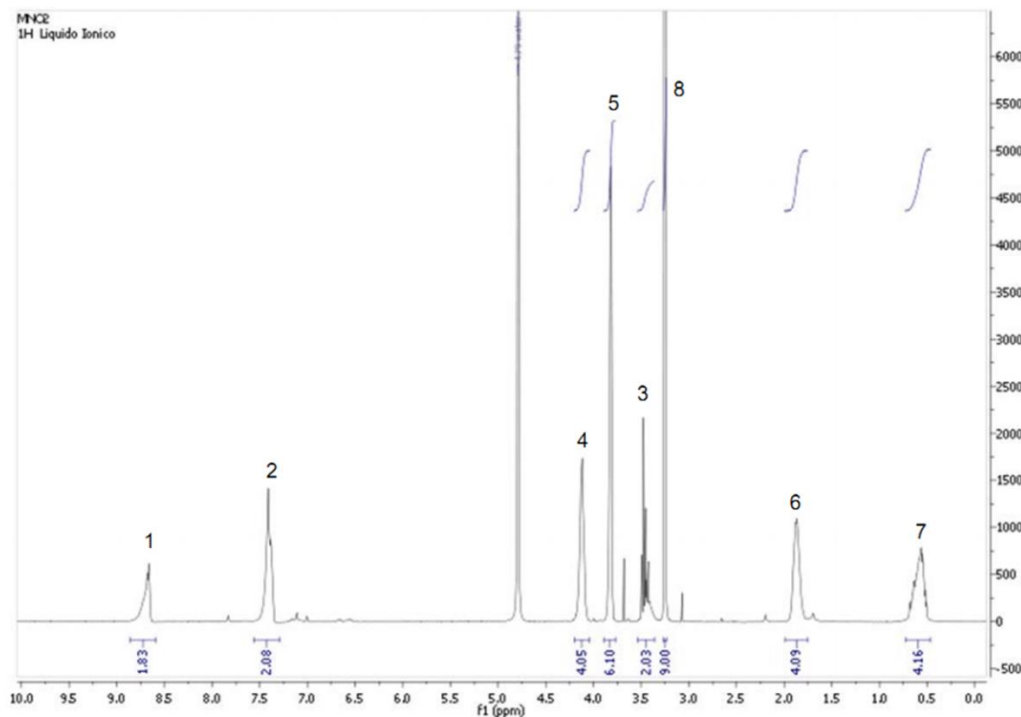


Figura 7. Espectro RMN-¹H [PMIM][Cl]

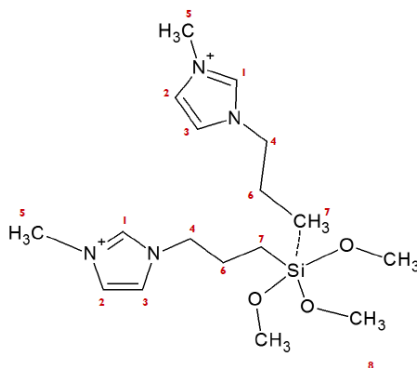


Figura 8. Estructura propuesta para el clúster que forma el líquido iónico [PMIM][Cl] en solución.

El líquido iónico pesa 280Da, sin embargo, no se esperaba observar en el espectro LDI el ion 280m/z debido a que esta especie está neutralizada por el contra-ion cloro y tiene carga total cero. El espectro LDI de la Figura 9 Espectro LDI del LI [PMIM][Cl] acercamiento de 130Da a 300Da 9, muestra la señal 245 m/z que corresponde al líquido iónico menos 35 unidades de masa que coincide con la pérdida del contra-ion cloro.

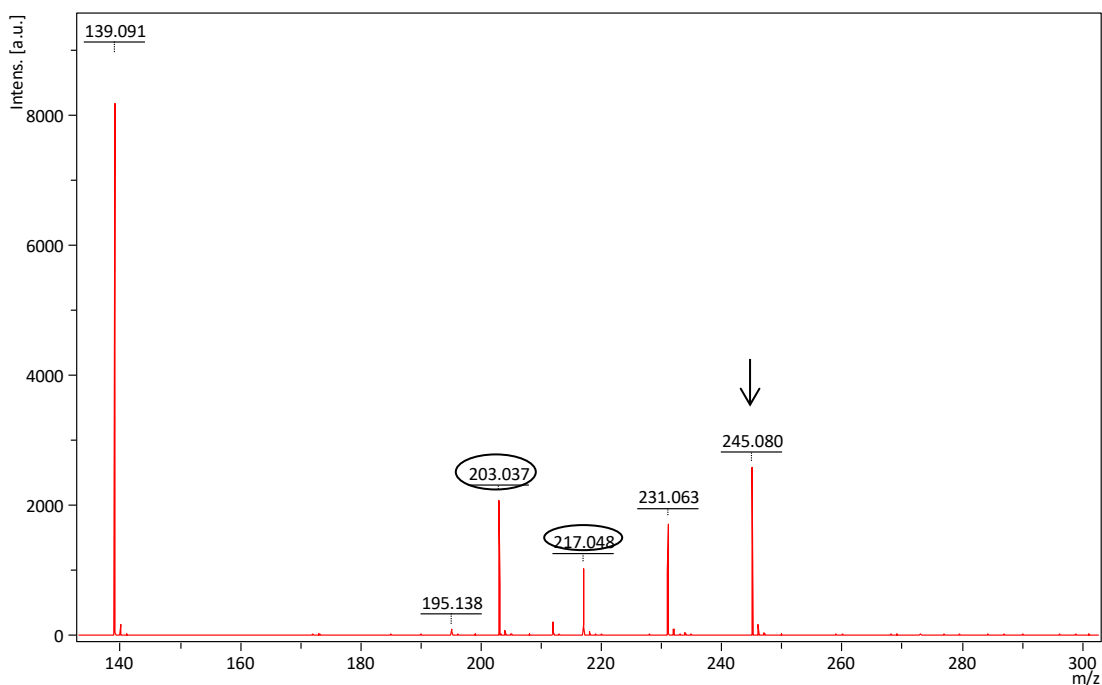


Figura 9 Espectro LDI del LI [PMIM][Cl] acercamiento de 130Da a 300Da

Para el análisis MALDI se empleó como matriz CHCA (ácido α -ciano-4-hidroxicinámico) que tiene una masa baja, las señales del compuesto por tanto se superponen con las señales que genera la matriz MALDI empleada, para eliminar este inconveniente y poder obtener las señales que corresponden al líquido iónico se tomaron los espectros MALDI de la matriz CHCA más el

líquido iónico y el de la matriz CHCA solo y se restaron, de esta forma fue posible determinar cuáles señales eran características del líquido iónico.

Los espectros de CHCA más líquido iónico corresponden a los espectros en la parte superior y los espectros del CHCA solo corresponden a espectros de la parte inferior, Figura 10. Espectro MALDI del Cluster formado de [PMIM][Cl] de 130 a 300Da¹⁰ y Figura 11. Espectro MALDI del Clúster formado de 300Da a 400Da¹¹.

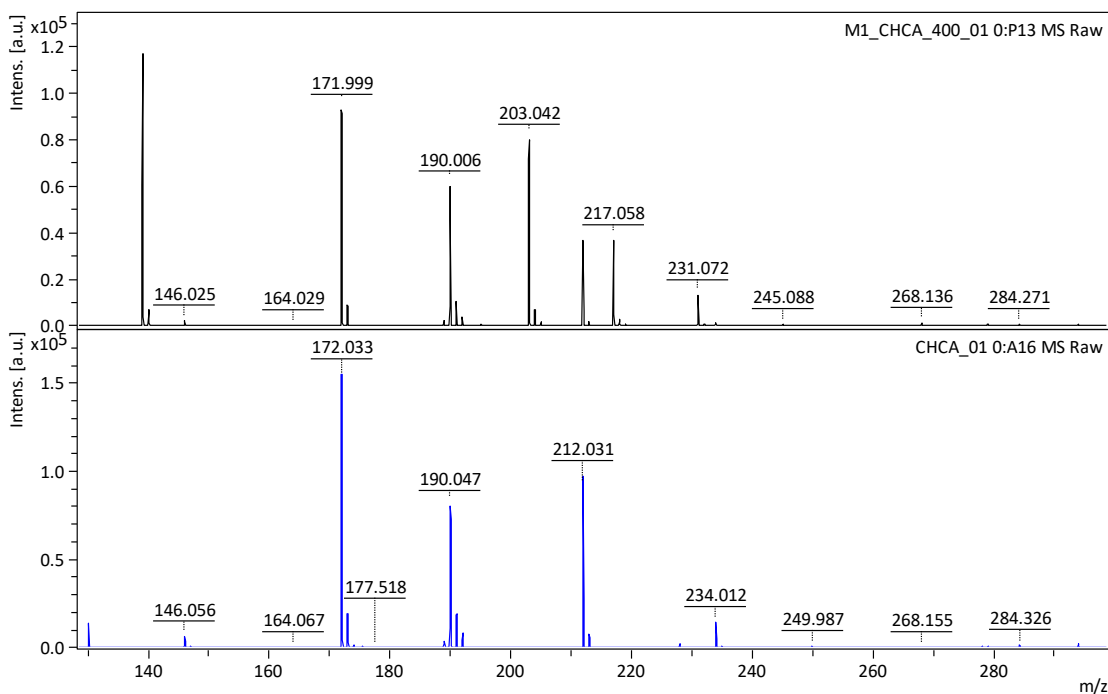


Figura 10. Espectro MALDI del Cluster formado de [PMIM][Cl] de 130 a 300Da

Se observan en los espectros de las Figura 10. Espectro MALDI del Cluster formado de [PMIM][Cl] de 130 a 300Da y 11 las mismas señales que en los espectros LDI que corresponden a 139m/z, 203m/z y 245m/z, mostrando un efecto de la matriz CHCA en la disminución de la

señal a 245 m/z en los espectros MALDI que no se ve en LDI, Figura 9 Espectro LDI del LI [PMIM][Cl] acercamiento de 130Da a 300Da⁹. Adicionalmente, aparece una señal a 369 m/z (Figura 11. Espectro MALDI del Clúster formado de 300Da a 400Da¹¹) que corresponde a la formación del clúster de la molécula al estar en solución que coincide con lo mencionado en el análisis por RMN.

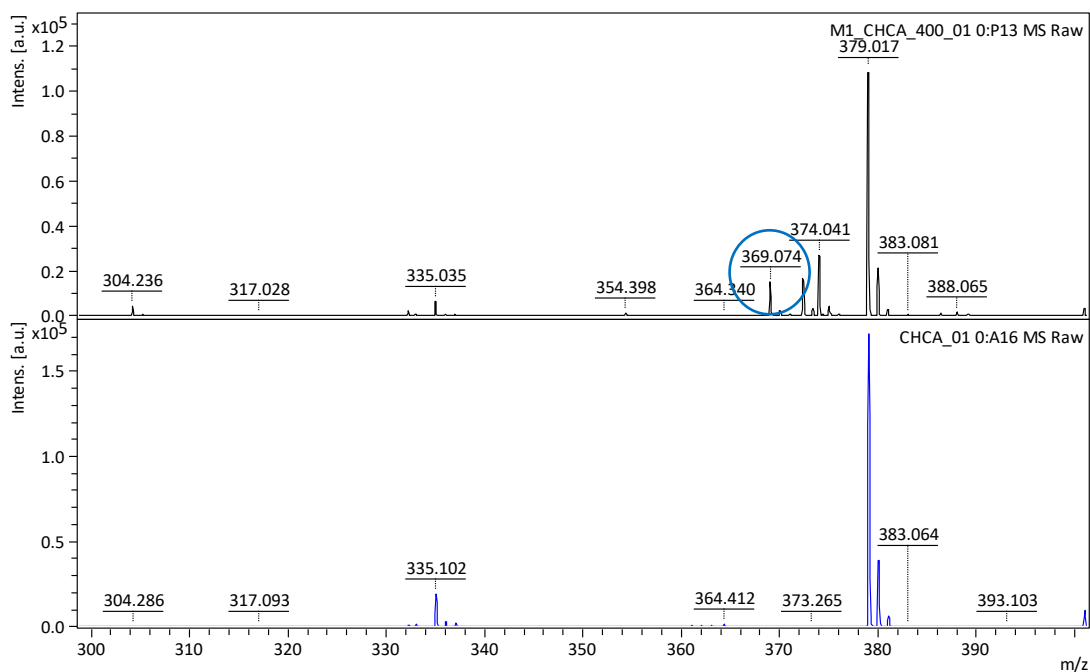


Figura 11. Espectro MALDI del Clúster formado de 300Da a 400Da

La caracterización realizada al compuesto confirmó la síntesis del Líquido Iónico [PMIM][Cl], así como la formación de un *clúster* del LI en solución lo cual ya había sido reportado para algunas sales y en cálculos teóricos. (Charles, Pépin, Gonnet, & Tabet, 2001)

7.1.3 **Síntesis del Composito Sílice/ [PMIM][Cl].** La inmovilización del líquido iónico sobre la matriz se realizó mediante la formación de un enlace covalente entre el [PMIM][Cl] y el SiO₂ a través de un proceso conocido como “grafting” por el confinamiento de éste en el material de soporte, el esquema de la reacción se presenta en la Figura 12.

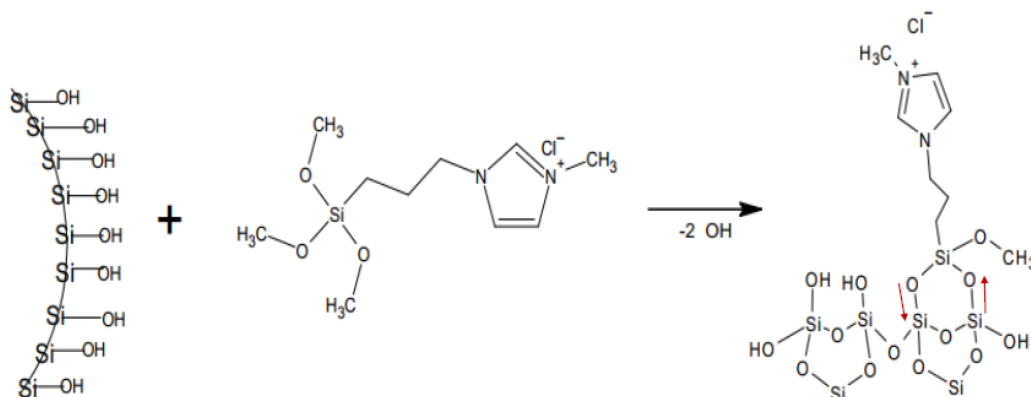


Figura 12. Reacción esquemática de la inmovilización del LI en la superficie del SiO₂

7.1.4 **Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier.**

En la Figura 13 se encuentra el espectro FTIR del composito [PMIM][Cl]/SiO₂ en el cual se observan las bandas características del líquido iónico, sin embargo, se presenta un ensanchamiento en ellas debido a que el espectro de la matriz de anclaje (sílice) se caracteriza por tener bandas anchas e intensas en la región 798 cm⁻¹ y 1062 cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico del átomo de O en el enlace Si-O-Si.

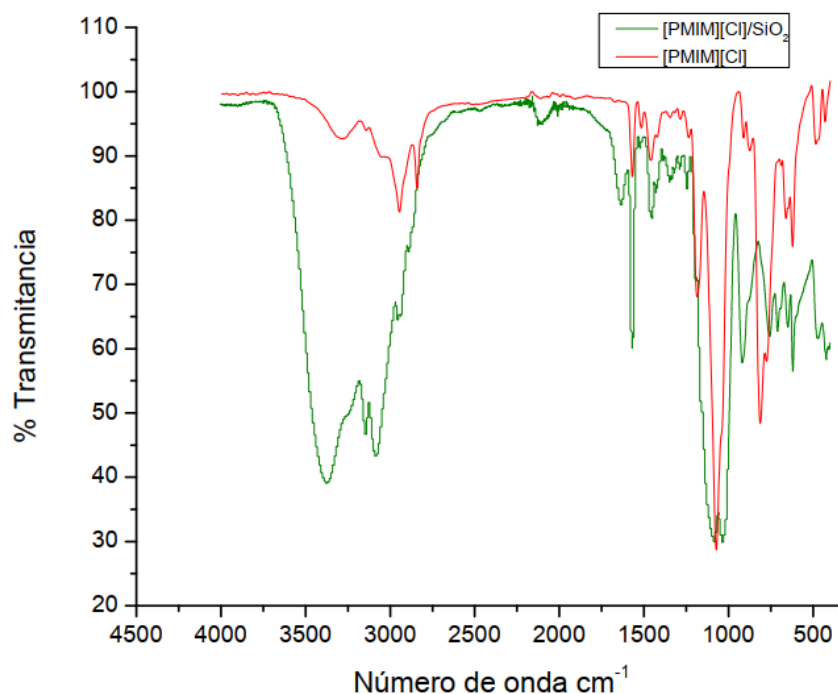


Figura 13. Espectro IR [PMIM][Cl] en comparación con [PMIM][Cl] /SiO₂

El espectro de RMN para el ²⁹Si, que se presenta en Figura 14, que valida la presencia de fracciones de organosilanos funcionalizados como parte de la estructura de material compuesto sintetizado. Se observan dos señales de resonancia para los siloxanos; Q³ de tipo Si(OSi)₃(OH) - 111 ppm, y Q⁴= Si(OSi)₄ para tetraedros internos que comparten cada uno de sus vértices con otro similar a -170 ppm. Dos picos más son asignados a organosilanos de tipo T-O-T¹ para una estructura T^m=RSi(OSi)_m(OH)_{3-m} siendo R la estructura de LI y tomando m valores de 3 y 2 para

¹ Los ángulos TOT, son ángulos formados por átomos (radicales, grupos o moléculas) T que sirven como centros de las unidades básicas de la red de la estructura de la zeolita, silicio o aluminio –Silicio en este caso- y un átomo de oxígeno, pueden variar desde 130° a 170° y este valor dependerá de la estructura considerada, y para una estructura dada, de la localización del átomo de oxígeno. El ángulo TOT también depende de la distancia de enlace (T-O), que a su vez varía con la naturaleza de los átomos T. También la sustitución de Si por otros átomos (Ga y/o Ge, P,...) con distintos tamaños pueden modificar la basicidad de las estructuras, ya que afectan al ángulo TOT y a la distancia T-O (Corma, Martín-Aranda, & Sánchez, 1990; Materials & Processes, 1999) En general, se cree que disminuyendo el ángulo TOT y aumentando la longitud del enlace T-O (Barthomeuf, 1997)

formar estructuras $T^3=RSi(OSi)_3$ y $T^2=RSi(OSi)_2(OH)_1$ a -67 y -57 ppm, respectivamente, como se observa en la Figura 12. (Jiang, Jin, Mo, Prasetyanto, & Park, 2011; F. Wang et al., 2013)

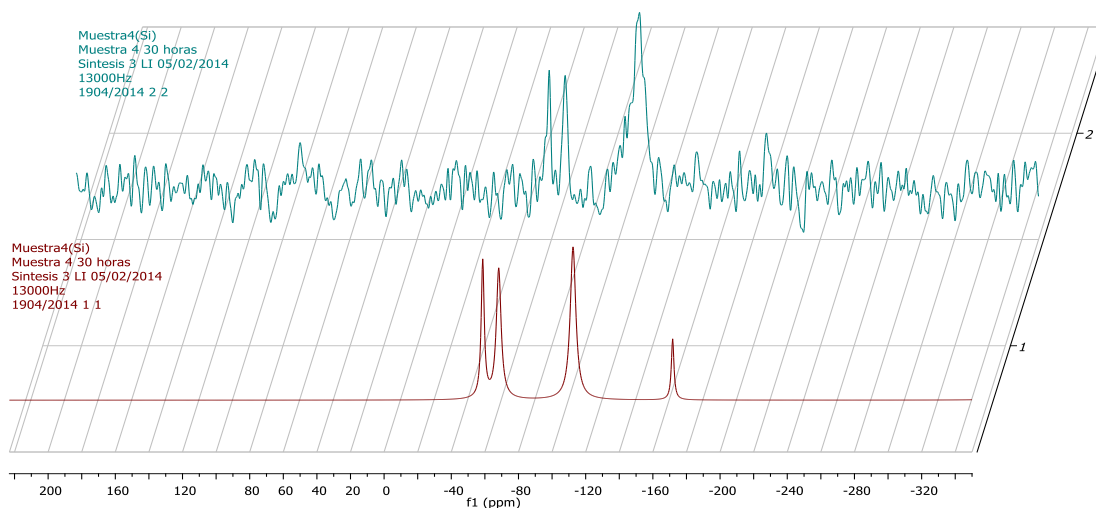


Figura 14. Espectro RMN- ^{29}Si muestra LI inmovilizado a la superficie de SiO_2

En esta etapa de la investigación se concluye que el LI [PMIM][Cl] si fue inmovilizado en la matriz de soporte de SiO_2 , adicionalmente, se comprobó que esta inmovilización se realizó por formación de enlace covalente entre la cola del grupo metoxisilil y los hidroxilos superficiales de la matriz empleando la técnica de anclaje post-síntesis “*grafting*”.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico proporciona información sobre la estabilidad térmica del composito. La Figura 15 muestra el termograma de [PMIM][Cl], de la sílice y el composito y la tabla 3 las temperaturas y etapas de degradación obtenidas experimentalmente del LI [PMIM][Cl]. Se observa que el composito pierde alrededor de 30% de masa en el rango de temperatura de descomposición del LI, y considerando que la sílice no presenta pérdida de masa en ese rango, esto se atribuye a degradación del LI.

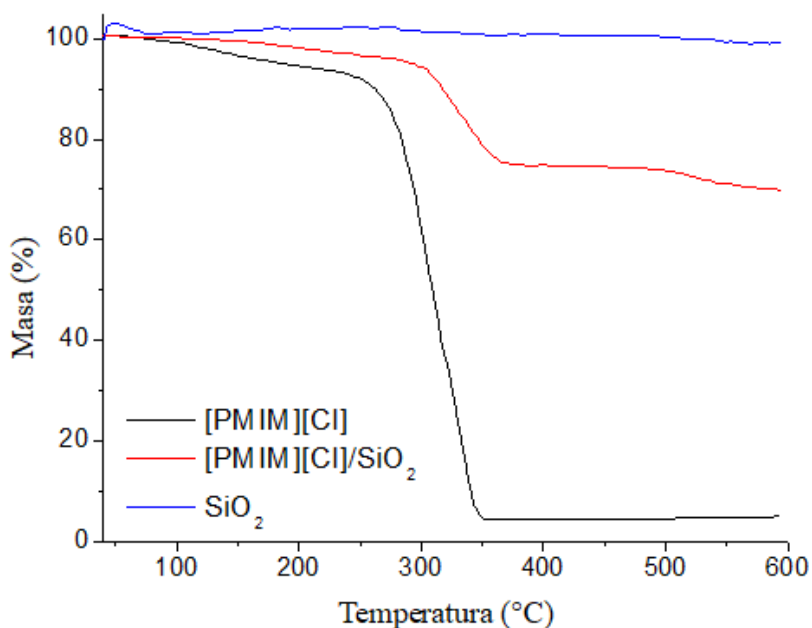


Figura 15. Termogramas del LI, SiO₂ y el compuesto [PMIM][Cl]/SiO₂

7.2 Deshidratación de etanol empleando el material LI-SiO₂ sintetizado

Partiendo de un etanol de 93.81 llevó a cabo la determinación de humedad por medio de una valoración coulombimétrica de Karl Fischer, se realizó por triplicado para cada una de las muestras analizadas; también se analizó por Cromatografía de Gases. Por el método de Karl Fischer se obtuvo una concentración en ppm de agua presente en el etanol, para cada medición se realizaron triplicados. Para los análisis por Cromatografía de gases se preparó y analizó una curva de calibración con concentraciones entre 51.51 %v/v y 93.81 %v/v, empleando esta curva se calculó la concentración final de agua en el etanol.

El porcentaje de agua extraída del etanol fue calculado partiendo de una humedad inicial de 6.19%, determinada como el 100% de la cantidad de agua presente en el etanol a las condiciones de trabajo.

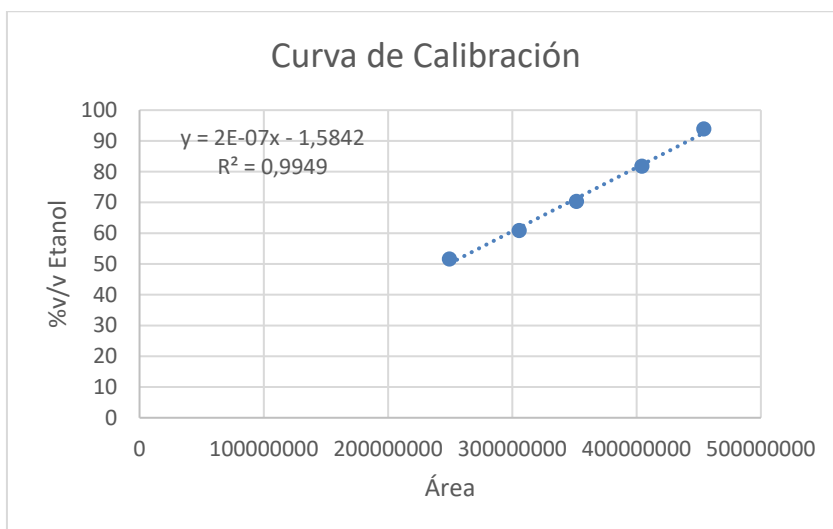


Figura 16. Curva de Calibración %v/v Etanol vs área

Tabla 4.

Resultados del proceso de deshidratación de bioetanol con el composito mediante Karl Fischer.

Cantidad de composito (g)	Tiempo de extracción (min)	Humedad (ppm)	% Remoción	Remoción (ppm)	% Pureza Etanol
0,3344	30	48730,8	21,33	13218	95,12
	50	46597,5	24,78	15351	95,34

Cantidad de composito (g)	Tiempo de extracción (min)	Humedad (ppm)	% Remoción	Remoción (ppm)	% Pureza Etanol
0,6256	30	48166,6	22,24	13782	95,18
	50	45557,1	26,45	16391	95,44
1,098	30	42056,1	32,11	19892	95,79
	50	46632.1	35.70	22116	96,01

En todos los casos se utilizaron 2 mL de etanol hidratado

Tabla 5.
Resultados del proceso de deshidratación del bioetanol por monitoreo con Cromatografía de Gases-FID.

Cantidad de composito (g)	Tiempo de extracción (mL)	Área (cuentas)	Promedio área	% Remoción	% de pureza Etanol
0,3344	30	484238712,3	482142738	21,33	94,84
		478319567,3			
	50	483869934,6	484214532	24,78	95,26
		495130546,3			
0,6256	30	483645481,3	483238484	22,25	95,06
		473867568,6			
	50	486538615,3	484741495	26,45	95,36
		479319567,3			
		483857268,6			
		485638587,3			
		476618752,3			
		491967145,6			

Cantidad de composito (g)	Tiempo de extracción (mL)	Área (cuentas)	Promedio área	% Remoción	% de pureza Etanol
1,098	30	486965221,1	486906334	32,10	95,80
		485897210,3			
		487856569,2			
	50	486638587,3	488074828	35,87	96,03
		487618752,3			
		489967145,6			

Los resultados obtenidos muestran que hay una tendencia en el aumento del % de agua removido con respecto a la cantidad de composito con el que entra en contacto y a la cantidad de tiempo que permanece bajo ultrasonido. Esto se debe a la interacción que se genera entre la molécula de agua del etanol y la estructura del LI de tipo enlaces de hidrógeno; el anión Cl^- como es un fuerte aceptor de enlaces de hidrógeno, es potente en generar enlaces de hidrógeno (X. H. Wang, Cai, & Li, 2016), en este caso la molécula de agua es atraída mediante puente de hidrógeno por el Cl^- vecino, de modo que adquiere la orientación de este sin poder rotar libremente, con el tiempo estas orientaciones van a ir cambiando, prefiriendo siempre los enlaces con el agua debido al menor impedimento estérico de esta molécula con respecto a la molécula de etanol lo cual favorece una estructura de menor energía. Sin embargo es importante tener en cuenta la influencia del ultrasonido, de acuerdo a lo reportado en la literatura, a una baja frecuencia de ultrasonido 28 kHz, el comportamiento muestra el rompimiento de enlaces de hidrógeno (Ngoc & Takaomi, 2010), teniendo en cuenta que el proceso de deshidratación se sometió a una frecuencia de 37 kHz, puede deducirse que gracias efecto de las ondas ultrasónicas hay una liberación del enlace hidrógeno entre el agua y el etanol, así contribuyendo y favoreciendo la interacción del Cl^- y los hidrógenos del agua.

7.3 Resultados del análisis del re-uso del composito

Debido al alto costo de los líquidos iónicos hace que sus aplicaciones en métodos de extracción a gran escala se consideren inviables económicamente, es por esa razón que se realizó el composito LI-SiO₂ para obtener así un material que pudiera reutilizarse y aprovechar al máximo las propiedades del líquido iónico. Con este propósito el composito fue expuesto una temperatura de 100 °C por 12 horas para eliminar el agua y el etanol residuales del mismo, se pesó y se observó una pérdida de masa, teniendo en cuenta que la presentación del composito [PMIM]Cl/SiO₂ es un material en polvo, esta pérdida pudo ser ocasionada en el traspaso del material. Los resultados obtenidos del re-uso y las cantidades del material están consignados en la Tabla 6.

Tabla 6.

Datos re-uso analizados usando 2 mL de Etanol 93.81 %v/v por Karl Fischer

Prueba	Cantidad (g)	Tiempo (min)	Humedad (ppm)	% Remoción	Remoción ppm	% de pureza Etanol
1	0,6256	30	48166,6	22,24	13782	951833
		50	45557,1	26,45	16391	954442
1 (reuso)	0,5632	30	49783.0	19.63	12165.7	950216.8
		50	48510.7	21.69	13438.1	951489.2

Prueba	Cantidad (g)	Tiempo (min)	Humedad (ppm)	% Remoción	Remoción ppm	% de pureza Etanol
2	1.098	30	42056,1	32,11	19892	957943
		50	46632.1	35.70	22116	960169
2 (reuso)	0.9325	30	43298.8	30.10	18650	956701.1
		50	40722.7	34.26	21226.0	959277.1

Los resultados reportados demuestran que el material disminuye en la capacidad de deshidratación, pero no significativamente, a diferencia de porcentaje de remoción no supera el 4% para cada repetición.

El proceso de deshidratación que se realizó en un trabajo previo usando el composito [PMIM][Cl] reporta que hay 61% de remoción de agua a una temperatura de 80°C utilizando 0.15 g de composito, de acuerdo a este reporte y comparando con los resultados obtenidos en este trabajo, se intentó bajar costos energéticos, mejora al hacerlo con ultrasonido pero definitivamente habría que hacerlo en fase vapor, por la efectividad del método. Era importante intentarlo.

8. Conclusiones

Se sintetizó y soportó el líquido iónico 1-metil-(3-trimetosilil)propilimidazolio [PMIM][Cl] en una matriz de sílice.

Se caracterizó el material por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectrometría de Masas y se realizó un Análisis Termogravimétrico TGA, estas técnicas establecieron el anclaje exitoso entre el líquido iónico y la matriz sílice.

El composito formado fue utilizado para la deshidratación del etanol, a mayor tiempo de contacto mayor es la remoción de agua. Se obtuvo una extracción máxima de 35.71 % a temperatura ambiente, partiendo de un etanol de 6.19 % de humedad, esto quiere decir que la concentración de etanol aumentó un 2.2 %

La disminución en la capacidad de remoción del composito no supera el 4%, esto puede atribuirse a la pérdida de material ocasionada en el proceso experimental.

9. Recomendaciones

Buscar la adaptación del material a un filtro o hacerlo compacto, de esta manera se evitan pérdidas del composito y permite un mejor manejo.

Utilizar un sistema que permita aumentar la cantidad de composito y de esta manera mejorar la capacidad de remoción, así sería posible obtener un etanol completamente anhidro.

Referencias Bibliográficas

- Ajam, M. (2005). *Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids*.
- Barthomeuf, D. (1997). Zeolites as Adsorbents and Catalysts. The Interactive System.pdf, *105*(5), 1677–1706.
- Cao, Y., & Mu, T. (2014). Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *53*(20), 8651–8664. <https://doi.org/10.1021/ie5009597>
- Charles, L., Pépin, D., Gonnet, F., & Tabet, J. C. (2001). Effects of liquid phase composition on salt cluster formation in positive ion mode electrospray mass spectrometry: Implications for clustering mechanism in electrospray. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, *12*(10), 1077–1084. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(01\)00290-2](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(01)00290-2)
- Chemistry, T. P., & Liquids, I. (2007). The Physical Chemistry of Ionic Liquids, *III*(18), 10–11.
- Chrobok, A., Baj, S., Pudło, W., & Jarzebski, A. (2009). Supported hydrogensulfate ionic liquid catalysis in Baeyer-Villiger reaction. *Applied Catalysis A: General*, *366*(1), 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.040>
- Cogollo, M., & Carreno, L. A. (2016). *Desulfuración de gasolina colombiana a través de un proceso químico verde utilizando el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-*

3metilimidazolio [BMIM][BF4] inmovilizado en una matriz de carbón activado.

- Cordero, L. A. (2016). Deshidratación de etanol empleando líquidos iónicos, *20*, 124–133.
- Corma, A., Martín-Aranda, R. M., & Sánchez, F. (1990). Zeolites as base catalysts: Condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on Germanium-substituted faujasite. *Journal of Catalysis*, *126*(1), 192–198. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90057-Q](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90057-Q)
- Delacroix, S., Sauvage, F., Reynaud, M., Deschamps, M., Bruyère, S., Becuwe, M., ... Van Nhien, A. N. (2015). SiO₂/Ionic Liquid Hybrid Nanoparticles for Solid-State Lithium Ion Conduction. *Chemistry of Materials*, *27*(23), 7926–7933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02944>
- Figueroa, J. J., Hoss Lunelli, B., Maciel Filho, R., & Wolf Maciel, M. R. (2012). Improvements on anhydrous ethanol production by extractive distillation using ionic liquid as solvent. *Procedia Engineering*, *42*(August), 1016–1026. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.493>
- Ge, Y., Zhang, L., Yuan, X., Geng, W., & Ji, J. (2008). Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). *Journal of Chemical Thermodynamics*, *40*(8), 1248–1252. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.03.016>
- Gil, I. D., García, L. C., & Rodríguez, G. (2014). Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *31*(1), 259–270. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322014000100024>

- Iborra, S., & Molina, R. (2011). *Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos Iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C*. Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain).
<https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/10908>
- Jiang, N., Jin, H., Mo, Y. H., Prasetyanto, E. A., & Park, S. E. (2011). Direct immobilization of ImCl ionic liquid onto the platelet type SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 141(1–3), 16–19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.12.019>
- Kaminski, W., Marszalek, J., & Ciolkowska, A. (2008). Renewable energy source-Dehydrated ethanol. *Chemical Engineering Journal*, 135(1–2), 95–102.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.017>
- Lauzurique, Y., Zumalacárregui, L., Pérez, O., & Curbelo, A. (2016). Simulación de la destilación extractiva para la obtención de etanol anhidro empleando glicoles. *Ciencia, Docencia y Tecnología*, 27, 362–383.
- Li, Q., Zhang, J., Lei, Z., Zhu, J., Zhu, J., & Huang, X. (2009). Selection of ionic liquids as entrainers for the separation of ethyl acetate and ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(19), 9006–9012. <https://doi.org/10.1021/ie8017127>
- Lim, M. H., & Stein, A. (1999). Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic - Organic Hybrid Mesoporous Materials, (20), 3285–3295.
<https://doi.org/10.1021/cm990369r>
- Margarita, Z.-D. C. L., Osney, P.-O., Antonio, R.-R. P., María, Z.-D. C. B., & Geraldo, L. (2015). Potencialidades del bagazo para la obtención de etanol frente a la generación de

electricidad. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 16(3), 407–418.

<https://doi.org/10.1016/j.riit.2015.05.001>

Materials, P., & Processes, E. F. (1999). I. Kiricsi, G. P~il-Borb61y, J.B. Nagy, H.G. Karge (Editors), 125, 5–11.

Miao, W., & Tak, H. C. (2006). Ionic-liquid-supported synthesis: A novel liquid-phase strategy for organic synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 39(12), 897–908.

<https://doi.org/10.1021/ar030252f>

Mihkel, K. (2008). *Ionic Liquids in Chemical Analysis*.

<https://doi.org/10.1080/10408340500304016>

MinAmbiente & MinMinas. Resolución 0789:, 2016 § (2016). Retrieved from <http://www.fedebiocombustibles.com/files/0789.pdf>

Ngoc, N. Le, & Takaomi, K. (2010). Ultrasound stimulus effect on hydrogen bonding in networked alumina and polyacrylic acid slurry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 186–192.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.04.007>

Ohno, H. (Ed.). (2011). *Electrochemical Aspects of Ionic Liquid*. New Jersey, EEUU: John Wiley & Sons, Inc.

Pedraza, R. M. (2012). Deshidratación De Etanol Mediante Destilación Azeotrópica Con Hidrocarburos Componentes De La Gasolina. Estudio De La Viabilidad Del Proceso a Escala Semi-Planta Piloto. *U de Alicante*.

Pereiro, A. B., Araújo, J. M. M., Esperança, J. M. S. S., Marrucho, I. M., & Rebelo, L. P. N.

- (2012). Ionic liquids in separations of azeotropic systems - A review. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 46, 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>
- Plata, J. F., & Carreno, L. A. (2016). Synthesis and Characterization of 1-Methyl-3-Methoxysilyl Propyl Imidazolium Chloride – Mesoporous Silica Composite as Adsorbent for Dehydration in Industrial Processes. *Materials Research*, 1–8. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0561>
- Quintero, J., & Et Al. (2007). Mediante Simulación De Procesos Evaluation of Fuel Ethanol Dehydration Through Process Simulation. *Facultad de Ciencias Agropecuarias*, 5, 73–83.
- Ren, R. X. (2003). Green Synthesis of Ionic Liquids for Green Chemistry. In *In ionic liquids as green solvents* (pp. 70–81). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2003-0856.ch006>
- Ritchie, H., & Roser, M. (2017). Air Pollution. Retrieved from <https://ourworldindata.org/air-pollution>
- Romero S., A. (2008). Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente : Un Nuevo Medio para las Reacciones Químicas. *Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 102(1), 79–90.
- Serna, F., Barrera, L., & Montiel, H. (2011). Management & Innovation Impacto Social y Económico en el Uso de Biocombustibles, 6(1).
- Stein, A., Melde, B. J., & Schrodin, R. C. (2000). Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscope Reactors Coming of Age. *Advanced Materials*, 12(19), 1403–1419.

[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19<1403::aid-adma1403>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:19<1403::aid-adma1403>3.0.co;2-x)

Thomas, P. A., & Marvey, B. B. (2009). C18:1 methyl ester metathesis in [bmim][X] type ionic liquids. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(11), 5020–5030. <https://doi.org/10.3390/ijms10115020>

Uyazán, A. M., Gil, I. D., Aguilar, J. L., Rodríguez, G., & Caicedo, L. A. (2004). Deshidratación del etanol. *Ingeniería e Investigación*, (56), 49–59.

Valkenberg, M. H., deCastro, C., & Hölderich, W. F. (2001). Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry*, 4(2), 88–93. <https://doi.org/10.1039/b107946h>

Wang, F., Zhang, Z., Yang, J., Wang, L., Lin, Y., & Wei, Y. (2013). Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel. *Fuel*, 107, 394–399. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.033>

Wang, X. H., Cai, C., & Li, X. M. (2016). Optimal Extraction of Gallic Acid from Suaeda glauca Bge. Leaves and Enhanced Efficiency by Ionic Liquids. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/5217802>

X. Han, D. W. A. (2007). Ionic Liquids in Separations. *Acc. Chem. Res.*, 40(1977), 1079–1086.

Zhang, X., Wang, D., Zhao, N., Al-Arifi, A. S. N., Aouak, T., Al-Othman, Z. A., ... Sun, Y. (2009). Grafted ionic liquid: Catalyst for solventless cycloaddition of carbon dioxide and propylene oxide. *Catalysis Communications*, 11(1), 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.08.007>