

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO ACETATO DE 1-ETIL-
3-METILIMIDAZOLIO.**

MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO ACETATO DE 1-ETIL-
3-METILIMIDAZOLIO.**

MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS

Trabajo de Grado Modalidad Investigación presentado como requisito para optar al
título de Química.

DIRECTORA:

Luz Ángela Carreño Díaz, Química, Esp. M.Sc. Ph.D.

Escuela de Química – UIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

A mis padres, Luis y Alba, quienes se han esforzado para darme todo lo necesario en la vida y a mi hermana Alexandra quien ha sido mi amiga incondicional.

A mi nonito Manuel (q.e.p.d) y a mi nonita Débora, quienes fueron parte fundamental en mi formación.

A mi novio, Gabriel.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Luz Ángela quien me guió y puso a mi disposición todo lo necesario para la realización de este proyecto.

A los profesores de la Escuela de Química con quienes tuve el privilegio de tener clases.

A mis compañeros de estudio, en especial Lina y William con quienes compartí numerosas jornadas de estudio.

A mis compañeros de laboratorio, en especial Dubán por su colaboración a lo largo del proyecto.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
1. ASPECTOS GENERALES	18
1.1 OBJETIVO GENERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
2.1 HISTORIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	19
2.2 DEFINICIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS	20
2.3 PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	21
2.4 PROCESO DE SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS	21
2.4.1 Reacción de metátesis empleando una sal	22
2.4.2 Columna de intercambio iónico	23
2.5 DESTILACIÓN MOLECULAR	24
2.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS	24
2.6.1 Espectrometría Infrarrojo de Transformada de Fourier	24
2.6.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear	25
2.6.3 Espectrometría de Masas	25
2.7 ESTADO DEL ARTE	26
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1 SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] EMPLEANDO UNA SAL	27
3.1.1 Protocolo general experimental de la síntesis del [emim][OAc]	27
3.1.1.1 Procedimiento I	29
3.1.1.2 Procedimiento II	29
3.1.1.3 Procedimiento III	31
3.1.1.4 Procedimiento IV	32
3.2 SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] POR COLUMNA DE INTERCAMBIO IÓNICO	33
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL [EMIM][OAc]	34

3.3.1	Caracterización espectroscópica y espectrométrica.....	34
3.3.1.1	Espectrometría Infrarrojo de Transformada de Fourier.....	34
3.3.1.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	35
3.3.1.3	Espectrometría de Masas.....	35
3.3.2	Determinación de humedad por el método Karl Fischer.....	35
3.3.3	Determinación del contenido de cloruros.....	36
3.3.3.1	Determinación del contenido de Na y K.....	36
3.3.4	Determinación de las propiedades físicas.....	36
3.3.4.1	Densidad.....	36
3.3.4.2	Viscosidad.....	36
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1	SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] EMPLEANDO UNA SAL.....	37
4.1.1	Procedimiento I y II.....	37
4.1.2	Procedimiento III.....	38
4.1.2.1	Análisis FT-IR.....	39
4.1.2.2	Análisis RMN.....	40
4.1.2.3	Análisis ESI-MS.....	42
4.1.3	Procedimiento IV.....	44
4.1.3.1	Variación del porcentaje de humedad del [emim][OAc] Karl Fisher.....	44
4.2	SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] POR COLUMNA DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	45
4.2.1	Análisis FT-IR.....	48
4.2.2	Análisis RMN.....	48
4.3	Propiedades físicas del [emim][OAc].....	49
4.4	Análisis de costos.....	50
5.	CONCLUSIONES.....	51
6.	RECOMENDACIONES.....	52
	BIBLIOGRAFÍA.....	53
	ANEXOS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos.....	19
Figura 2. Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos.....	20
Figura 3. Diferentes aniones que configuran los líquidos iónicos.....	20
Figura 4. Esquema de reacciones para síntesis de LIs.....	22
Figura 5. Curva de ruptura típica medida en línea en una columna de intercambio iónico.....	24
Figura 6. Esquema de reacción de metátesis para sintetizar [emim][OAc].....	27
Figura 7. Montaje experimental para la síntesis del [emim][OAc].....	28
Figura 8. Montaje experimental extracción líquido-líquido.....	30
Figura 9. Montaje experimental destilación molecular.....	31
Figura 10. Montaje experimental. Columna de intercambio iónico.....	33
Figura 11. a) [emim][OAc] concentrado; b) [emim][OAc] destilado, c) [emim][OAc] residuo destilación; d) [emim][OAc] disuelto en etanol (110°C-24h). e) [emim][Cl] disuelto en etanol y (110°C-24h).	38
Figura 12. Porcentaje de humedad vs tiempo del [emim][OAc].....	44
Figura 13. Conductividad vs tiempo durante carga de la columna con OAc ⁻	45
Figura 14. Conductividad vs tiempo durante la generación de [emim][OAc].....	46
Figura 15. a. [emim][OAc] obtenido por columna de intercambio iónico y b. [emim][OAc] obtenido mediante reacción con una sal.....	47

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento I	29
Tabla 2. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento II	29
Tabla 3. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento III	31
Tabla 4. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento IV	32
Tabla 5. Señales de los espectros FT-IR del [emim][Cl] y [emim][OAc].....	39
Tabla 6. Señales de los espectros RMN ¹ H del [emim][Cl] y [emim][OAc].....	41
Tabla 7. Señales de los espectros ESI-MS del [emim][Cl] y [emim][OAc].....	43
Tabla 8. Contenido de Na y K del [emim][OAc].....	47
Tabla 9. Señales de los espectros FT-IR del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos.....	48
Tabla 10. Señales de los espectros RMN- ¹ H del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos.....	49
Tabla 11. Cuadro comparativo de costos de los procesos de síntesis realizados.....	50

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Espectro producto obtenido procedimiento I	57
ANEXO 2. Espectro del [emim][OAc] sin destilar	57
ANEXO 3. Espectro del [emim][Cl].....	58
ANEXO 4. Espectro del [emim][OAc] destilado.....	58
ANEXO 5. Espectro del KCl.....	59
ANEXO 6. Espectro RMN ¹ H del [emim][OAc] sin destilar	59
ANEXO 7. Espectro RMN ¹ H del [emim][Cl]	60
ANEXO 8. Espectro RMN ¹ H del [emim][OAc] destilado.....	60
ANEXO 9. Espectro RMN 1H del [emim][OAc] (residuo de la destilación)	61
ANEXO 10. Espectro RMN COSY- ¹ H del [emim][OAc] (residuo de destilación).....	62
ANEXO 11. Espectro RMN 1H del [emim][Cl] (110°C-24h).....	62
ANEXO 12. Espectro ESI-MS ⁺ del [emim][Cl].....	63
ANEXO 13. Espectro ESI-MS ⁻ del [emim][Cl].....	64
ANEXO 14. Espectro ESI-MS ⁺ del [emim][OAc].....	64
ANEXO 15. Espectro ESI-MS ⁻ del [emim][OAc].....	66
ANEXO 16. Espectro ESI-MS ⁺ del [emim][OAc] destilado.....	67
ANEXO 17. Espectro ESI-MS ⁻ del [emim][OAc] destilado.....	68
ANEXO 18. Espectro ESI-MS ⁺ del [emim][OAc] residuo de la destilación.....	69
ANEXO 19. Espectro ESI-MS ⁻ del [emim][OAc] residuo de la destilación.....	70

ANEXO 20. Parámetros de adquisición ESI-MS [emim][Cl] y [emim][OAc].	71
ANEXO 21. Espectro [emim][OAc] producido por columna intercambio iónico.	71
ANEXO 22. Espectro RMN ¹ H del [emim][OAc] producido por columna intercambio iónico.	72
ANEXO 23. Viscosidad del [emim][OAc].	72

LISTA DE ABREVIATURAS

[emim][OAc]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio
[emim][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
[K] [OAc]	Acetato de potasio
[OAc]	Acetato
[emim]	Catión 1-etil-3-metilimidazolio
LI	Líquido iónico
LIs	Líquidos iónicos
min	Minutos
h	horas
Agit	Agitación
DCM	Diclorometano
IR	Infrarrojo
FT	Transformada de Fourier
RMN	Resonancia magnética nuclear
MS	Espectrometría de Masas
ESI	Electrospray
χ	Conductividad
DM	Destilador molecular
KF	Karl Fisher
ν	Número de onda
δ	Desplazamiento químico
HDO	Agua deuterada

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO ACETATO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO*

AUTOR: MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS**

PALABRAS CLAVES: líquidos iónicos, síntesis de [emim][OAc], reacción de metátesis, extracción líquido-líquido, destilación molecular, resinas de intercambio iónico.

DESCRIPCIÓN:

Los líquidos iónicos son compuestos que presentan un gran número de propiedades como bajo punto de fusión, presión de vapor despreciable, alta polaridad, densidad y viscosidad, las cuales hacen que tengan un amplio rango de aplicación en procesos que buscan ser más amigables con el medio ambiente ya que no son volátiles ni tóxicos, tienen gran capacidad para disolver compuestos polares y apolares, además son reutilizables. La síntesis de líquidos constituye una importante herramienta para aprovechar sus propiedades en diferentes aplicaciones, ya que se pueden obtener LI a partir de otros más económicos y de diferentes precursores, mediante la combinación de diferentes aniones y cationes.

En el estudio realizado se plantearon dos metodologías para sintetizar el LI [emim][OAc] a partir del [emim][Cl], la primera, reacción de metátesis empleando acetato de potasio como fuente del anion, en la cual se llevaron a cabo procesos como extracción líquido-líquido y destilación molecular como método de purificación; la segunda, reacción de metátesis por columna de intercambio iónico, en la cual se emplearon resinas Amberjet para realizar el intercambio; por el método Karl Fisher se determinó el contenido de agua del [emim][OAc], se emplearon técnicas analíticas como espectroscopia infrarrojo, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, absorción atómica, para su caracterización y se determinaron algunas de sus propiedades físicas.

* Trabajo de grado para optar el título de Química

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Ph.D Luz Ángela Carreño Díaz, Laboratorio de investigación en Química Sostenible.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IONIC LIQUID 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ACETATE*

AUTHOR: MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS**

KEY WORDS: ionic liquids, synthesis of [emim][OAc], metathesis reaction, liquid-liquid extraction, molecular distillation, ion exchange resins.

DESCRIPTION:

Ionic liquids are compounds that have a large number of properties like, low melting point, low vapor pressure, high polarity, density and viscosity, which do have a broad range of application in processes to be friendlier to the environment, because they are not volatile or toxic, have high capacity to dissolve polar and non polar compounds, they are also reusable which minimizes loss by evaporation of the solvent. The synthesis of ionic liquids is an important tool to exploit their properties in different applications, since IL can be obtained from other cheaper and of different precursors, through combination of different anions and cations.

In the study raised two methodologies for the synthesis of IL [emim][OAc] from [emim][Cl], the first, metathesis reaction using potassium acetate like source of anion, in which were carried out liquid-liquid extraction process and molecular distillation, as a method of purification; the second, metathesis reaction by ion exchange column, which were use Amberjet resins to make exchange; by Karl Fisher method was determined the water content [emim][OAc], analytical techniques like infrared spectrometry, nuclear magnetic resonance, mass spectrometry, atomic absorption, were used for characterization and some of their physical properties were identified.

* Research Project to achieve Bachelor Degree in Chemistry.

** Science Faculty. Chemistry Department. Director: Ph.D. Luz Ángela Carreño Díaz, Laboratory of Research in Sustainable Chemistry.

INTRODUCCIÓN

El impacto que la industria química ha tenido en el medio ambiente, ha dado lugar en la última década, a un marcado interés por la concientización en la “Química Verde”. Se ha convertido en una prioridad desarrollar nuevos productos y procesos químicos que disminuyan considerablemente los peligros sobre la salud humana y el medio ambiente, asumiendo las variables económicas y sociales, para así generar un desarrollo sostenible que tenga en cuenta la capacidad del planeta para actuar como fuente de materias primas y receptor de residuos.

La mayoría de procesos químicos necesitan un solvente o medio de reacción; el agua ha sido utilizada para llevar a cabo reacciones orgánicas desde hace muchos años, tiene grandes ventajas ya que es de bajo costo, no es tóxica y presenta abundancia. Sin embargo, su uso está limitado a los compuestos solubles en ésta, además puede reaccionar con los sustratos modificándolos. Hasta el siglo XIX el agua era el único medio en el que se efectuaban las reacciones, posteriormente, con la aparición de los disolventes orgánicos se pudieron llevar a cabo más reacciones y estudios que hasta el momento no se habían podido realizar.

La naturaleza de los disolventes orgánicos y los usos a los cuales se destinan hacen poco probable que se puedan evitar o eliminar por completo, sin embargo, debido al carácter volátil y tóxico de los disolventes orgánicos, han surgido diferentes alternativas a éstos, como el uso de solventes perfluorados los cuales permiten una fácil separación del producto, son químicamente inertes y no inflamables, pero presentan desventajas ya que a altas temperaturas se producen sustancias tóxicas; además es necesario el uso de unos ligandos específicos los cuales a menudo son difíciles de sintetizar y relativamente costosos. Los fluidos supercríticos también representan una alternativa, sin embargo, en ocasiones su uso es limitado por las condiciones necesarias para utilizarlos como solventes. ^[1]

Los líquidos iónicos son un novedoso tipo de solventes que representan una importante alternativa a los solventes orgánicos tradicionales, más amigables con el medio ambiente, ya que presentan numerosas ventajas, entre ellas se destacan que son reutilizables y poseen una presión de vapor tan pequeña que pueden considerarse compuestos no volátiles lo cual minimiza la pérdida por evaporación del solvente al medio ambiente; además se pueden diseñar para aplicaciones específicas, son químicamente estables y la mayoría son líquidos a temperatura ambiente, por lo cual tienen diversas aplicaciones como disolventes, catalizadores, “entrainers”, entre otras.

Existen gran cantidad de líquidos iónicos los cuales se pueden sintetizar combinando diferentes aniones y cationes; dependiendo de su composición cada uno de estos presenta diferentes propiedades. Para tal fin se han reportado varias rutas sintéticas, entre esas se tienen la reacción de metátesis empleando una sal o empleando resinas de intercambio iónico.

Por lo anterior, en el presente proyecto de investigación se evaluaron éstas rutas sintéticas para obtener el líquido iónico [emim][OAc] a partir del [emim][Cl], con un alto grado pureza y un valor más económico que el ofrecido comercialmente; proceso que reviste gran importancia en nuestro grupo de Investigación en Química Sostenible, ya que constituye el punto de partida no solo para sintetizar otros líquidos iónicos si no para avanzar en el desarrollo de procesos que involucren su aplicación.

1. ASPECTOS GENERALES

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar el líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, el cual puede ser aplicado en diferentes procesos de interés industrial, contribuyendo así al desarrollo de la química verde.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar y optimizar los parámetros experimentales en el proceso de síntesis del líquido iónico [emim][OAc] a partir del [emim][Cl], vía reacción de metátesis con una sal y con columna de intercambio iónico.
- Comparar y establecer la mejor ruta sintética, entre las dos empleadas, para obtener el [emim][OAc].
- Determinar y comparar las propiedades físicas del líquido iónico [emim][OAc] sintetizado, con las reportadas en la literatura.
- Caracterizar espectroscópica y espectrométricamente el [emim][OAc].
- Establecer la factibilidad económica del proceso de síntesis del [emim][OAc].

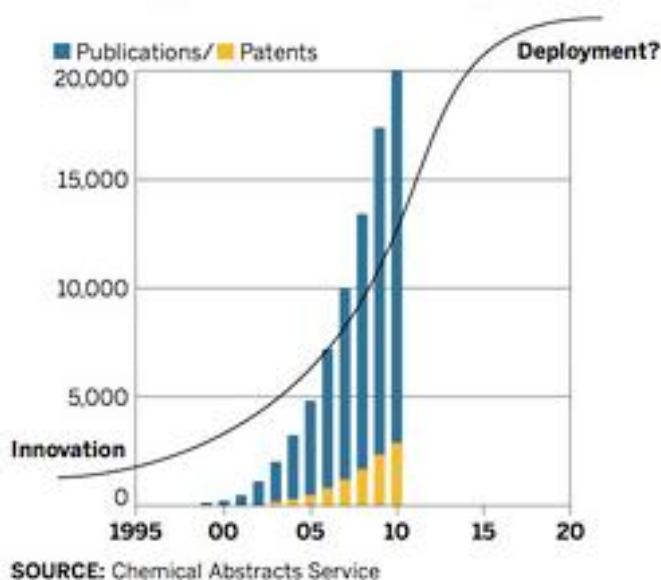
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 HISTORIA DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos se descubrieron hace varios años, pero los basados en cationes dialquilimidazolio fueron descubiertos hace aproximadamente 20 años y han cobrado impulso desde 2001 cuando se encontró que las sales fundidas a temperatura ambiente se podrían utilizar para reemplazar a los tradicionales solventes orgánicos volátiles. ^[2] En la figura 1 se observa un crecimiento exponencial de los artículos científicos y patentes sobre líquidos iónicos. ^[25]

Durante los primeros días, rápidamente se dieron cuenta que las propiedades termofísicas de los LIs, las mezclas de LIs, y las soluciones de LIs debían ser cuantitativamente investigadas para sacar el máximo provecho de su uso como nuevos medios de comunicación en los procesos químicos. Hoy en día estos estudios influyen en una gran cantidad de campos que van desde la física, materiales, medio ambiente hasta ciencias de la vida. ^[2]

Figura 1. Evolución de las publicaciones sobre líquidos iónicos.



Fuente: ROGERS, Robin. A look at ionic Liquids. ^[25]

2.2 DEFINICIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

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. En la figura 2 y 3 se encuentran diferentes cationes y aniones, respectivamente, con los cuales se pueden construir un gran número de líquidos iónicos al combinar cationes y aniones. ^[3] 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.

Figura 2. Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos. R y R' son cadenas orgánicas lineales: Etil, propil, butil, pentil, hexil, etc.

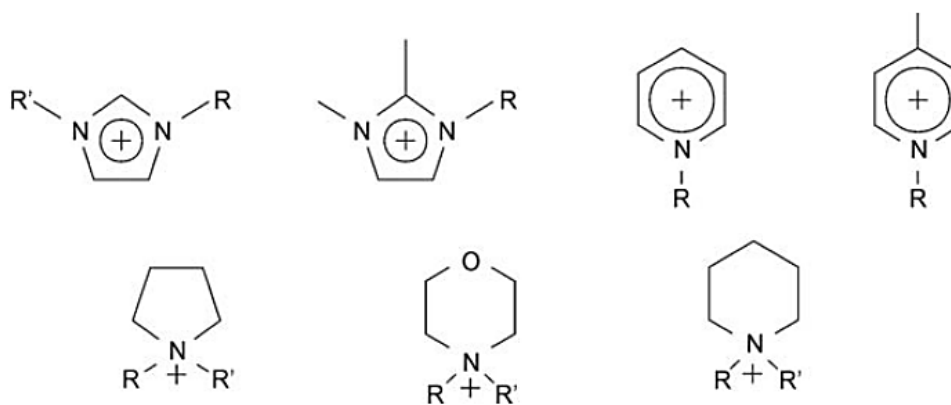
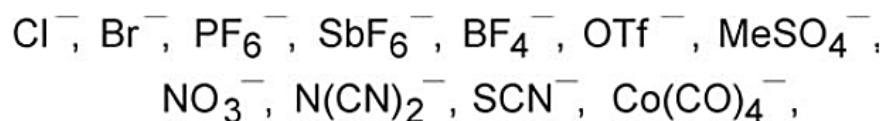


Figura 3. Diferentes aniones que configuran los líquidos iónicos.



Fuente: ROMERO, Arturo. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. ^[3]

2.3 PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Las propiedades de los líquidos iónicos están determinadas por su estructura y por las interacciones de los iones presentes en ellos; la mayoría les conceden ventajas frente a los solventes orgánicos, éstas son:

- ✓ Presión de vapor despreciable
- ✓ Bajo punto de fusión: la temperatura de fusión se encuentra entre -90°C y 200°C .
- ✓ Alta temperatura de vaporización
- ✓ Alta densidad
- ✓ Gran conductividad eléctrica
- ✓ Alta viscosidad
- ✓ Alta polaridad
- ✓ Gran capacidad calorífica
- ✓ Capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos
- ✓ Estabilidad térmica y química
- ✓ Baja toxicidad
- ✓ Baja flamabilidad
- ✓ Reutilizables

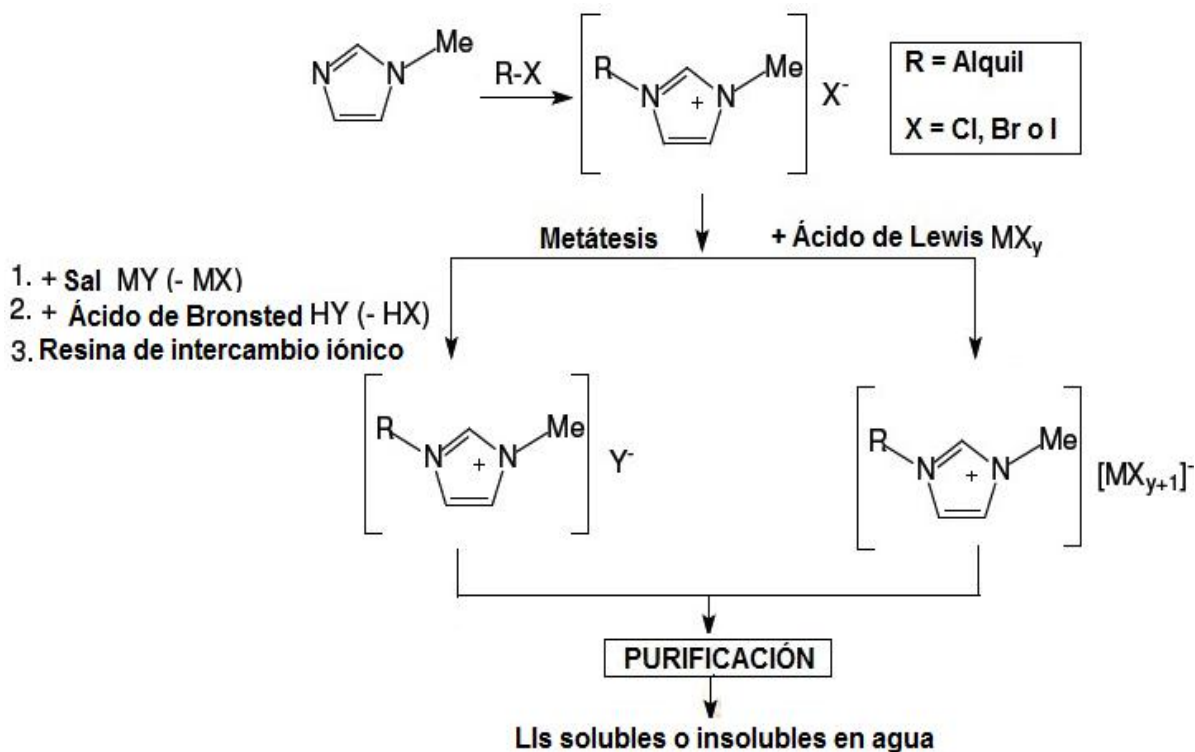
Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos, se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación, teniendo en cuenta que el catión o el anión, o ambos, pueden alterar propiedades como punto de fusión, viscosidad, densidad, solubilidad, acidez, hidrofobicidad, entre otras. ^[1]

2.4 PROCESO DE SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS

En general, la síntesis de LIs se inicia con la formación de un catión precursor (normalmente una sal de haluro), después se lleva a cabo una reacción de intercambio aniónico, que normalmente ocurre por metátesis, o una reacción con

ácido de Lewis para producir el LI deseado. En la figura 4 se muestra el esquema general de síntesis de LIs usando el catión imidazolio como ejemplo. ^[1] En algunos casos, el catión precursor se encuentra disponible comercialmente, por lo tanto solo se requiere el intercambio aniónico o la reacción con el ácido de Lewis.

Figura 4. Esquema de reacciones para síntesis de LIs.



Fuente: AJAM, Mariam. Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids^[1]

2.4.1 Reacción de metátesis empleando una sal

La gran mayoría de LI son preparados por una reacción de metátesis, ésta reacción consiste en el intercambio de iones en una solución que contiene dos pares iónicos, para dar como resultado el par de iones termodinámicamente más estable. Para obtener el líquido iónico deseado, generalmente se lleva a cabo metátesis aniónica haciendo reaccionar una sal de haluro (puede utilizarse como precursor otro líquido iónico) y otra sal o ácido que contenga el anión deseado para así producir el intercambio. ^[4]

2.4.2 Columna de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son polímeros capaces de intercambiar iones particulares que se encuentran dentro de él, con iones provenientes de una solución que se pasa a través de ésta. Éste proceso es reversible y no produce un cambio permanente en la estructura de la resina. Los LIs se pueden sintetizar eluyendo un LI precursor a través de una columna empacada con dichas resinas, las cuales previamente se cargan con el ion deseado, proceso mediante el cual se realiza el intercambio iónico y se obtiene el producto deseado. ^[23]

La columna de intercambio opera bajo un proceso cíclico: regeneración, lavado, carga/recarga; es necesario saber los tiempos de cada etapa para determinar el tiempo del ciclo completo de la columna. Para esto se construye una curva de ruptura, la cual marca los diferentes periodos necesarios para completar el ciclo de la columna. Por ejemplo, el tiempo necesario para cargar la columna hasta su completa saturación, está dado por un cambio repentino en el cambio de concentración, el cual se ve marcado en la curva de ruptura.

Una forma práctica de medir la concentración de los iones está dada por la medición de la conductividad como una variable indirecta, ya que la concentración de los iones en solución es proporcional a la conductividad de ésta. La curva de ruptura se basa en el principio de que hay una conductividad particular para cada tipo de iones, con una concentración constante.

En la figura 5 se ilustra una curva de ruptura típica, donde la conductividad indica la concentración de iones en una solución con intercambio de iones B fluyendo a lo largo de una columna con una resina polimérica R-A (A: iones originales de la resina). La curva de ruptura 1, indica el principio de carga de la columna con iones B, mientras que la curva de ruptura 2, indica el fin de carga de columna debido a la saturación de ésta. La reacción en la columna se puede expresar así:

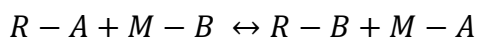
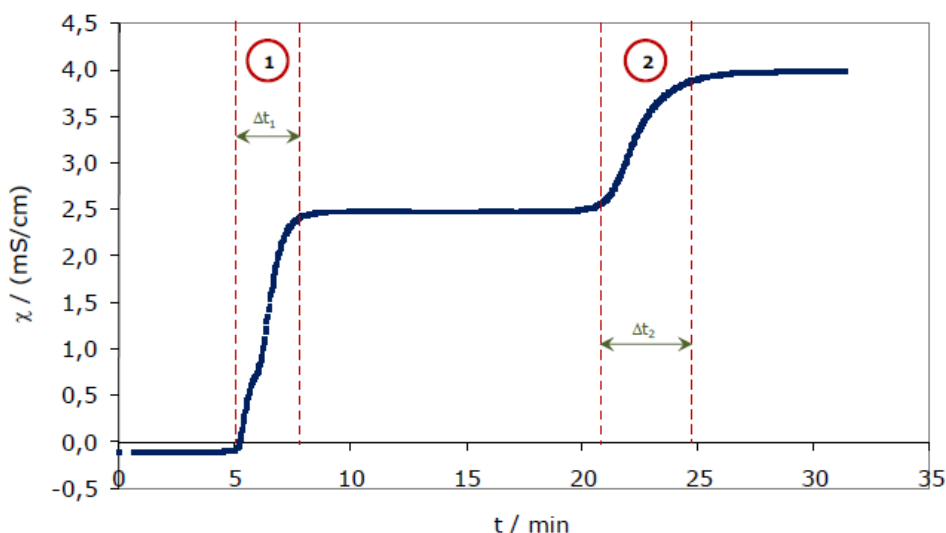


Figura 5. Curva de ruptura típica medida en línea en una columna de intercambio iónico.



Fuente: WONG, Jorge. Production of ionic liquids through metathesis and melt crystallization^[23].

2.5 DESTILACIÓN MOLECULAR

Una alternativa para la separación y purificación de algunos productos es la destilación molecular, la cual es una técnica especial de evaporación que opera a baja presión y temperatura relativamente baja (menor a la temperatura de ebullición del líquido a presión estándar). Éste es un proceso de ruta corta por lo cual las pérdidas de muestra son mínimas; además no requiere de un solvente a diferencia de otras técnicas que usan solventes tóxicos e inflamables como agentes de separación. El [emim][OAc] ha sido destilado a 0,05 mbar y una temperatura exterior del vidrio de 170°C, según lo reportado por Massonne *et al.*^[5]

2.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.6.1 Espectrometría Infrarrojo de transformada de Fourier

La espectrometría infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), es una técnica en la cual una muestra es atravesada por radiación infrarroja, una parte de esta

radiación es absorbida por la muestra y otra parte es transmitida. La transformada de Fourier, se utiliza para el tratamiento de los datos, el resultado es un espectro infrarrojo el cual tiene picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración entre los enlaces de los átomos que constituyen la molécula. es una herramienta valiosa puesto que cada material posee una única combinación de átomos, luego dos compuestos diferentes no producen exactamente el mismo espectro ^[6]

2.6.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un fenómeno que ocurre cuando el núcleo de ciertos átomos (aquellos que poseen spin nuclear) se encuentra inmerso en un campo magnético estático y es expuesto a un segundo campo magnético oscilante. La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear estudia las propiedades físicas, químicas y biológicas de la materia y es comúnmente utilizada como una valiosa herramienta para estudiar la estructura química de las moléculas. La espectroscopia RMN de protones (^1H) y carbono -13 (^{13}C), son las más utilizadas. ^[7]

2.6.3 Espectrometría de masas

El principio básico de la espectrometría de masas (MS) es generar iones de compuestos orgánicos e inorgánicos mediante algún método adecuado, para luego separarlos de acuerdo a su relación masa-carga y detectarlos cualitativa y cuantitativamente. Existen varios métodos de ionización, uno de ellos es por Electro spray (ESI) (electronebulización) el cual utiliza alto voltaje, a presión atmosférica, para pulverizar una solución electrolítica que contiene los iones del analito. ^[8]

2.7 ESTADO DEL ARTE

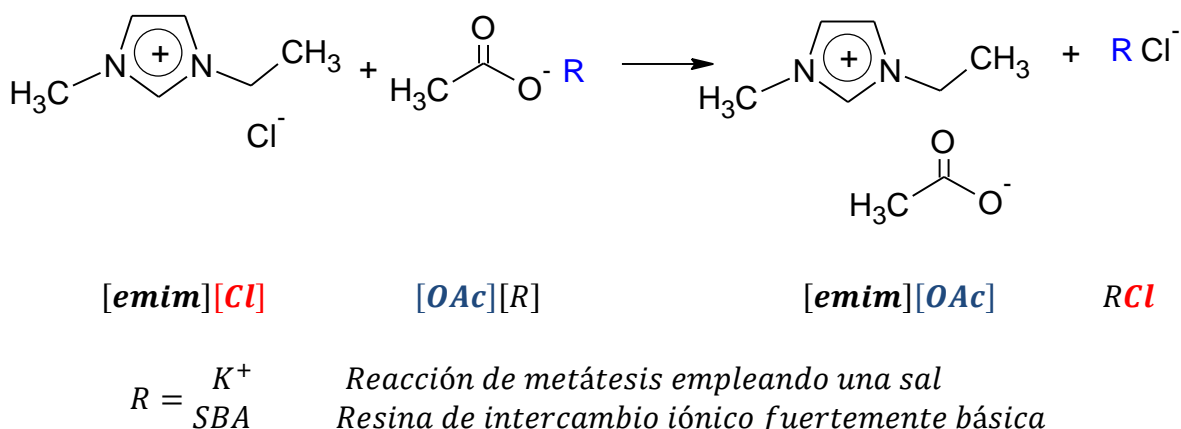
En Colombia, aún no se sintetizan líquidos iónicos, sin embargo, en países como China, Japón, Inglaterra, Estados Unidos, Alemania; algunos autores como MASSONNE, *et al*^[4], Yun Ge^[9]; ZHANG, *et al*^[10]; NISHIDA^[11]; WONG^[12]; TOKUDA, *et al*^[13]; entre otros, han sintetizado líquidos iónicos, los cuales actualmente son ampliamente utilizados en diferentes sectores de la industria, incluyendo:

- En procesos químicos como medio de reacción, incluyendo reacciones catalíticas, reacciones de sustitución nucleofílica, entre otras.
- En aplicaciones electroquímicas, como electrolitos que muestran una mayor seguridad y eficiencia en las baterías de litio, células solares y supercondensadores; gracias a que no son inflamables y su viscosidad es relativamente baja.
- En el procesamiento de polímeros y biopolímeros gracias a sus excepcionales propiedades de disolución, por ejemplo como disolvente inerte de celulosa lo cual permite cualquier tipo de derivatización generando así mayor uso de esta materia prima.
- En procesos de separación gracias a sus propiedades de disolución, algunos de estos son: como “entrainer” en destilaciones extractivas (ejemplo: etanol-agua), en procesos de extracción (ejemplo: aromáticos de alifáticos), en bio-refinería (ejemplo: en la separación de la lignina de la celulosa).^[14]
- Entre otras aplicaciones se encuentran: la desulfuración del petróleo crudo, la eliminación de metales pesados de aguas residuales, como lubricantes de alto rendimiento y líquidos hidráulicos no inflamables, en aplicaciones específicas de análisis (cromatografía de gases, espectrometría de masas, capilar en electroforesis), en la deposición electroquímica de metales como aluminio o titanio, entre otras.^[3]

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se sintetizó el LI [emim][OAc] a partir del LI [emim][Cl], mediante reacción de metátesis con una sal y resinas de intercambio iónico. El esquema de reacción se muestra en la figura 6.

Figura 6. Esquema de reacción de metátesis para sintetizar [emim][OAc].



Fuente: El autor

3.1 SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] EMPLEANDO UNA SAL

Se llevaron a cabo 4 procedimientos con el fin de variar cantidad y tipo de solvente, cantidad de reactivos, tiempo de agitación, proceso de extracción y purificación del LI, para así determinar las mejores condiciones de síntesis.

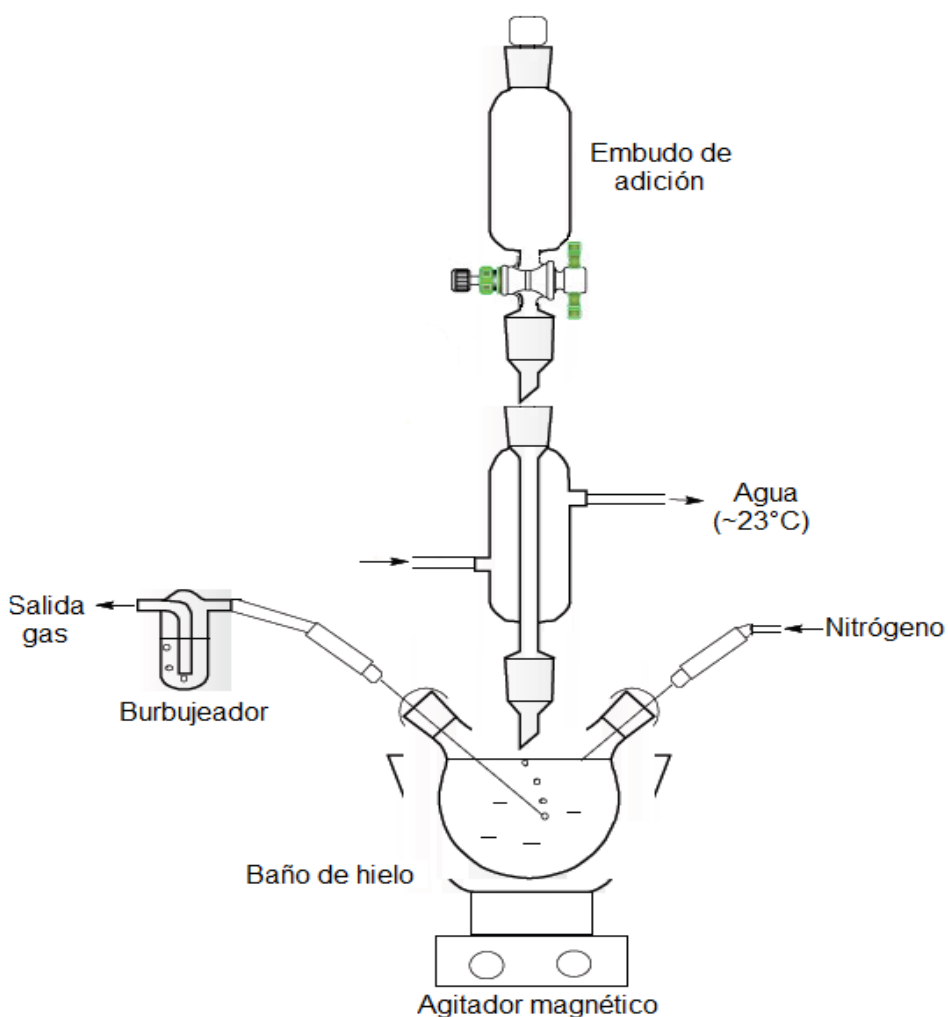
3.1.1 Protocolo general experimental de la síntesis del [emim][OAc]

Las reacciones de síntesis del [emim][OAc] se llevaron a cabo en un matraz de tres bocas de 50 mL, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición y dos acoples para la entrada y salida del nitrógeno (Figura 7). Un acople se conectó al cilindro de nitrógeno y el otro a un burbujeador para asegurar el flujo constante de gas. El condensador de reflujo se conectó a un baño (~15°C) para prevenir pérdida del solvente de reacción (etanol). La solución de [K] [OAc] se

agregó gota a gota, mediante el embudo de adición, al matraz de tres bocas donde se encontraba el LI disuelto en etanol o agua, agitando la mezcla de reacción.

Para llevar a cabo las síntesis se emplearon los siguientes reactivos: [emim][Cl] para síntesis y etanol (99,9%) de Merck®, [K] [OAc] de Panreac y agua destilada-desionizada.

Figura 7. Montaje experimental para la síntesis del [emim][OAc].



Fuente: El autor

3.1.1.1 Procedimiento I

a) El proceso de síntesis se realizó con la cantidad de reactivos y solventes enunciado en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento I.

moles	Reactivo	Cantidad (g)	Solvente	Cantidad (mL)	Tiempo agit.
0,015	[emim][Cl]	2,2620	Agua	13,0000	24 h
0,023	[OAc][K]	2,2140	Agua	12,0000	
			Etanol	5,0000	

b) El LI fue extraído de la fase acuosa mediante una extracción líquido-líquido con 5mL de DCM por cada 20 mL de sin, empleando un embudo de decantación, éste procedimiento se repitió 6 veces. La fase del DCM se lavó con 3 mL de agua por cada 30 mL de solución, para remover cloruros sin reaccionar, en cada lavado se tomó una muestra de agua y se le agregó AgNO₃ para evaluar la presencia de cloruros. Éste procedimiento se realizó 8 veces con el fin de eliminar la mayor cantidad de cloro. El diclorometano se destiló para obtener el LI.

3.1.1.2 Procedimiento II

a) Los parámetros de reacción de la síntesis se encuentran en la tabla 2.

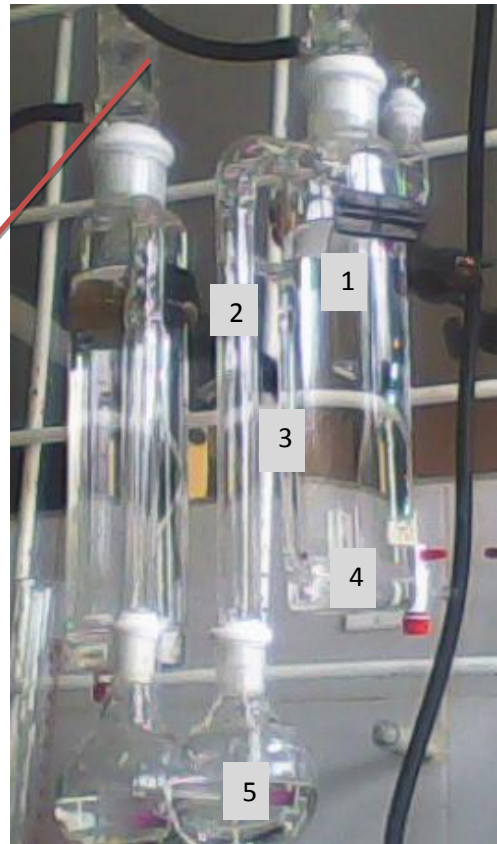
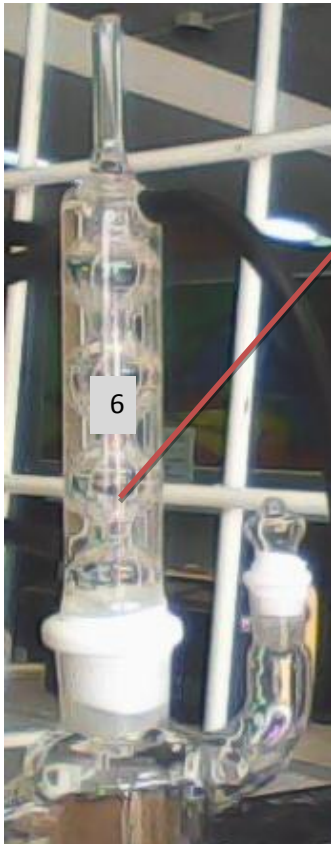
Tabla 2. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento II.

moles	Reactivo	Cantidad (g)	Solvente	Cantidad (mL)	Tiempo agit.
0,041	[emim][Cl]	5,9426	Agua	13,5000	24 h
0,049	[OAc][K]	4,8075	Agua	15,0000	
			Etanol	1,5000	

b) La extracción del LI se llevó a cabo empleando un extractor líquido-líquido (Figura 8) el cual consta de un condensador, un cilindro de vidrio con dos tubos externos y un matraz de fondo redondo. El cilindro de vidrio se llenó con 250mL de DCM y 1L de agua en el cual se encontraba disuelto el producto de reacción. Por

medio del tubo externo 1, alrededor de 200 mL de DCM se desplazaron hacia el matraz de fondo redondo, quedando aproximadamente 50mL en el cilindro de vidrio.

Figura 8. Montaje experimental extracción líquido-líquido.



1. Cilindro de vidrio
2. Tubo externo 2
3. Tubo externo 1
4. DCM
5. Matraz con DCM
6. Condensador

Fuente: El autor

Se calentó el DCM que se encontraba en el matraz llevándolo hasta su temperatura de ebullición, los vapores de DCM ascendían por el tubo externo 2 hasta llegar al cilindro de vidrio y descendían por él atravesando la fase acuosa hasta llegar al fondo donde se encontraba el DCM, donde nuevamente se desplazaba hacia el matraz para repetir el ciclo durante 24h. El condensador ubicado en la parte superior estaba conectado a un baño ($\sim 8^{\circ}\text{C}$) para prevenir pérdidas del diclorometano. Simultáneamente se realizó un ensayo en blanco. Posteriormente, el diclorometano se destiló para obtener el LI.

3.1.1.3 Procedimiento III

a) Las condiciones de síntesis se encuentran en la tabla 3. Una vez agregada la solución de [OAc][K] inmediatamente se formó un precipitado de KCl, se dejó decantar durante 2h y se filtró al vacío empleando etanol como solvente. El filtrado se llevó a la estufa durante 12 h a 120°C para evaporar la mayor cantidad de solvente y obtener el LI concentrado.

Tabla 3. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento III.

moles	Reactivo	Cantidad (g)	Solvente	Cantidad (mL)	Tiempo agit.
0,049	[emim][Cl]	7,1943	Etanol	13,5000	24 h
0,056	[OAc][K]	5,4852	Etanol	25,0000	
			Agua	5,0000	

b) La purificación del LI se llevó a cabo mediante un destilador molecular equipado con dos matraces, un condensador vertical y un acople por medio del cual se conectó a una bomba de vacío mecánica Varian SD90 (Figura 9), con una presión total final de 2×10^{-3} mbar ($1,5 \times 10^{-3}$ torr), para reducir la presión al interior del montaje^[15].

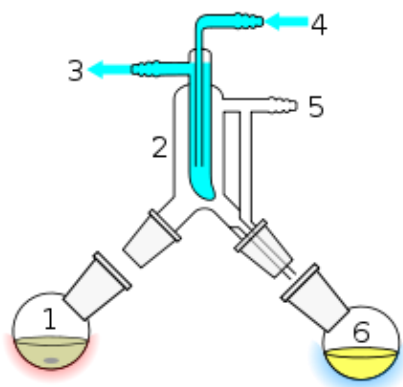
Figura 9. Montaje experimental destilación molecular.



a) Destilador molecular



b) DM acoplado a la bomba de vacío Varian SD90.



1. Matraz con la muestra a destilar (matraz 1)
2. Condensador vertical (dedo frío)
3. Salida de agua (~23°C)
4. Entrada de agua (~23°C)
5. Vacío
6. Matraz con el destilado (matraz 2)

Fuente: RICHFIELD, David. Short path distillation apparatus. ^[15]

Al matraz 1 se le agregaron aproximadamente 5 mL del LI concentrado, se calentó lentamente en baño de aceite hasta que la temperatura del aceite alcanzó 170°C y se dejó durante 1h. El condensador actuó como dedo frío, los vapores calientes que ascendían del matraz 1 llegaban a éste, cuya temperatura era de 23°C, se condensaban y el LI era desviado hacia el matraz 2 para su recolección.

3.1.1.4 Procedimiento IV

Se llevó a cabo el procedimiento enunciado anteriormente (3.1.1.3 Procedimiento III a), (Tabla 4). Se determinó el porcentaje de humedad del [emim][OAc] una vez retirado de la estufa, después, se colocaron 3 mL de éste en la estufa a 110°C durante 16 h, para eliminar la mayor cantidad de humedad, se retiró y se introdujo en un desecador; se determinó el porcentaje de humedad en intervalos de tiempo, se retiró del desecador, se dejó en un frasco tapado y se realizó el mismo procedimiento. Se determinó la densidad, la viscosidad y el porcentaje de cloro del [emim][OAc]. No se realizó proceso de purificación.

Tabla 4. Parámetros de síntesis del [emim][OAc], procedimiento IV.

moles	Reactivo	Cantidad (g)	Solvente	Cantidad (mL)	Tiempo agit.
0,034	[emim][Cl]	4,9925	Etanol	13,5000	30 min
0,035	[OAc][K]	3,4329	Etanol	25,0000	

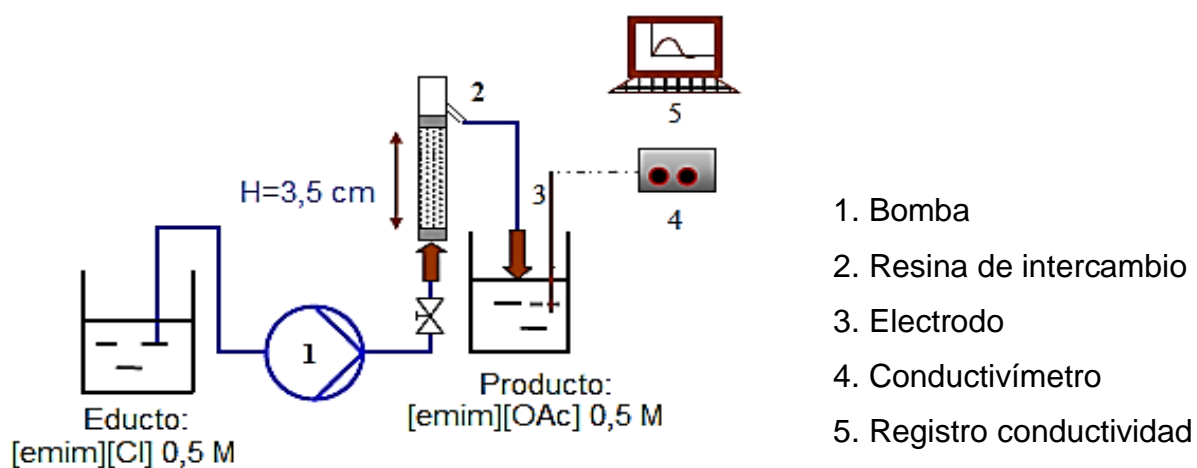
3.2 SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] POR COLUMNA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La reacción de intercambio aniónico se llevó a cabo en una columna de vidrio con 3,5 cm de altura, 0,7 cm de radio y $1,5 \text{ cm}^2$ de área de sección transversal, empacada con 3,6098 g de resina de intercambio iónico Amberjet[®] 4200 Merck fuertemente básica con una matriz de copolímero estireno-divinilbenceno, la cual previamente se dejó en agua durante 24h para que alcanzara su mayor hidratación.

El lecho de la resina, originalmente cargado con iones Cl^- , fue activado pasando a través de la columna una solución de NaOH 5% con un flujo de 1mL/min, durante 3 horas. Una vez cargada completamente la resina con iones OH^- , se lavó con agua destilada-desionizada y se eluyó KOAc 0,5 M a través de la columna impulsado continuamente con una bomba Masterflex L/S, con un flujo de volumen de 1mL/min, con el fin de cargar la resina con los iones de interés.

Se eluyó 50 mL de [emim][Cl] 0,5 M continuamente a través de la columna a razón de 1mL/min, reaccionando con la resina Amberjet[®] cargada con OAc^- para obtener el [emim][OAc]. Todas las corridas se realizaron en modo de flujo ascendente, a temperatura ambiente.

Figura 10. Montaje experimental. Columna de intercambio iónico.



Fuente: el autor

La conductividad del producto a la salida de la columna se midió con un Conductivímetro HI 8033. Debido a que no se contó con un minielectrodo, cada 2 minutos se tomó una muestra de aprox. 50µL del producto de columna, se diluyó en 25 mL de agua destilada-desionizada y se midió su conductividad (figura 10).

El ciclo de operación de la columna se realizó según los siguientes pasos:

1. Carga con [emim][Cl] para producir [emim][OAc]
2. Lavado con agua destilada-desionizada
3. Regeneración con KOAc (Carga con OAc⁻)
4. Lavado con agua destilada-desionizada

Una vez obtenido el [emim][OAc], se concentró llevándolo a la estufa a 110°C durante 24 horas.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL [EMIM][OAc]

3.3.1 Caracterización espectroscópica y espectrométrica.

3.3.1.1 Espectrometría Infrarrojo de Transformada de Fourier

Por medio del análisis de los espectros infrarrojos se puede obtener información acerca de los enlaces propios de los LIs basados en cationes dialquilimidazolio (C-N, C-C, C-H) y fundamentalmente las bandas características del anión acetato (CH₃COO⁻), lo cual permite establecer si se obtuvo el intercambio del anión cloruro por el anión acetato.

Se obtuvieron espectros infrarrojos para el precursor [emim][Cl] y para los productos de reacción con el espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27 empleando una celda para muestra líquida. Además, se obtuvo un espectro infrarrojo del KCl, residuo obtenido en la filtración del producto de reacción del procedimiento III, mediante pastilla de KBr.

3.3.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

El análisis de los espectros de RMN ^1H conduce a identificar el tipo de protones presentes en las moléculas y la interacción entre estos, lo cual permite determinar la presencia de los protones del anión acetato (CH_3COO^-).

El [emim][Cl] y los productos de reacción, se disolvieron en agua deuterada y se introdujeron en el espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 MHz Ultrashield, para obtener los respectivos espectros de RMN. De igual manera, a uno de los productos obtenidos después de la destilación molecular, se le tomó un espectro de RMN $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY.

3.3.1.3 Espectrometría de masas

Mediante espectrometría de masas por electronebulización en modo de ionización positivo y negativo, se puede determinar la presencia del catión [emim] y los diferentes *clusters* que forma con los aniones [Cl] y [OAc].

Para el [emim][Cl] y los productos de reacción se obtuvieron espectros de masas en modo de ionización positivo (ESI-MS⁺) y negativo (ESI-MS⁻), con el espectrómetro de masas Bruker Amazon X de ionización por electronebulización. Las muestras se diluyeron en agua destilada y agua tipo masas para obtener una concentración del LI entre 2-10 ppm.

3.3.2 Determinación de humedad por el método Karl Fischer

Se determinó el porcentaje de agua del [emim][OAc] obtenido y del etanol empleado, conforme al método estándar ASTM D1533-00 (Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration) ^[16] empleando un equipo Karl Fischer KF 831 Coulometer Metrohm.

3.3.3 Determinación del contenido de cloruros

Para determinar el porcentaje de cloruro, se preparó una solución de [emim][OAc] en agua destilada-desionizada y se tituló con solución de AgNO_3 0,0893N.

3.3.4 Determinación del contenido de Na y K

En el proceso de síntesis mediante columna de intercambio iónico, fue necesario activar y cargar la columna con NaOH y KOAc, respectivamente, por lo cual en el producto final podría haber iones Na^+ o K^+ que no fueron removidos durante el lavado. Se determinó el contenido de Na^+ y K^+ a soluciones de diferente concentración de [emim][OAc] mediante espectroscopía de absorción atómica, con el espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer 372 a una longitud de onda de 589nm (Na^+) y 766nm (K^+).

3.3.5 Determinación de las propiedades físicas

3.3.5.1 Densidad

Se determinó la densidad del [emim][OAc] a 25°C, conforme al método estándar ASTM D3505 - 96(2006) (Standard Test Method for Density or Relative Density of Pure Liquid Chemicals), empleando un picnómetro Brand de 10 mL con termómetro.^[17]

3.3.5.2 Viscosidad

Se determinó la viscosidad del [emim][OAc] empleando un reómetro Brookfield DV-III Ultra Rheometer, teniendo en cuenta que la presencia de agua disminuye la viscosidad del [emim][OAc] y la de cloro la aumenta.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] EMPLEANDO UNA SAL

4.1.1 Procedimiento I y II

En el primer procedimiento, se diluyó el [emim][Cl] en agua y se hizo reaccionar con KOAc disuelto en una mezcla etanol-agua (1:2.4) durante 24h; se realizó una extracción con DCM y se obtuvo un producto blanco, de apariencia viscosa, con un rendimiento muy bajo, sin embargo se consiguió cantidad suficiente para tomar un espectro infrarrojo (Anexo 1). : $\nu \text{ en cm}^{-1}$: 2962 (C-H del CH₃), 2922 (C-H del CH₂), 2856 (C-H CH₃), 1457, 1409, 1260 (posiblemente C-O de un éster), 1093 y 1022 (posiblemente C-C de un éster), 866, 801 (posiblemente C-O-C de un éster). Estas bandas no corresponden a la estructura del [emim][OAc], tampoco son características de los compuestos basados en dialquilimidazoles ni sales de acetato, luego no se obtuvo el [emim][OAc] esperado y el IR no brinda información suficiente para determinar que compuesto se obtuvo.

En el segundo procedimiento, el [emim][Cl] se diluyó en agua y se hizo reaccionar con KOAc disuelto en una mezcla etanol – agua (1:10) durante 24 h, se empleó un extractor líquido-líquido con el fin de realizar una extracción exhaustiva del [emim][OAc] con DCM, sin embargo después de la destilación de éste, no se obtuvo ningún producto en el matraz, es decir el LI quedó en la fase acuosa y no se logró su extracción. Otro factor que dificultó la extracción, es que el LI se encontraba muy disuelto ya que el montaje al cual se tuvo acceso requería la dilución del producto de reacción en 1L de agua.

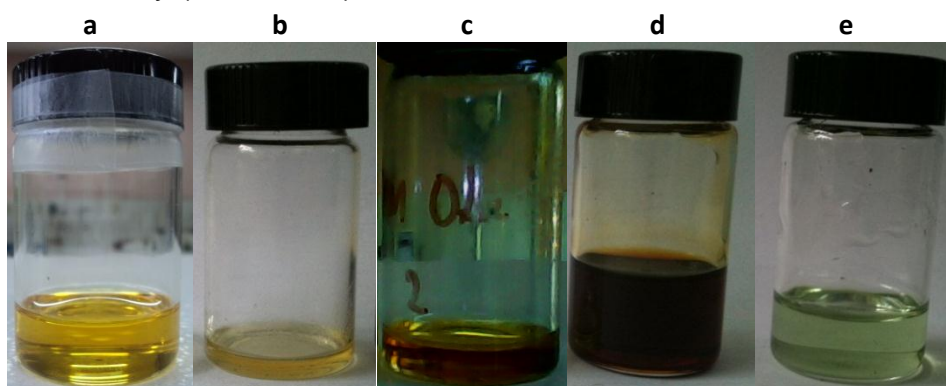
Estos resultados indican que la extracción con DCM no es efectiva ya que él [emim][OAc] es un compuesto muy higroscópico y difícilmente pasa a la fase orgánica. Con base en lo anterior, se cambió la proporción de la solución etanol-agua empleada como solvente de reacción, ya que el aumento de la cantidad de etanol favorece la precipitación del subproducto de reacción KCl, insoluble en éste, el cual puede ser filtrado dejando así el [emim][OAc] disuelto en etanol.

4.1.2 Procedimiento III

En este procedimiento, se diluyó el [emim][Cl] en etanol, y se hizo reaccionar con KOAc disuelto en etanol-agua (5:1) durante 24 h. Se obtuvieron 5,9342g de [emim][OAc], color amarillo, viscoso, inodoro, con un contenido de agua de 32,45% (Figura 11 a). Al realizar el proceso de destilación molecular, se obtuvo 1,7765 g de [emim][OAc] destilado de color amarillo (alrededor del 30% del volumen agregado inicialmente) con un contenido de agua de 10,45% (Figura 11 b). En el balón donde se encontraba el [emim][OAc] inicialmente, quedó un residuo amarillo-rojizo (Figura 11 c). Este intenso cambio de coloración sugiere, cualitativamente, que el líquido iónico podría descomponerse a altas temperaturas.

Para determinar si el cambio de color observado se debía al proceso de destilación o al calentamiento del LI en determinado solvente bajo condiciones oxidativas (aire), el cual podría reaccionar con el oxígeno o el agua de la atmósfera; se diluyó 1g de [emim][Cl] Merck® y de [emim][OAc] en 5 mL de etanol y se llevó a 110°C durante 24h. El [emim][Cl] se tornó color verde (Figura 11 e) y el [emim][OAc] rojo-negro (Figura 11 d).

Figura 11. a) [emim][OAc] concentrado; b) [emim][OAc] destilado, c) [emim][OAc] residuo destilación; d) [emim][OAc] disuelto en etanol (110°C-24h). e) [emim][Cl] disuelto en etanol y (110°C-24h).



Los estudios realizados por Harper, et al^[24]. sugieren que el oxígeno atmosférico, y no el agua, podrían causar el cambio de color observado, el cual resultaría de la

formación de $O_2 \rightarrow O_2^-$, una vía común de reactividad del oxígeno en los líquidos iónicos y/o reacciones posteriores con el solvente. Además, reportan que la reactividad del oxígeno se puede ver reforzada por la coordinación de aniones fuertes y reducida por la coordinación de aniones débiles.

4.1.2.1 Análisis FT-IR

El espectro FT-IR del [emim][OAc] antes de la destilación (Anexo 2) se comparó con el obtenido previamente para el [emim][Cl] (Anexo 3). En la tabla 5 se encuentran las señales que coinciden en ambos espectros (parte superior) y las propias de cada compuesto (parte inferior), con su respectiva asignación.

Tabla 5. Señales de los espectros del [emim][Cl] y [emim][OAc].

FT-IR					
ν (cm^{-1})					
[emim][Cl]		[emim][OAc]			Asignación
Literatura	Experimental [18]	Literatura	Experimental [19]	Destilado	
3423	3407	3362	3420	3421	H ₂ O
2080	2100	NR	2166	2163	N=C
1632	1643	NR	1651	1650	Alargamiento C=C, C=N
1171	1170	1172	1171	1170	Deformación C-H del anillo imidazol
758	756	759	756		Vibración C-H fuera del plano del alqueno cíclico
1573	1572				C-C, C-N
1463	1460				Vibración C-H del CH ₃
1337	1338				Vibración en el plano C-H del alqueno cíclico
		1562	1567	1568	Alargamiento C-O del acetato
		1427	1406	1407	Vibración asim C-H del CH ₃ del OAc
		1331	1341	1341	Vibración sim C-H del CH ₃ del OAc
		NR	1089		Sales de acetato
		NR	1018	1018	Balanceo del CH ₃ del acetato
		907	922	923	Alargamiento C-C del acetato
		667	650	650	Deformación COO

NR=No reportada; asim=asimétrica; sim=simétrica.

Éstas señales coinciden con las reportadas en la literatura ^{[18][19]} para estos compuestos; lo anterior indica que se obtuvo el [emim][OAc]. El espectro al [emim][OAc] destilado se presenta en el Anexo 4. Las señales se encuentran en la tabla 5, éstas son similares a las obtenidas para el [emim][OAc] sin destilar.

Se obtuvo un espectro del precipitado blanco formado durante la reacción, (Anexo 5) FT-IR: ν (cm^{-1}): 2925, 2855, 1461, 1377, 1169,723; el cual coincide con el reportado en la literatura ^[20] para el KCl, : ν (cm^{-1}): 2925, 2854, 1461, 1377, 1164, 721.

4.1.2.2 Análisis RMN

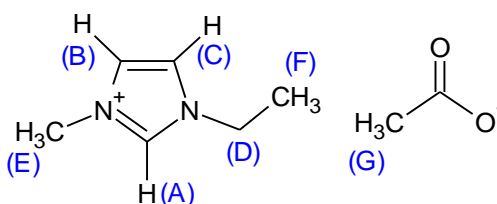
Se obtuvo un espectro RMN ¹H para el [emim][OAc] antes de destilar (Anexo 7) y se comparó con el obtenido previamente para el [emim][Cl] (Anexo 6). En la tabla 6 se encuentran las señales de ambos espectros, con su respectiva asignación, las cuales difieren únicamente en la señal debida a los protones del anión acetato; adicionalmente se encuentran las señales del espectro RMN ¹H (Anexo 8) del producto del proceso de destilación molecular, el cual es similar al del [emim][OAc] sin destilar.

Los espectros RMN ¹H obtenidos para el [emim][Cl] y [emim][OAc], son similares a los reportados en la literatura ^{[18][21]}, sin embargo no se pueden comparar directamente porque fueron tomados con solventes diferentes (DMSO, CDCl₃).

Se obtuvo un espectro RMN ¹H del residuo amarillo-rojizo del proceso de destilación (Anexo 9 a.). RMN ¹H (400 MHz, H₂O): δ (ppm):, 1,246 (3H, t, J=7,37 Hz, CH₃), 1,653 (3H,s, CH₃ Acetato), 3,637 (3H, s,N-CH₃), 3,964 (2H, q, J=7,37 Hz, N-CH₂), 7,171 (1H, s, CH), 7,240 (1H, s, CH), 7,498 (0,67H, s, CH); estas señales corresponden a las del [emim][OAc] y presentan un desplazamiento químico menor comparado con los espectros tomados anteriormente.

Adicionalmente se observan otras señales, de las cuales se reajustó el área para determinar el número de protones (Anexo 9 b). RMN ^1H δ (ppm) 1,124 (3,1H, t, $J=7,33$ Hz, CH_3), 3,439 (0,38H, s), 3,775 (2H, q, $J=7,33$ Hz, CH_2), 6,749 (1H, s), 6,927 (1H, s). Se obtuvo un espectro RMN COSY- ^1H (Anexo 10), en éste se resalta el acople de un tipo de protones N- CH_2 y CH_3 (línea roja) y de otro tipo de protones CH_2 y CH_3 (línea verde). Estas señales no se asignaron a una estructura específica, pero evidencian la posible generación de otro compuesto y/o descomposición del [emim][OAc].

Tabla 6. Señales de los espectros RMN ^1H del [emim][Cl] y [emim][OAc].



RMN ^1H (400 MHz, HDO)			
δ (ppm)			
[emim][Cl]	[emim][OAc]	[emim][OAc] destilado	Asignación
1,369 (3H, t, $J=7,4$ Hz)	1,337 (3H, t, $J=7,4$ Hz)	1,327 (3H, t, $J=7,4$ Hz)	CH_3 (F)
	1,698 (3H, s)	1,728 (3H, s)	CH_3 del acetato (G)
3,762 (3H, s)	3,744 (3H, s)	3,719 (3H, s)	N- CH_3 (E)
4,100 (2H, q, $J=7,4$ Hz)	4,075 (2H, q, $J=7,4$ Hz)	4,056 (2H, q, $J=7,4$ Hz)	N- CH_2 (D)
4,720 (s)	4,720 (s)	4,720 (s)	HDO
7,292 (1H, s)	7,293 (1H, s)	7,252 (1H, s)	CH (C)
7,360 (1H, s)	7,362 (1H, s)	7,321 (1H, s)	CH (B)
8,593 (1H, s)	8,604 (1H, s)	8,556 (1H, s)	CH (A)

Desplazamiento químico (número de protones, multiplicidad*, constante de acoplamiento), asignación. *s=singlete, t=triplete, q=cuartete.

Se tomó un espectro RMN ^1H del [emim][Cl] disuelto en etanol y secado a 110°C durante 24h. (Anexo 11). RMN ^1H (400 MHz, H₂O): δ (ppm): 1,434 (3H, t, J=7,4 Hz, CH₃), 3,852 (3H, s, N-CH₃), 4,187 (2H, q, J=7,4 Hz, N-CH₂), 7,408 (1H, s, CH), 7,481 (1H, s, CH), 8,729 (1H, s, CH); contrario a lo observado con el [emim][OAc], en este espectro no se encuentran señales adicionales pero si se observa un aumento en el desplazamiento químico comparado con el del [emim][OAc] puro.

4.1.2.3 Análisis MS-ESI

Se obtuvieron espectros ESI-MS en modo positivo y negativo para el [emim][Cl] (Anexo 12 y 13), el [emim][OAc] sin destilar (Anexo 14 y 15), el [emim][OAc] destilado (Anexo 16 y 17) y el [emim][OAc] que quedó en el matraz inicial después del proceso de destilación (Anexo 18 y 19), los parámetros de adquisición se encuentran en el Anexo 20. En la tabla 7 se relacionan las señales de cada espectro, asociadas a los diferentes *clusters* formados.

En el espectro ESI-MS⁺ del [emim][OAc], se observa una gran disminución de la intensidad de la señal del *clúster* $[2\text{M}^+ + \text{Cl}]^+$ con respecto al espectro del [emim][Cl], esto indica que hay muy poca cantidad de cloro; en los espectros del [emim][OAc] destilado y [emim][OAc] residuo de la destilación, se encontró una intensidad de la señal similar a la anterior, es decir, el proceso de destilación no removió el cloro restante del proceso de reacción.

En los espectros de ESI-MS⁻ del [emim][OAc] destilado y del [emim][OAc] residuo de la destilación, se observan *clusters* de $[3\text{M}^+(-2\text{H}^+) + 4\text{OAc}^-]$ (m/z=567) y $[4\text{M}^+(-2\text{H}^+) + 5\text{OAc}^-]$ (m/z=737), éstos se deben a que los iones de hidrógeno pueden existir de forma independiente en el análisis ESI-MS.

En el espectro ESI-MS⁻ del [emim][OAc] residuo de la destilación, se observa una disminución de la intensidad de la señal del *clúster* $[\text{M}^+ + 2\text{OAc}^-]$ (m/z=229), está

se encuentra relacionada con una disminución en la cantidad de iones [emim][OAc] debida al proceso realizado.

Tabla 7. Señales de los espectros ESI-MS del [emim][Cl] y [emim][OAc].

ESI-MS						
Compuesto	Modo Ionización Positivo			Modo Ionización Negativo		
	m/z	Intensidad (x10 ⁶)	Clúster	m/z	Intensidad (x10 ⁴)	Clúster
[emim][Cl]	111	6,30	M ⁺	181	0,80	[M ⁺ + 2Cl ⁻]
	257	4,43	[2M ⁺ + Cl] ⁺	327	2,16	[2M ⁺ + 3Cl] ⁻
				475	0,60	[3M ⁺ + 4Cl] ⁻
				621	0,78	[4M ⁺ + 5Cl] ⁻
				767	0,46	[5M ⁺ + 6Cl] ⁻
			913	0,23	[6M ⁺ + 7Cl] ⁻	
[emim][OAc]	111	10,60	M ⁺	229	1,42	[M ⁺ + 2OAc] ⁻
	257	0,30	[2M ⁺ + Cl] ⁺	399	3,42	[2M ⁺ + 3OAc] ⁻
	281	0,20	[2M ⁺ + OAc] ⁺	569	0,20	[3M ⁺ + 4OAc] ⁻
[emim][OAc] destilado	111	11,30	M ⁺	229	2,20	[M ⁺ + 2OAc] ⁻
	257	0,20	[2M ⁺ + Cl] ⁺	399	5,53	[2M ⁺ + 3OAc] ⁻
	281	0,20	[2M ⁺ + OAc] ⁺	567	0,80	[3M ⁺ (-2H ⁺) + 4OAc] ⁻
				737	0,60	[4M ⁺ (-2H ⁺) + 5OAc] ⁻
[emim][OAc] residuo destilación	111	10,50	M ⁺	229	1,02	[M ⁺ + 2OAc] ⁻
	257	0,20	[2M ⁺ + Cl] ⁺	399	3,40	[2M ⁺ + 3OAc] ⁻
	281	0,20	[2M ⁺ + OAc] ⁺	567	0,56	[3M ⁺ (-2H ⁺) + 4OAc] ⁻
				737	0,38	[4M ⁺ (-2H ⁺) + 5OAc] ⁻

M = [emim]

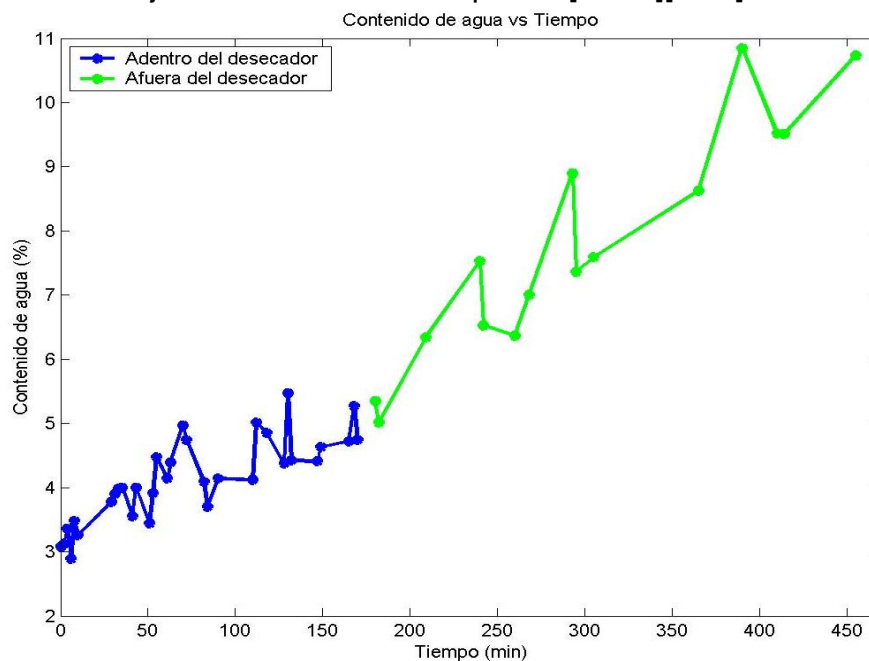
4.1.3 Procedimiento IV

En este procedimiento, se diluyeron tanto el [emim][Cl] como el KOAc en etanol, y se hicieron reaccionar durante 30 min. Se obtuvieron 5,9561g de [emim][OAc] con un contenido de agua de 6,43%; el contenido de cloruros es 1,23%. El rendimiento de la reacción es >96%.

4.1.4 Variación del porcentaje de humedad del [emim][OAc] (Karl Fisher)

La facilidad en el manejo de los líquidos iónicos a nivel industrial es crítica para su posible implementación y un factor clave es el contenido de agua con el que se obtienen y su estabilidad en el tiempo, por esta razón es importante determinar la variación del porcentaje de humedad del [emim][OAc] en intervalos de tiempo mientras se mantiene dentro del desecador y cuando se retira de éste. En la figura 12 se observa como el contenido de agua del [emim][OAc] varía en intervalos cortos de tiempo y tiende a aumentar a medida que transcurre éste; el incremento se hace mayor al retirar el LI del desecador.

Figura 12. Porcentaje de humedad vs tiempo del [emim][OAc].



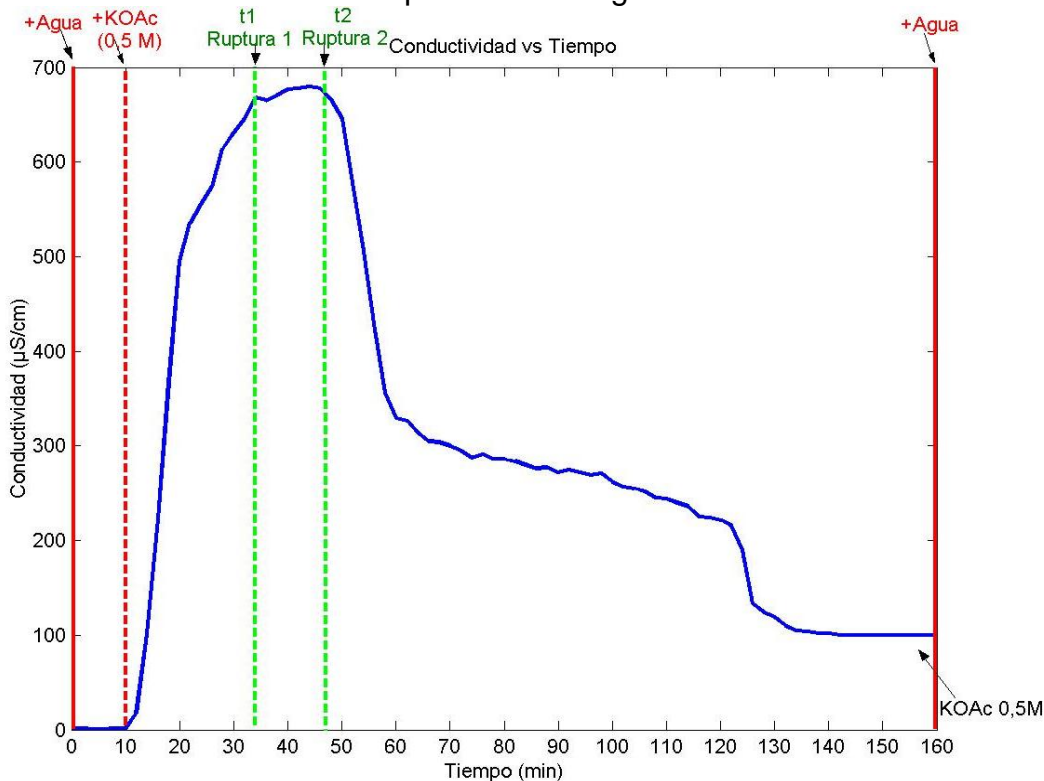
Fuente: gráfica elaborada por el autor usando MATLAB®

4.2 SÍNTESIS DE [EMIM][OAc] POR COLUMNA DE INTERCAMBIO IÓNICO

La síntesis del [emim][OAc] se realizó eluyendo una solución de [emim][Cl] 0,5M a través de una columna de intercambio cambio iónico, empacada con una resina Amberjet® 4200 Cl cargada previamente con iones OAc⁻. El desarrollo de la reacción en el tiempo, se puede ver claramente en la señal de la conductividad graficada. En la figura 13 se encuentra la conductividad vs tiempo en el período de carga de la columna con KOAc.

En t₁= ruptura de la curva, un cambio repentino de conductividad de 22 μS/cm, indica el comienzo de carga de la columna con iones OAc⁻ y en t₂= ruptura de la curva, un cambio repentino de conductividad de 20 μS/cm, indica el punto de saturación de la columna con iones OAc⁻; en el final de la curva se detecta KOAc sin reaccionar, la conductividad permanece constante.

Figura 13. Conductividad vs tiempo durante carga de la columna con OAc⁻.

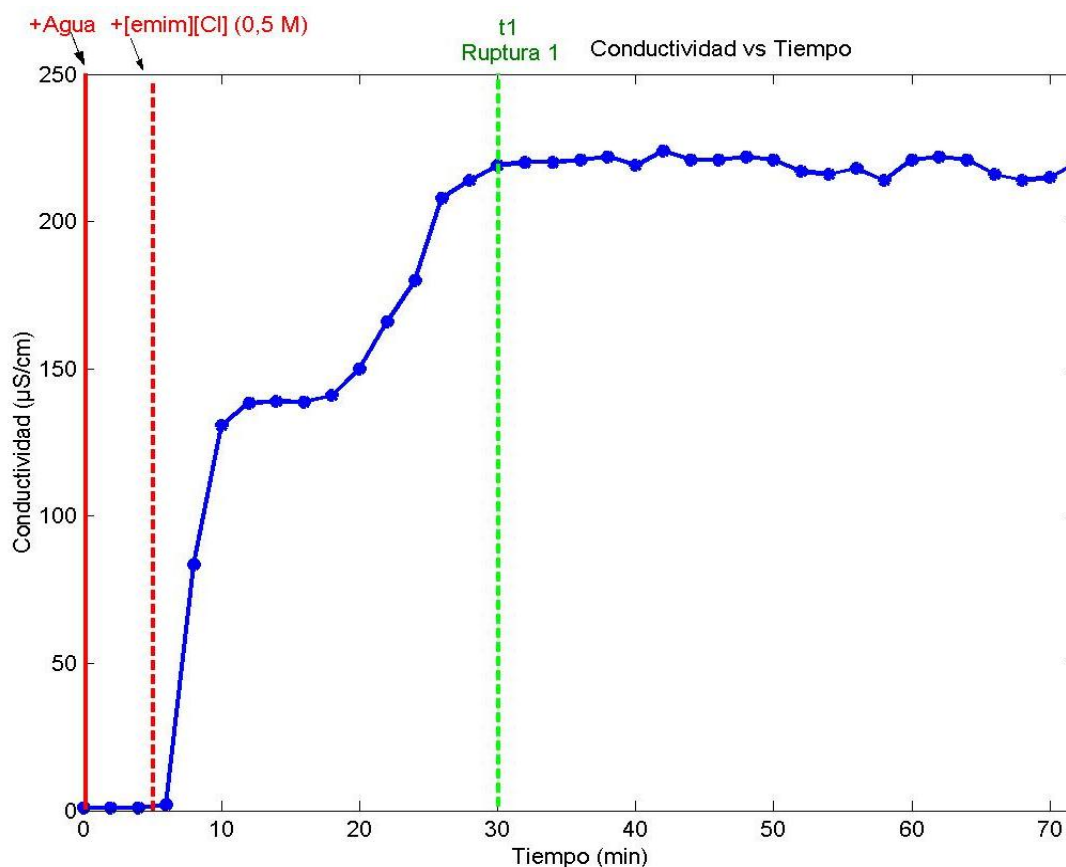


Fuente: gráfica elaborada por el autor usando MATLAB®

En la figura 14 se encuentra la conductividad vs tiempo en el período de generación de [emim][OAc] a partir del [emim][Cl]. En t_1 = ruptura de la curva, un cambio repentino de conductividad de $28 \mu\text{S}/\text{cm}$, indica el comienzo de carga de la columna con iones Cl^- , es decir, empieza la generación de [emim][OAc].

En esta figura no se observa t_2 debido a que 50 mL de solución de [emim][Cl] 0,5 M no fueron suficientes para saturar la columna y ésta quedo con capacidad de seguir intercambiando iones. Además, la conductividad de 50 μL de [emim][Cl] 0,5M disueltos en 25mL de agua desionizada es $100\mu\text{S}/\text{cm}$ aproximadamente, luego no se detectó [emim][Cl] sin reaccionar.

Figura 14. Conductividad vs tiempo durante la generación de [emim][OAc]. La línea verde indica el inicio del período durante el cual el [emim][OAc] es producido.



Fuente: gráfica elaborada por el autor usando MATLAB®

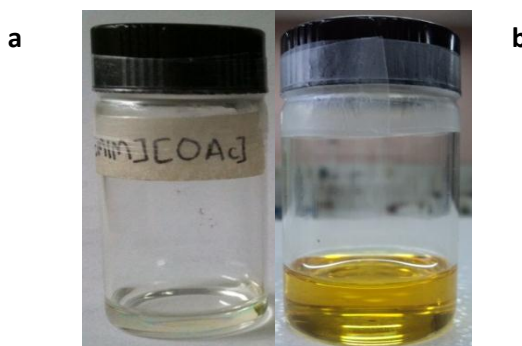
Se obtuvo 4,2014 g de [emim][OAc], color amarillo pálido con un rendimiento del 98%, el contenido de cloruro es de 0,0355% (Figura 15 a). Se determinó el contenido de Na y K residual, en la tabla 8 se encuentran los valores de absorbancia obtenidos para soluciones de [emim][OAc] con diferente concentración; estos valores son despreciables teniendo en cuenta que para un patrón de Na 0,1 ppm, la absorbancia es 0,042 y para uno de K 0,2 ppm la absorbancia es 0,02.

Tabla 8. Contenido de Na y K del [emim][OAc].

Contenido Na y K		
Concentración [emim][OAc] (ppm)	Absorbancia	
	Sodio	Potasio
33.081	0,010	0,000
55.135	0,012	0,010
275.675	0,020	0,015
551.350	0,022	0,021

El [emim][OAc] obtenido mediante columna de intercambio iónico no presenta cambio de color al someterlo a calentamiento, a diferencia del sintetizado mediante reacción con una sal (Figura 15 b), ya que en este proceso únicamente se empleó agua como solvente, por lo tanto no se evidencian procesos de descomposición.

Figura 15. a. [emim][OAc] obtenido por columna de intercambio iónico y b. [emim][OAc] obtenido mediante reacción con una sal.



4.2.1 Análisis FT-IR

El espectro FT-IR obtenido para el [emim][OAc] producido por la columna de intercambio iónico (Anexo 21) presenta mayor definición en una señal a 1455 cm^{-1} comparado con el obtenido anteriormente para el [emim][OAc] sintetizado mediante reacción con una sal. En la tabla 9 se encuentran las señales de los espectros del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos.

Tabla 9. Señales de los espectros del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos.

FT-IR			
$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$			
[emim][OAc]			Asignación
Literatura ^[18]	Reacción con una sal	Columna intercambio iónico	
3362	3420	3337	H ₂ O
NR	2166	2125	N=C
NR	1651	1651	Alargamiento C=C, C=N
1562	1567	1572	Alargamiento C-O del acetato
NR		1455	Vibración asimétrica C-H del CH ₃
1427	1406	1408	Vibración asimétrica C-H del CH ₃ del acetato
1331	1341	1339	Vibración simétrica C-H del CH ₃ del acetato
1172	1171	1170	Deformación C-H del anillo imidazol
NR	1089	1090	Sales de acetato
NR	1018	1023	Balanceo del CH ₃ del acetato
907	922	961	Alargamiento C-C del acetato
759	756	753	Vibración C-H fuera del plano del alqueno cíclico
667	650	647	Deformación COO

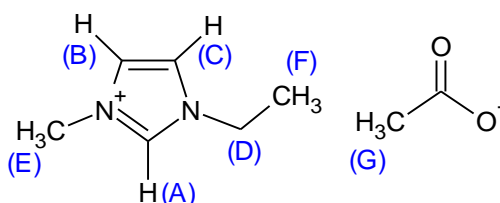
NR= No reportada

4.2.2 Análisis RMN

El espectro RMN-¹H del [emim][OAc] obtenido por columna de intercambio iónico (Anexo 22), comparado con el obtenido para el [emim][OAc] sintetizado mediante reacción con una sal, presenta mayor desplazamiento químico y una disminución

en el área de la señal correspondiente a los protones del acetato, lo cual indica que estos iones no están en la misma proporción de los iones [emim]. En la tabla 10 se encuentran las señales de los espectros RMN-¹H del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos.

Tabla 10. Señales de los espectros RMN-¹H del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos.



RMN ¹ H (400 MHz, HDO)			
δ (ppm)			
[emim][OAc]		Asignación	
Reacción con una sal	Columna intercambio iónico		
1,337 (3H, t, J= 7,4 Hz)	1,405 (3H, t, J= 7,4 Hz)	CH ₃	(F)
1,698 (3H, s)	1,740 (0,46H, s)	CH ₃ del acetato	(G)
3,744 (3H, s)	3,853 (3H, s)	N-CH ₃	(E)
4,075 (2H, q, J= 7,4 Hz)	4,182 (2H, q, J= 7,4 Hz)	N-CH ₂	(D)
4,720 (s)	4,720 (s)	HDO	
7,293 (1H, s)	7,446 (1H, s)	CH	(C)
7,362 (1H, s)	7,524 (1H, s)	CH	(B)
8,604 (1H, s)	8,798 (1H, s)	CH	(A)

4.3 Propiedades físicas del [emim][OAc]

Se determinó la densidad y viscosidad del [emim][OAc] con un contenido de agua de 5,92%, ya que aunque fue posible llevarlo a un porcentaje mínimo de humedad del 3,08%, éste aumentó rápidamente al exponer el LI a las condiciones del laboratorio. Se encontró que la densidad del [emim][OAc] es de 1,07 g/cm³, la cual es menor a la reportada para este compuesto^[22], 1,1027 g/cm³.

La viscosidad del [emim][OAc] es, en promedio, de 90.58 cP, a 23,5°C, las condiciones de medición se encuentran en el Anexo 23. Ésta viscosidad es menor a la reportada en la literatura ^[22], 93 cP; a 25°C; esto se debe a que la presencia de agua disminuye la viscosidad del LI.

4.4 Análisis de costos

Se elaboró un cuadro comparativo (Tabla 11), en el cual se relacionan de manera general los costos de cada método de síntesis, ajustados para producir la misma cantidad de [emim][OAc]. Como se puede observar, ambos procesos de obtención tienen un costo similar, el cual constituye alrededor de una tercera parte del valor comercial del [emim][OAc].

	Precio por g		Precio por g
• [emim][Cl] Merck®	\$ 7.570	• KOAc Panreac	\$ 580
• [emim][OAc] Merck®	\$ 22.650	• Resina de intercambio (Amberjet 4200 Merck®)	\$ 312

Tabla 11. Cuadro comparativo de costos de los procesos de síntesis realizados.

Reacción metátesis empleando una sal			Columna de intercambio iónico		
Reactivo	Cantidad (g)	Valor	Reactivo	Cantidad (g)	Valor
[emim][Cl]	4,9925	\$ 37.793	[emim][Cl]	4,8989	\$ 37.085
KOAc	3,4329	\$ 1.991	KOAc	2,4538	\$ 1.423
Otros		\$ 1.200	Resina	3,6098	\$ 1.126
			Otros		\$ 1.200
[emim][OAc] obtenido	5,5731	\$ 40.984	[emim][OAc] obtenido	5,5731	\$ 40.834
[emim][OAc] adquirido 5,5731 \$ 126.231					

5. CONCLUSIONES

- Se estudiaron los parámetros experimentales de los procesos de reacción de metátesis con una sal y columna de intercambio iónico, mediante los cuales se sintetizó el líquido iónico [emim][OAc] a partir del [emim][Cl].
- El proceso de síntesis mediante columna de intercambio iónico representa una vía más efectiva para la obtención del [emim][OAc] con alto porcentaje de pureza, además no se emplean solventes que posteriormente puedan generar productos de descomposición.
- Se obtuvieron espectros, RMN-¹H y MS del [emim][OAc] obtenido por ambos métodos, los cuales permitieron su identificación mediante la asignación de las señales encontradas, y que corresponden con las reportadas en la literatura.
- Se determinó que el proceso de destilación molecular del LI no es eficiente ya que sólo se obtiene alrededor de un 20% de LI puro y al elevar la temperatura se presentan productos de descomposición.
- Se encontró que el líquido iónico [emim][OAc] tiene la capacidad de absorber agua del medio ambiente muy fácilmente, lo cual impidió su obtención con un porcentaje de humedad inferior al 3%, como se reporta en algunos artículos relacionados.
- Se determinaron las propiedades físicas del líquido iónico [emim][OAc] y se encontró que presentan una diferencia mínima con las reportadas en la literatura, debida al contenido de agua y cloruro residuo del proceso de síntesis.
- Se estableció que el proceso de síntesis es viable económicamente, ya que se obtuvo el [emim][OAc] con un costo equivalente a un tercio del valor comercial.

6. RECOMENDACIONES

- Extender los alcances de la ruta sintética reacción de metátesis con columna de intercambio iónico, obteniendo otros líquidos iónicos basados en dialquilimidazoles, aprovechando así las diferentes propiedades de cada uno de éstos.
- Se pueden ensayar otros métodos de purificación de líquidos iónicos, como arrastre de solventes con nitrógeno ^[26], los cuales permitan su obtención con un alto grado de pureza y un porcentaje mínimo de pérdidas.
- Emplear una mufla con adaptador para bomba de vacío, para lograr obtener el [emim][OAc] con un menor contenido de agua.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] AJAM, Mariam. Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids. Johannesburg, 2005, 185 h. Tesis de maestría (Magister Scientia en Química). Universidad de Johannesburgo. Facultad de Ciencias. Disponible en el catálogo en línea de la Universidad de Johannesburgo: <http://ujdigispace.uj.ac.za:8080/dspace/bitstream/10210/334/1/Mariam_.pdf>
- [2] REBELO, Luis *et al.* Accounting for the Unique, Doubly Dual Nature of Ionic Liquids from a Molecular Thermodynamic and Modeling Stand point. En: Accounts of Chemical research, Vol. 40, No. 11 (2007); p. 1114-1121.
- [3] ROMERO, Arturo. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. Ventajas de los líquidos iónicos frente a otros disolventes. En: Rev.R.Acad.Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp), Vol. 102, No. 1 (2008); p. 79-90.
- [4] PATENT APPLICATION PUBLICATION. Process for preparing ionic liquids by anion exchange. Inventor: K. MASSONNE, *et al.* Int. Cl.: C07D 233/58. Fecha de solicitud: 31, octubre, 2006. Estados Unidos, patente de investigación. US 20100217010 A1. 13, abril, 2010.
- [5] PATENT APPLICATION PUBLICATION. Disillation of ionic Liquids. Inventor: K. MASSONNE, *et al.* Int. Cl.: BO13 3/00. Fecha de Solicitud: 26, febrero, 2010. Estados Unidos, patente de investigación. US 20100300870 A1. 2, diciembre, 2010.
- [6] BRUNSCHWIG, Bruce. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. En: Molecular Materials Research Center [en línea]. (2001). Disponible en: <<http://mmrc.caltech.edu/intro.pdf>> [citado en 10 de octubre de 2010].

[7] HORNAK, Joseph. The Basics of NMR. En: Center for imaging science [en línea]. (2002) Disponible en: <<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>> [citado en 10 de octubre de 2010].

[8] GROSS, Jürgen. Mass Spectrometry - A Textbook. En: Problems and solutions Website [en línea]. (2004). Disponible en: <http://www.ms-textbook.com/chap_1/a/a1_1.html> [citado en 10 de octubre de 2010].

[9] GE, Yun. Selection of Ionic Liquids as Entrainers for Separation of Water + Ethanol. En: J. Chem. Thermodynamics, Vol. 48, No. 8 (2008); p. 1248-1252.

[10] ZHANG, Lian *et al.* Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water+ 2-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. En: J. Chem. Eng. Data, Vol. 52 (2007); p. 199-205.

[11] NISHIDA, Tetsuo *et al.* Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. En: Journal of Fluorine Chemistry, Vol 120 (2003); p. 136-141.

[12] WONG, Jorge. Production of ionic liquids through metathesis and melt crystallization. Erlangen, 2009, 151 h. Tesis de doctorado (Doktor-Ingenieur). Universidad de Erlangen-Nürnberg. Facultad de Tecnología. Disponible en el catálogo en línea de la Universidad de Erlangen-Nürnberg: <<http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2009/1297/pdf/JorgeLuisWongDavilaDissertation.pdf>>

[13] TOKUDA, Hiroyuki *et al.* Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. En: J. Phys. Chem, Vol. 108 (2004); p. 16593-16600.

- [14] KUPFER, Heiko *et al.* Ionic Liquid Applications: Offering outstanding advantages En: BASF The Chemical Company [en línea]. (2010). Disponible en: <<http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/applications/>> [citado en 4 de octubre de 2010]
- [15] RICHFIELD, David. Short path distillation apparatus. En: Wikipedia The Free Encyclopedia [en línea]. (2006). Disponible en: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Short_path_distillation_apparatus.svg> [citado en 29 de noviembre de 2010]
- [16] ASTM Standard D1533-00 "Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration" ASTM International, West Conshohochken, DOI: 10.1520/D1533-00.
- [17] ASTM Standard D3505-96(2006) "Standard Test Method for Density or Relative Density of Pure Liquid Chemicals" ASTM International, West Conshohochken, DOI: 10.1502/D3505
- [18] VITZ, Jürgen *et al.* Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic Liquids. *En*: Green Chem, Vol 11 (2009); p. 417-424.
- [19] AIST:RIO Spectral Database for Organic Compounds. IR 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. SDBS-No: 19850 IR-NIDA-74274: KBR DISC
- [20] AIST:RIO Spectral Database for Organic Compounds. IR potassium chloride. SDBS-No: 40076 IR-NIDA-73444: NUJOL MULL
- [21] AIST:RIO Spectral Database for Organic Compounds. RMN 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. SDBS-No: 19850 RMN-399.65 MHz, CDCl₃.
- [22] KUPFER, Heiko *et al.* Ionic Liquid Applications: Offering outstanding advantages En: BASF The Chemical Company [en línea]. (2010). Disponible en: <<http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/products/data/bc01.htm>> [citado en 4 de octubre de 2010]

[23] WONG, Jorge. Production of ionic liquids through metathesis and melt crystallization. Erlangen, 2009, 163 h. Tesis de doctorado (Doctor-Ingeniero). Universidad de Erlangen-Nuremberg. Facultad de Ingenieria.

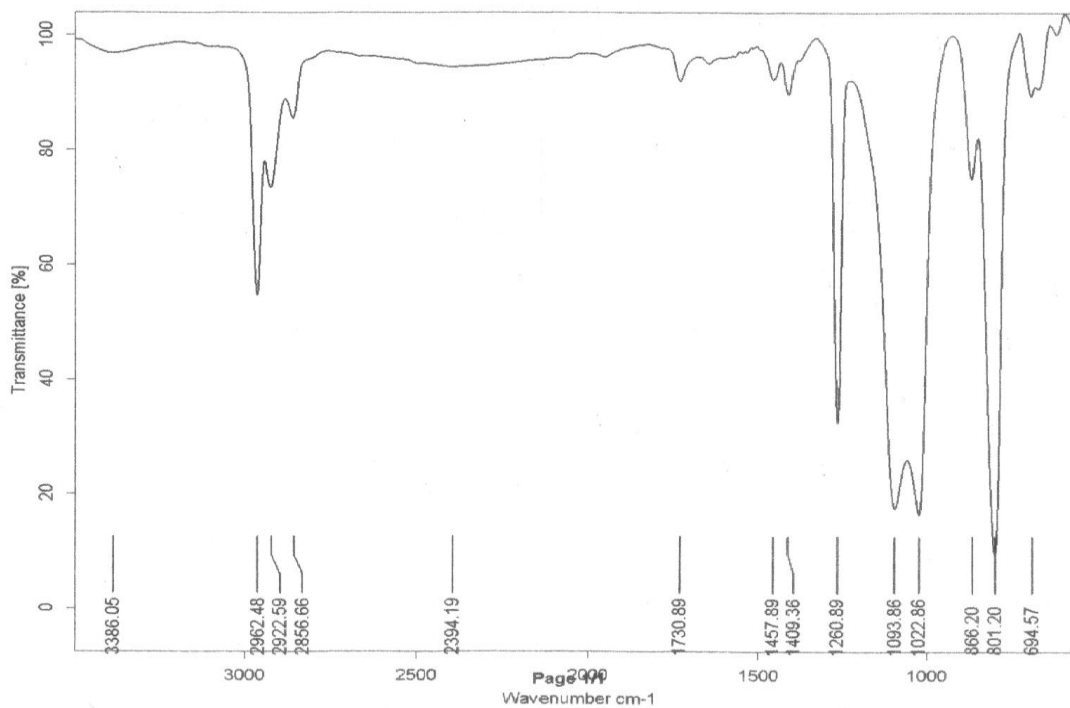
[24] HARPER, Naomi *et al.* Survey of Carbon Dioxide Capture in Phosphonium-Based Ionic Liquids and End-Capped Polyethylene Glycol Using DETA (DETA=Diethylenetriamine) as Model Absorbent. En: Ind. Eng. Chem. Res, Vol 50 (2011); p. 2822-2830.

[25] ROGERS, Robin. A look at ionic liquids, Introducing a field of chemistry that is constantly evolving. En: Chem. Eng. News, Vol 88, No. 48 (2010); p.38-39.

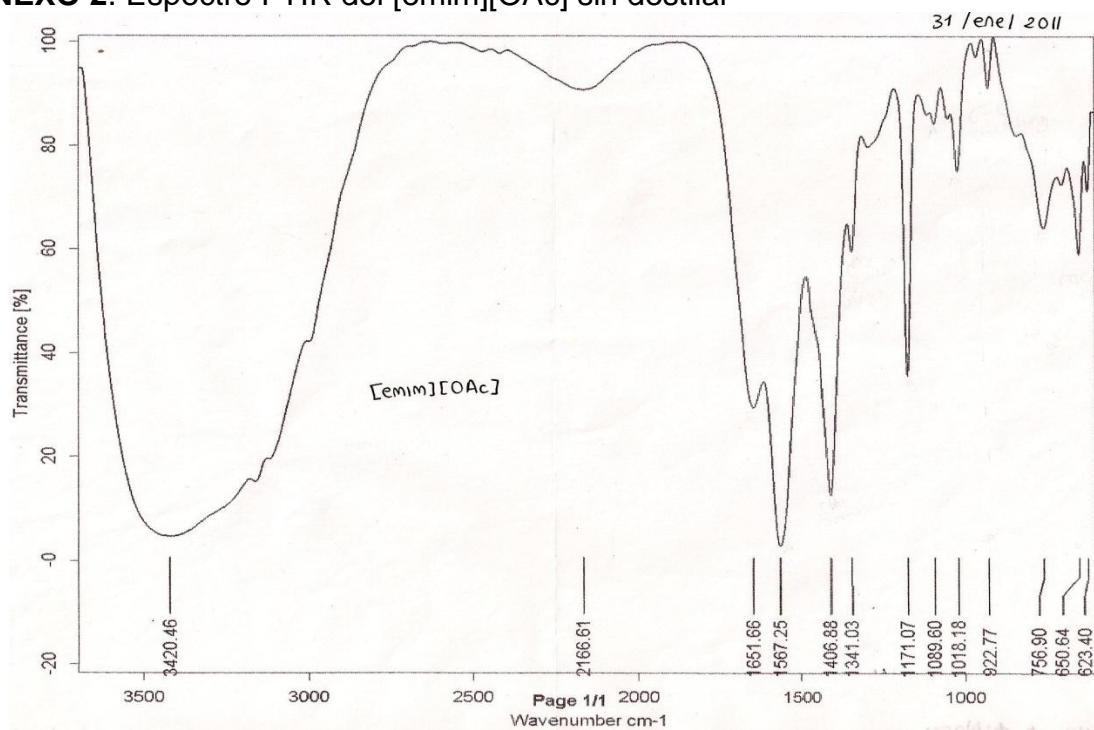
[26] REN, Shuhang *et al.* Purification of Ionic Liquids: Sweeping Solvents by Nitrogen. En: J. Chem. Eng. Data. Vol 55, No. 11 (2010); p.5074-5077.

ANEXOS

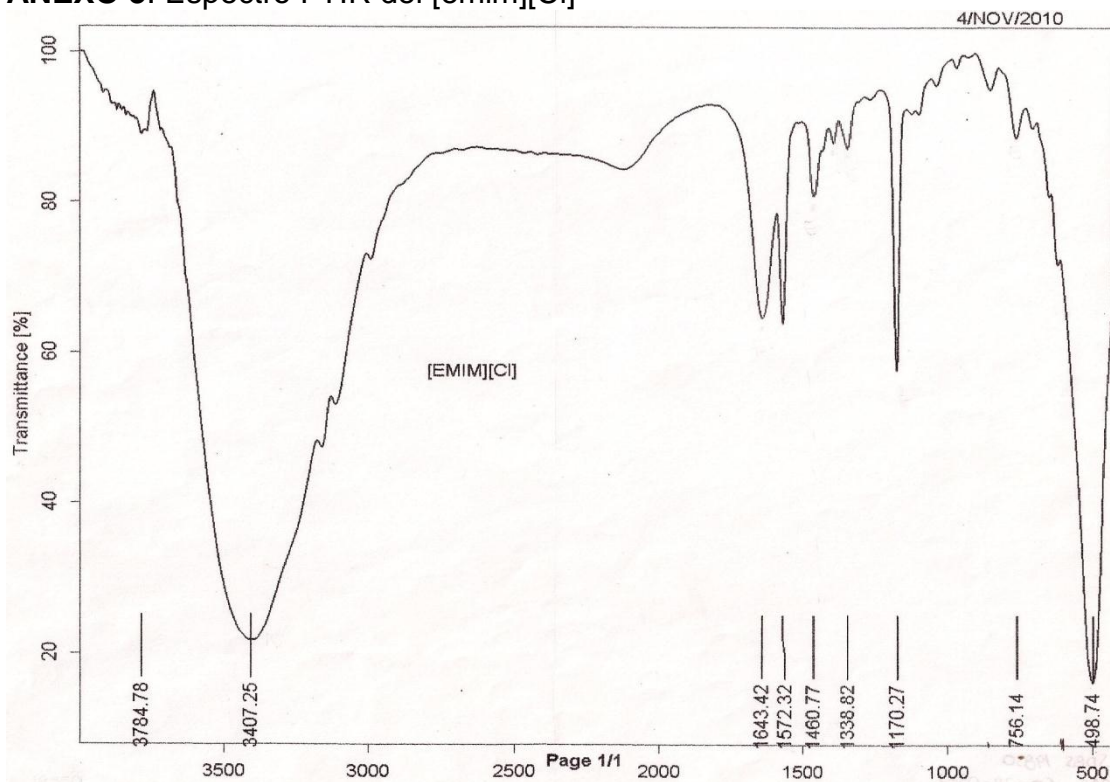
ANEXO 1. Espectro FTIR producto obtenido procedimiento I



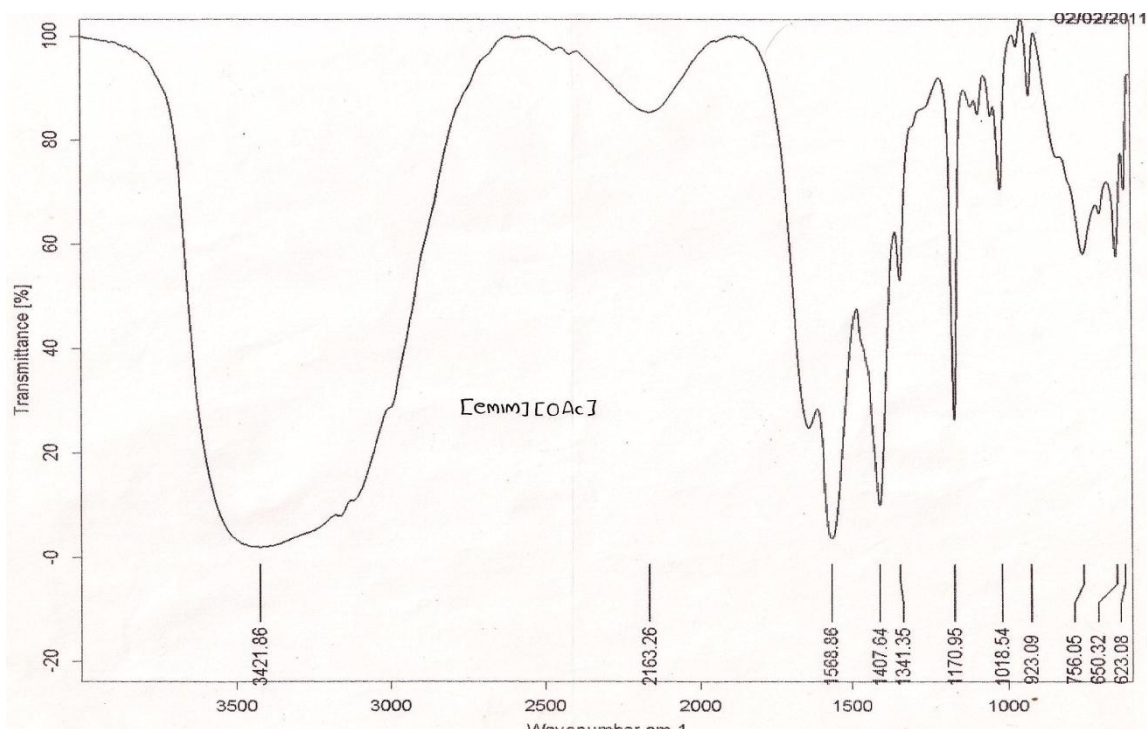
ANEXO 2. Espectro FTIR del [emim][OAc] sin destilar



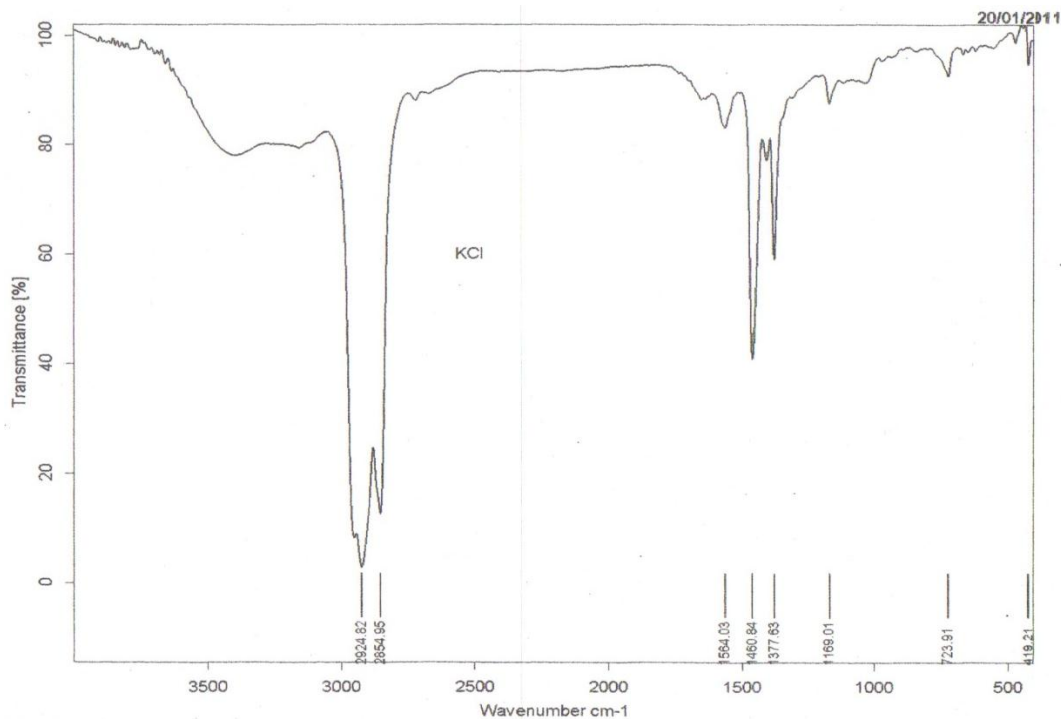
ANEXO 3. Espectro FTIR del [emim][Cl]



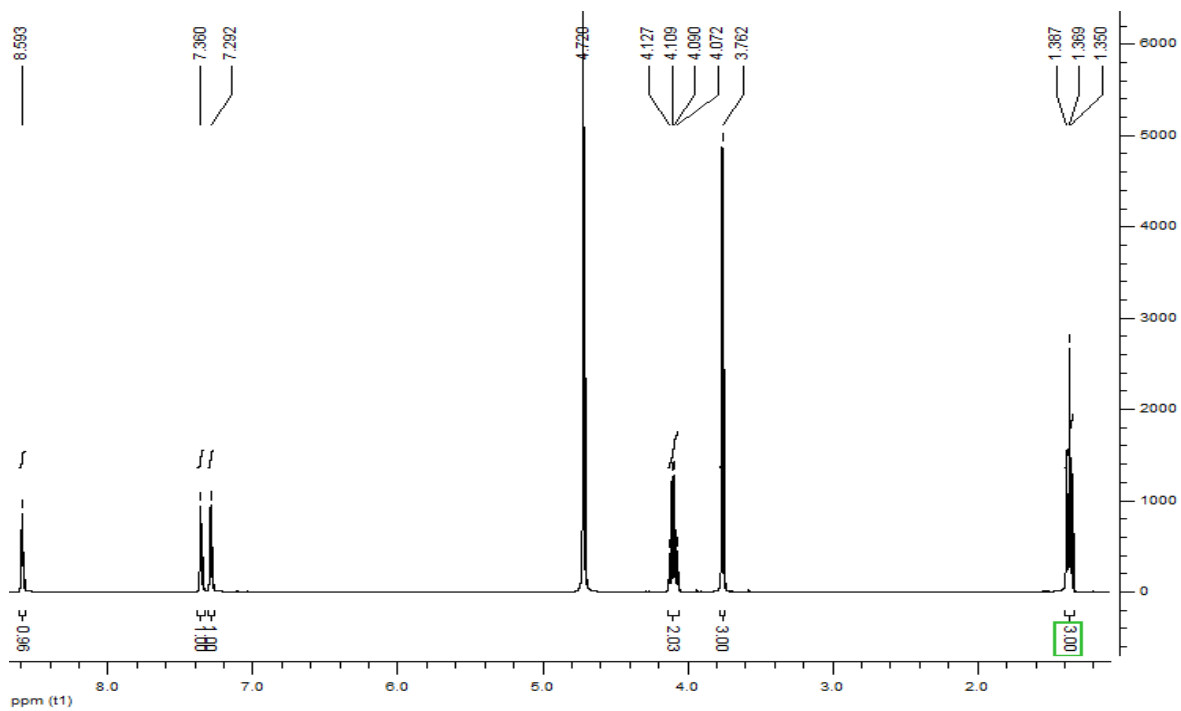
ANEXO 4. Espectro FTIR del [emim][OAc] destilado.



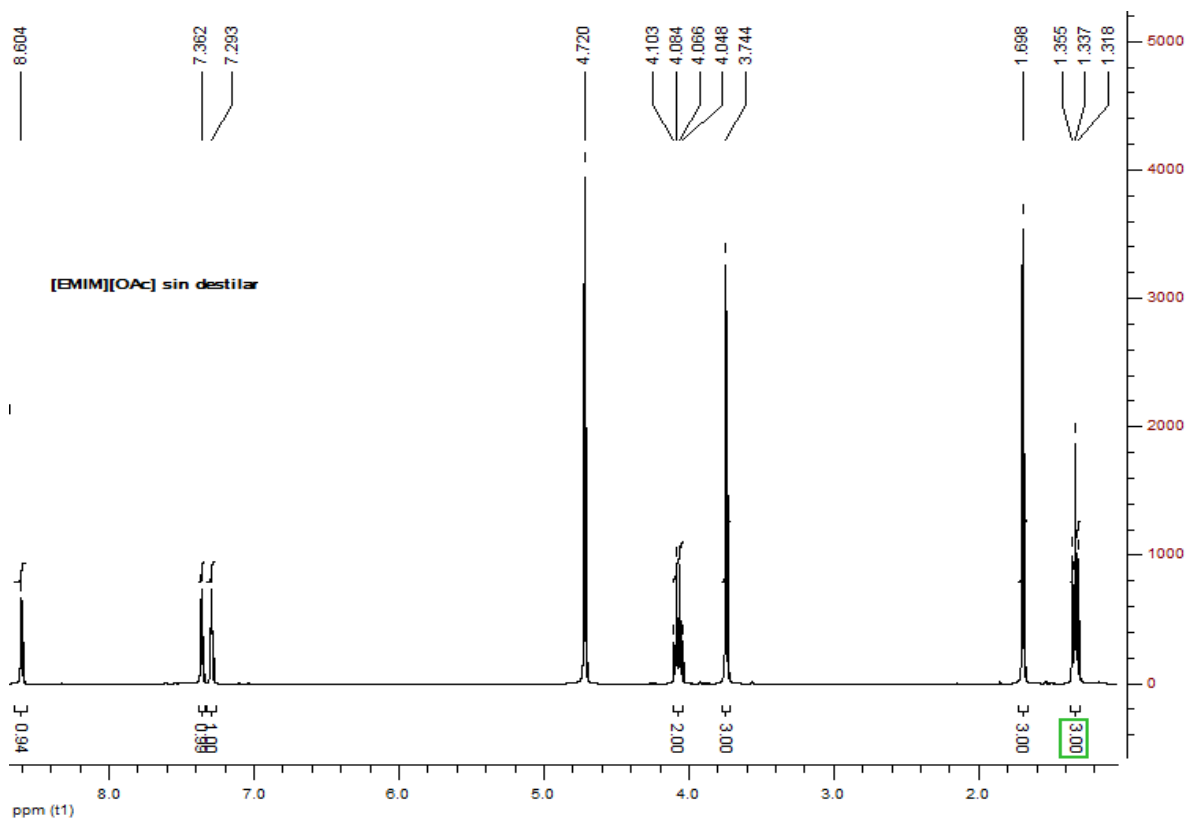
ANEXO 5. Espectro FTIR del KCl.



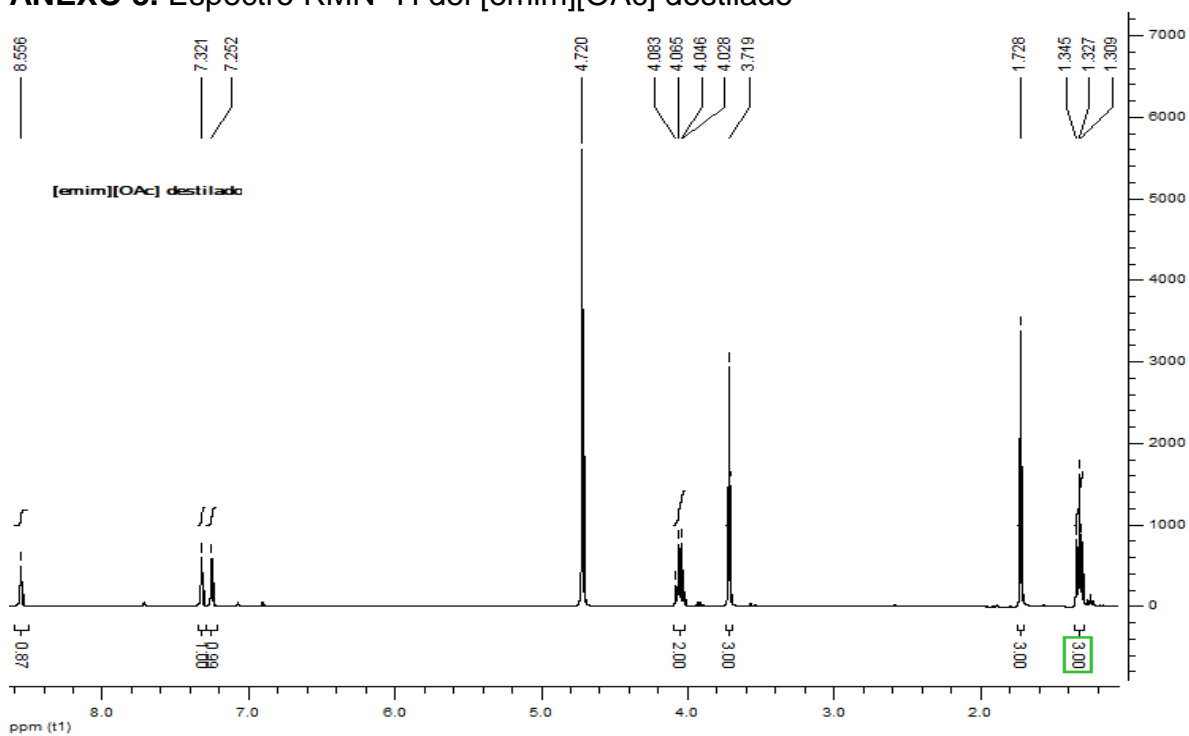
ANEXO 6. Espectro RMN ¹H del [emim][Cl]



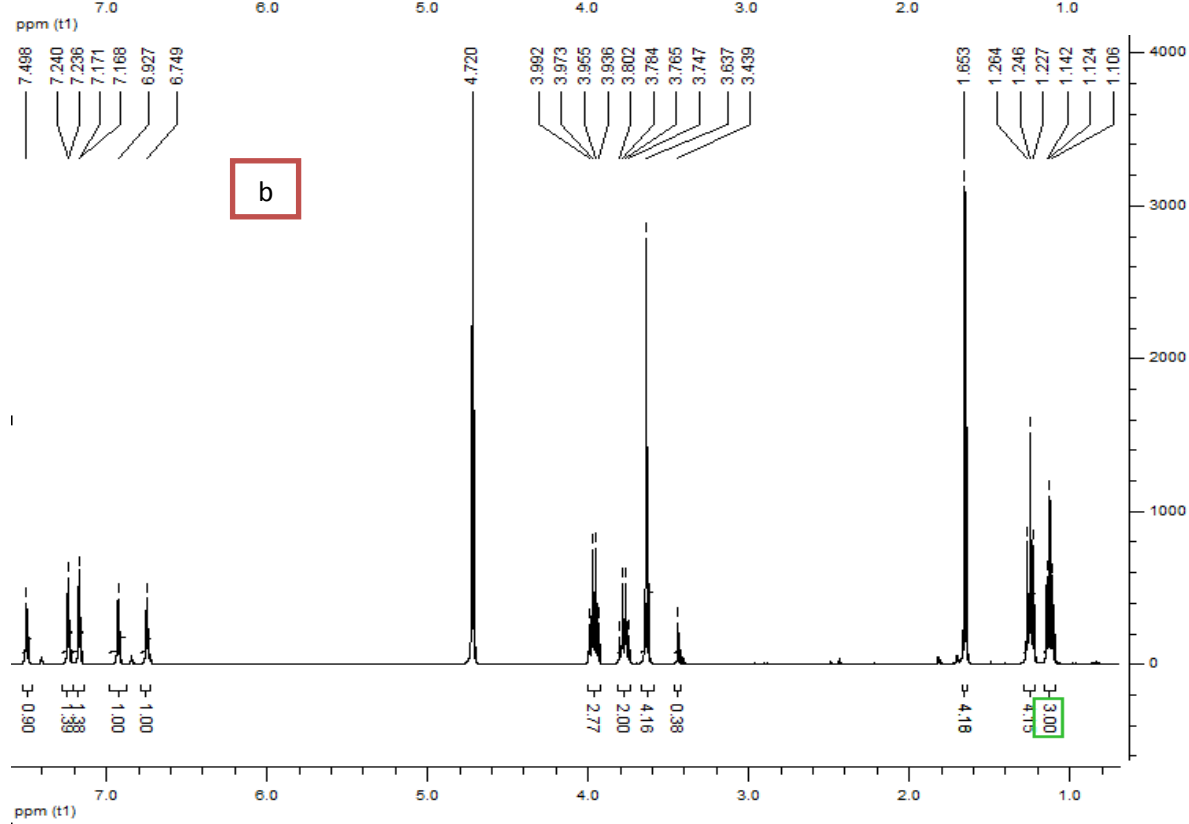
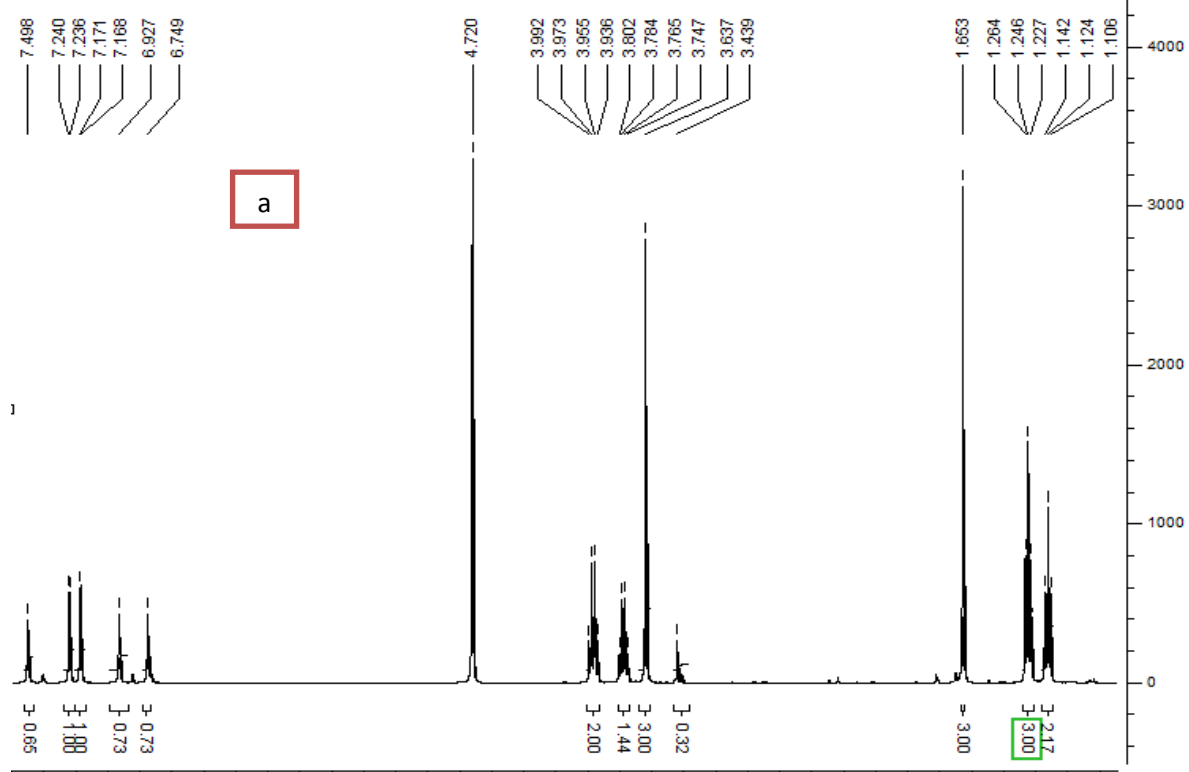
ANEXO 7. Espectro RMN ¹H del [emim][OAc] sin destilar



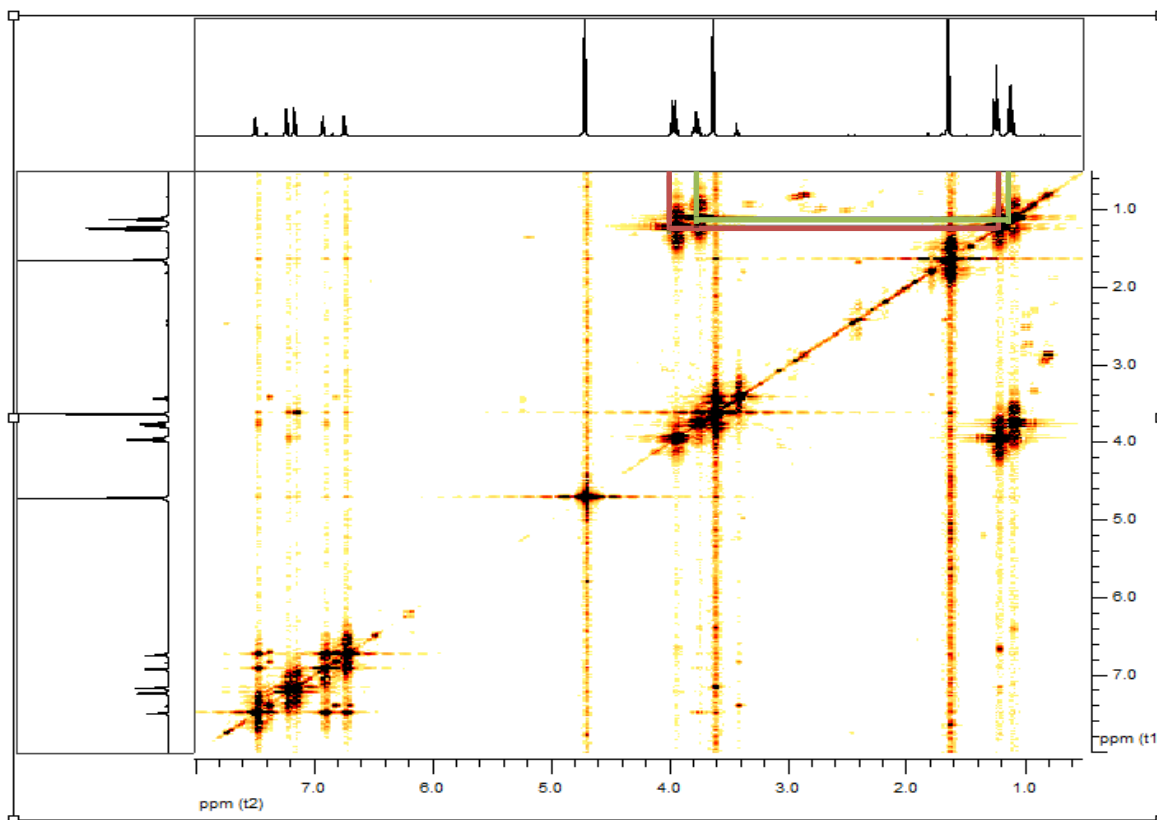
ANEXO 8. Espectro RMN ¹H del [emim][OAc] destilado



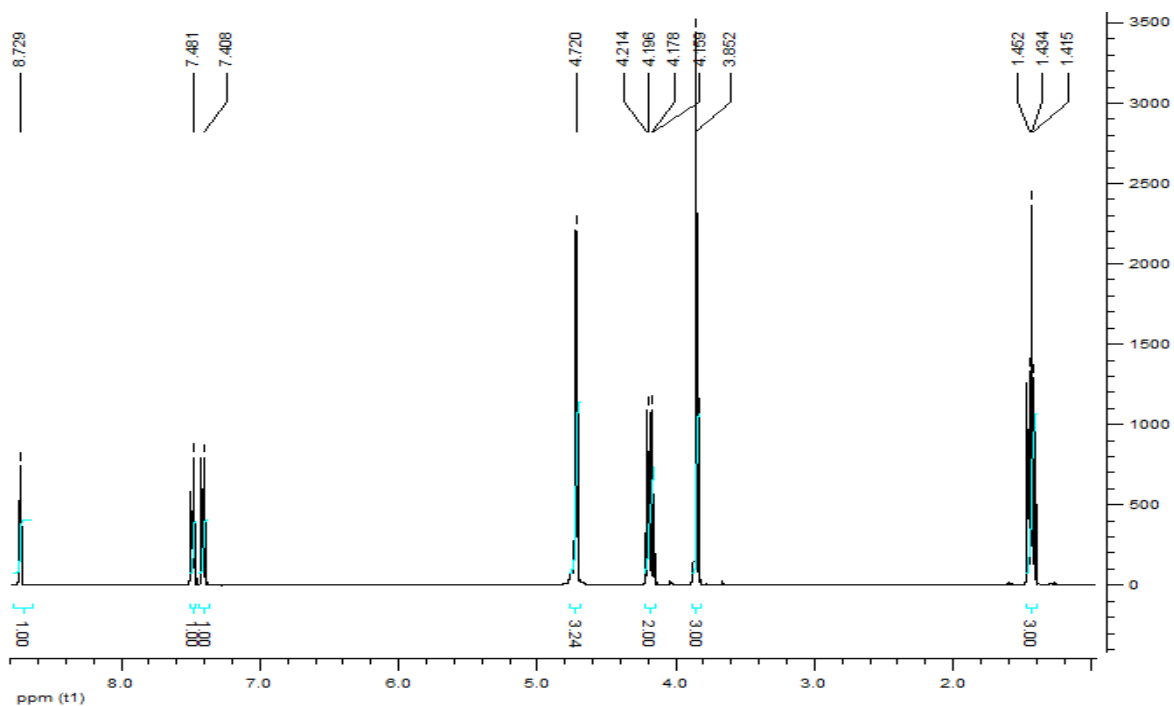
ANEXO 9. Espectro RMN 1H del [emim][OAc] (residuo de la destilación)



ANEXO 10. Espectro RMN COSY-¹H del [emim][OAc] (residuo de la destilación)



ANEXO 11. Espectro RMN 1H del [emim][Cl] (110°C-24h)

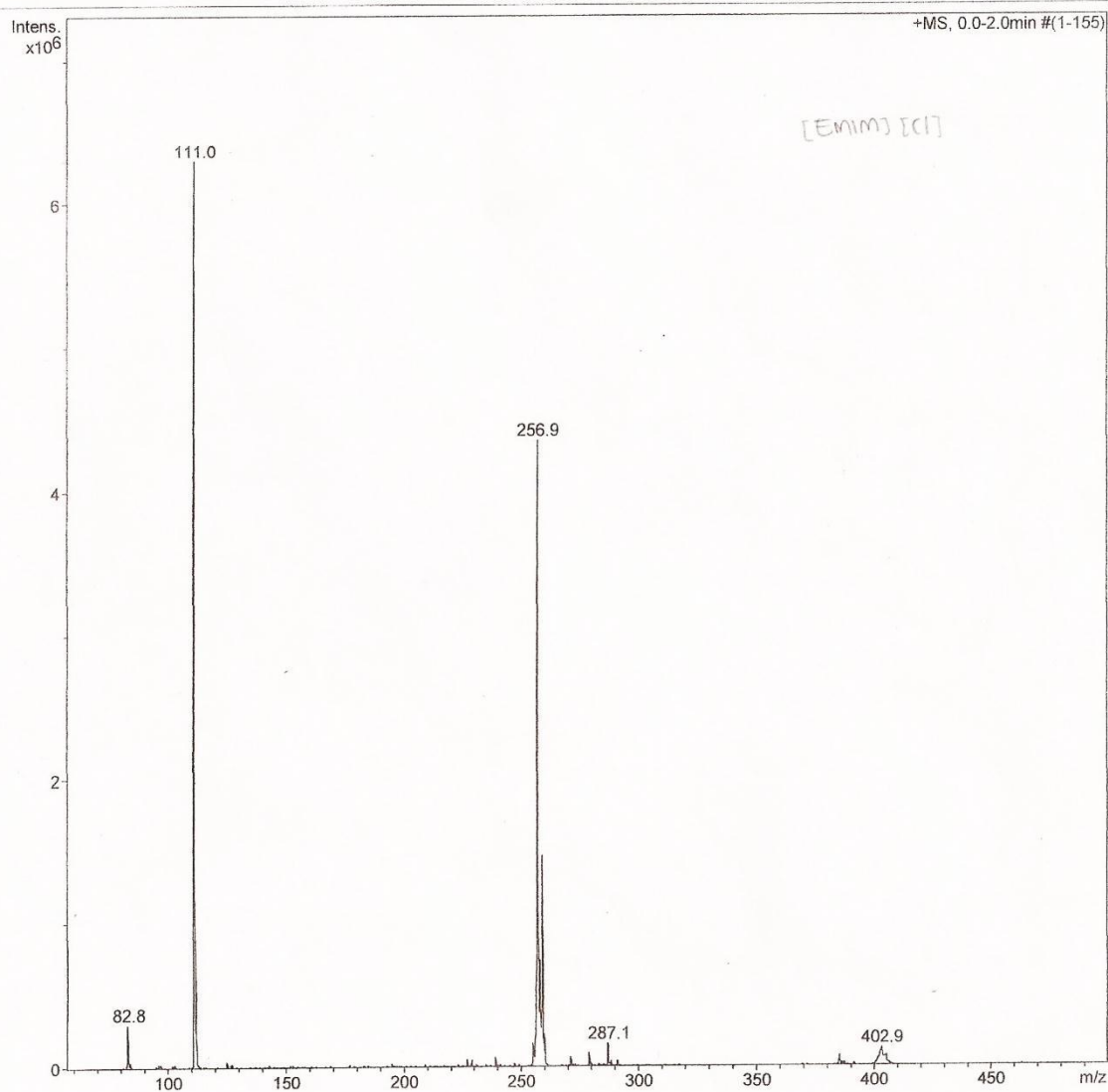


ANEXO 12. Espectro ESI-MS⁺ del [emim][Cl]

Display Report

Analysis Info	Acquisition Date	2/11/2011 10:31:03 AM	
Analysis Name	D:\Data\UIS\LACARRENOA2 0211 01.d	Operator	UIS
Method	SAPONINAS.m	Instrument	amaZon X
Sample Name	CLORURO DE EMIM		
Comment	CL EMIM 1 PPM EN H2O. PIM FULL SCAN		

Acquisition Parameter					
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	80 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	39.0
Accumulation Time	1523 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off

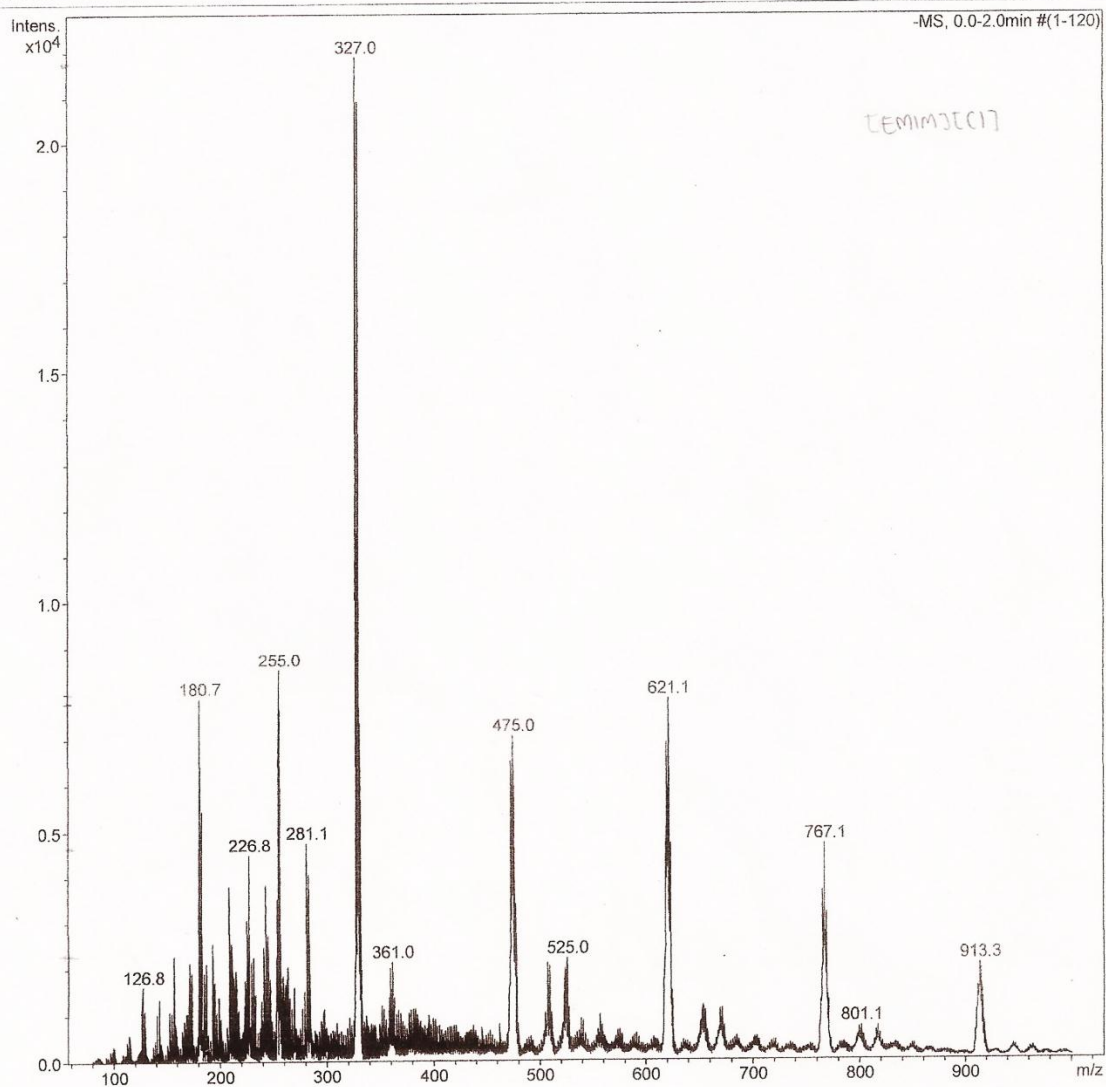


ANEXO 13. Espectro ESI-MS⁻ del [emim][Cl]

Display Report

Analysis Info		Acquisition Date	2/11/2011 10:44:15 AM
Analysis Name	D:\Data\UISLACARRENOA2 0211 03.d	Operator	UIS
Method	SAPONINAS.m	Instrument	amaZon X
Sample Name	CLORURO DE EMIM		
Comment	CL EMIM 1 PPM EN H2O. nim		

Acquisition Parameter					
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	80 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	-140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	43.3
Accumulation Time	20000 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off

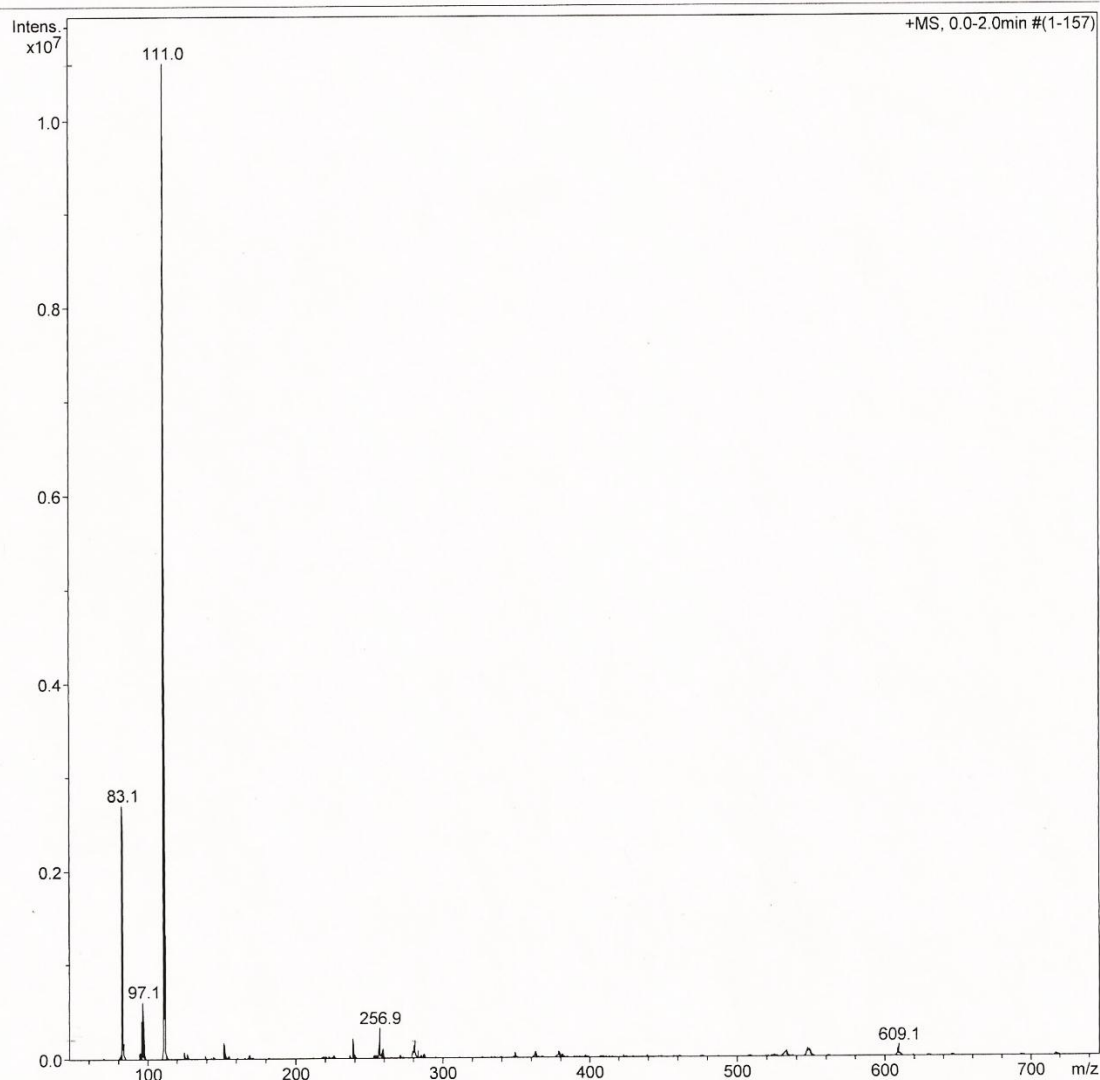


ANEXO 14. Espectro ESI-MS⁺ del [emim][OAc].

Display Report

Analysis Info	Acquisition Date	2/11/2011 11:24:33 AM	
Analysis Name	D:\Data\UIS\LACARRENO\1 0211 01.d		
Method	LIQUIDOSIONICOS.m	Operator	UIS
Sample Name	ACETATO DE EMIM	Instrument	amaZon X
Comment	ACETATO EMIM 1 PPM EN H2O. PIM. FULL SCAN		

Acquisition Parameter					
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	70 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	43.0
Accumulation Time	1221 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off

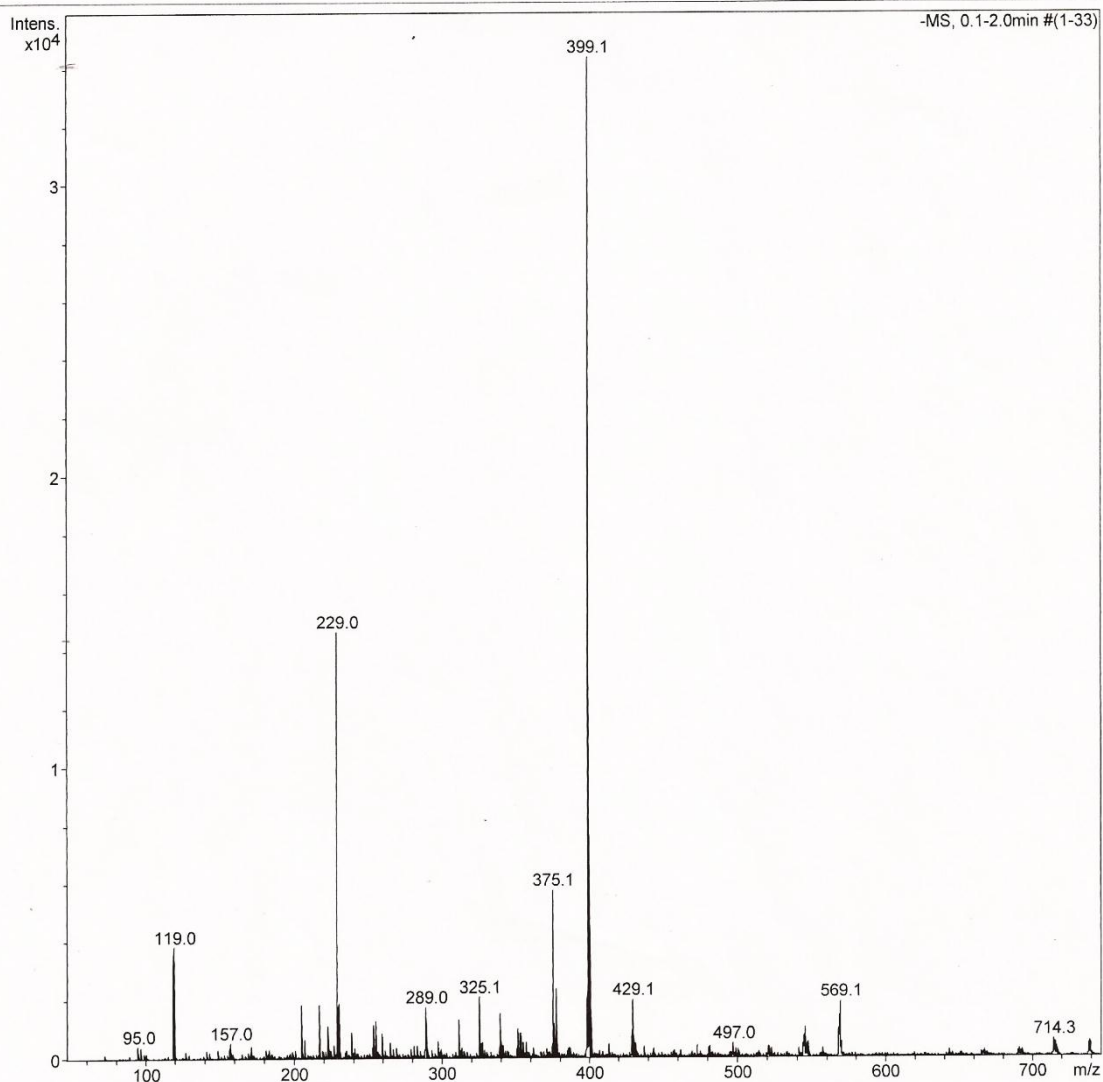


ANEXO 15. Espectro ESI-MS⁻ del [emim][OAc].

Display Report

Analysis Info	Acquisition Date	2/11/2011 11:31:10 AM	
Analysis Name	D:\Data\UIS\LACARRENO\1 0211 02.d	Operator	UIS
Method	LIQUIDOSIONICOS.m	Instrument	amaZon X
Sample Name	ACETATO DE EMIM		
Comment	ACETATO EMIM 1 PPM EN H2O. NIM. FULL SCAN		

Acquisition Parameter	Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Alternating Ion Polarity	off
	Mass Range Mode	Maximum	Scan Begin	70 m/z	Scan End	1000 m/z
	Capillary Exit	Resolution	n/a	n/a	Trap Drive	43.3
	Accumulation Time	20000 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off



ANEXO 16. Espectro ESI-MS⁺ del [emim][OAc] destilado.

Display Report

Analysis Info

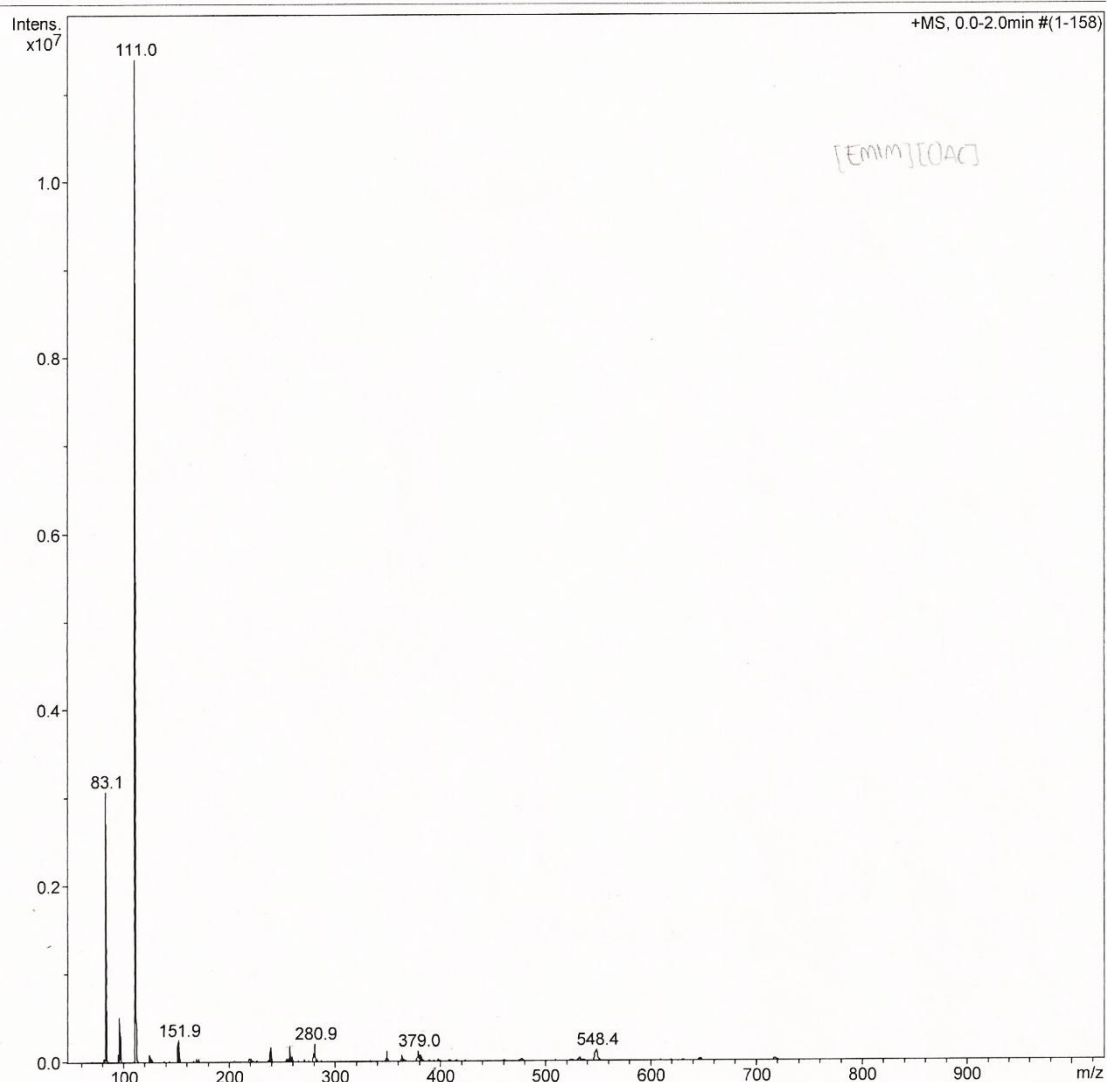
Analysis Name D:\Data\UIS\LACARRENO\1 0211 06.d
Method LIQUIDOSIONICOS.m
Sample Name ACETATO DE EMIM
Comment ACETATO EMIM 1 PPM EN H2O. PIM. MUESTRA 2

Acquisition Date 2/11/2011 12:09:02 PM

Operator UIS
Instrument amaZon X

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	70 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	43.0
Accumulation Time	188 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off



ANEXO 17. Espectro ESI-MS⁻ del [emim][OAc] destilado.

Display Report

Analysis Info

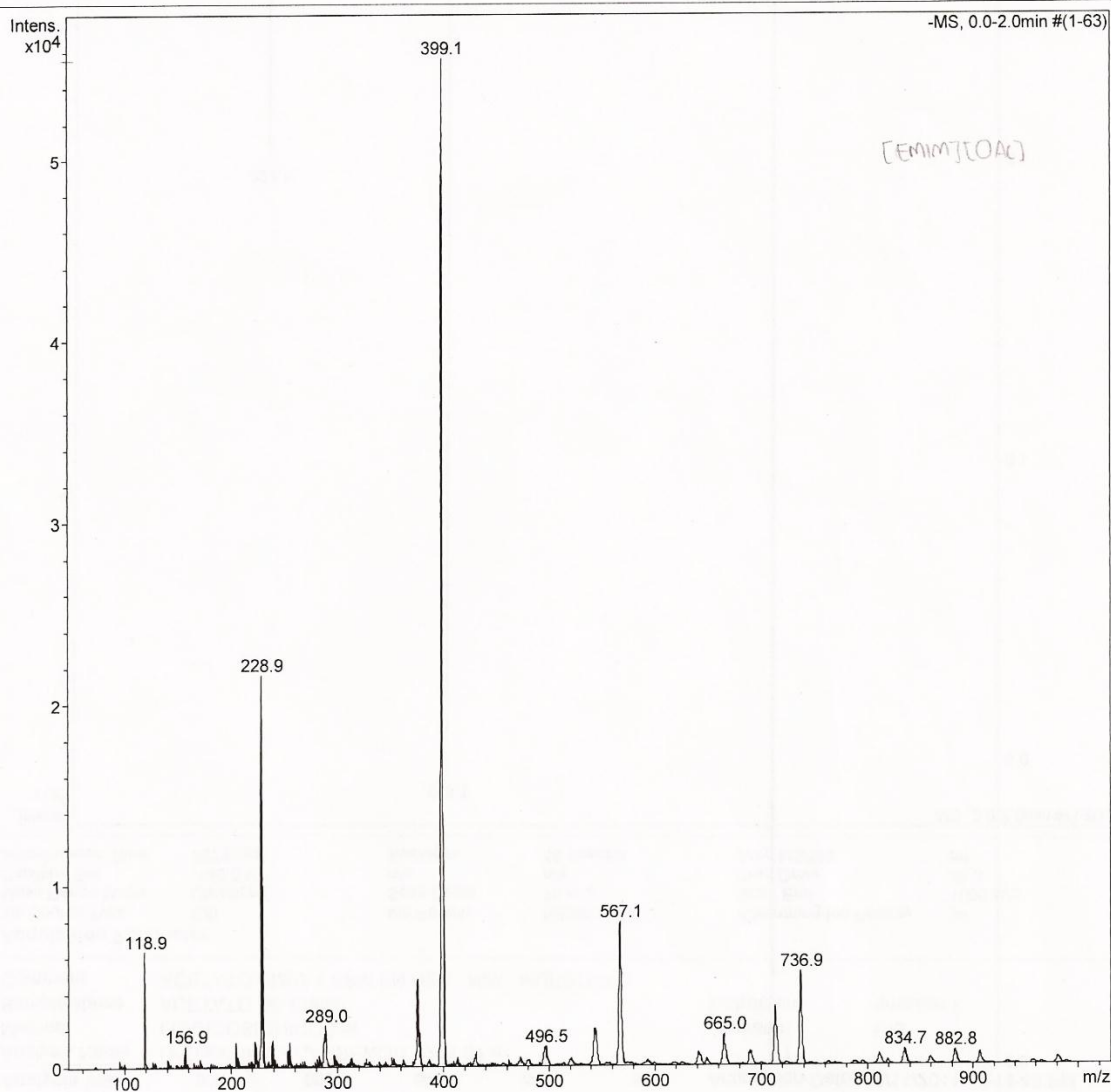
Analysis Name D:\Data\UIS\LACARRENO\1 0211 07.d
Method LIQUIDOSIONICOS.m
Sample Name ACETATO DE EMIM
Comment ACETATO EMIM 1 PPM EN H2O. NIM. MUESTRA 2

Acquisition Date 2/11/2011 12:14:43 PM

Operator UIS
Instrument amaZon X

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	70 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	-140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	43.3
Accumulation Time	76716 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off

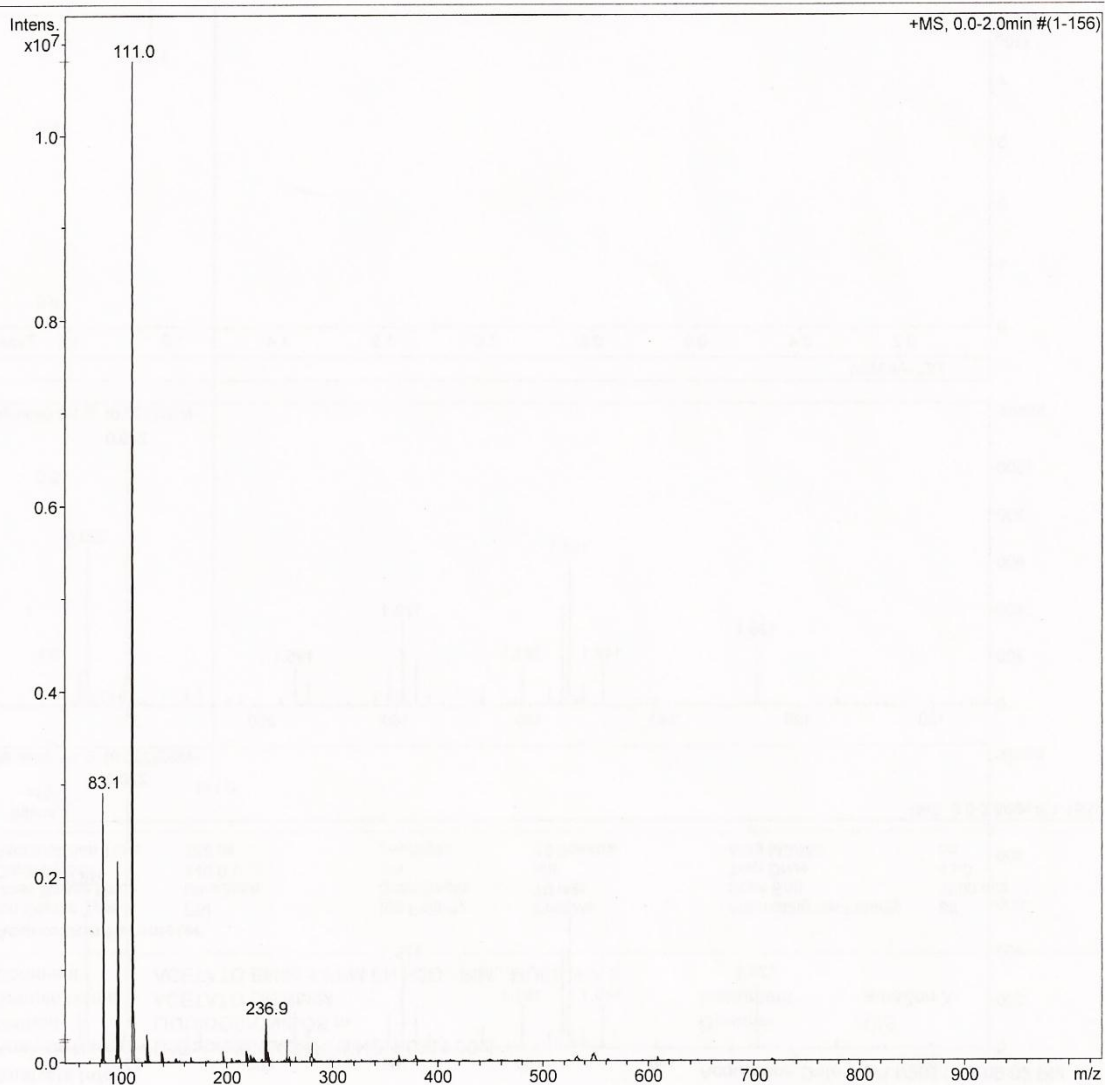


ANEXO 18. Espectro ESI-MS⁺ del [emim][OAc] residuo de la destilación.

Display Report

Analysis Info	Acquisition Date	2/11/2011 12:00:14 PM	
Analysis Name	D:\Data\UIS\LACARRENO\1 0211 05.d		
Method	LIQUIDOSIONICOS.m	Operator	UIS
Sample Name	ACETATO DE EMIM	Instrument	amaZon X
Comment	ACETATO EMIM 1 PPM EN H2O. PIM. MUESTRA DEGRADADA		

Acquisition Parameter					
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	70 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	43.0
Accumulation Time	449 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off

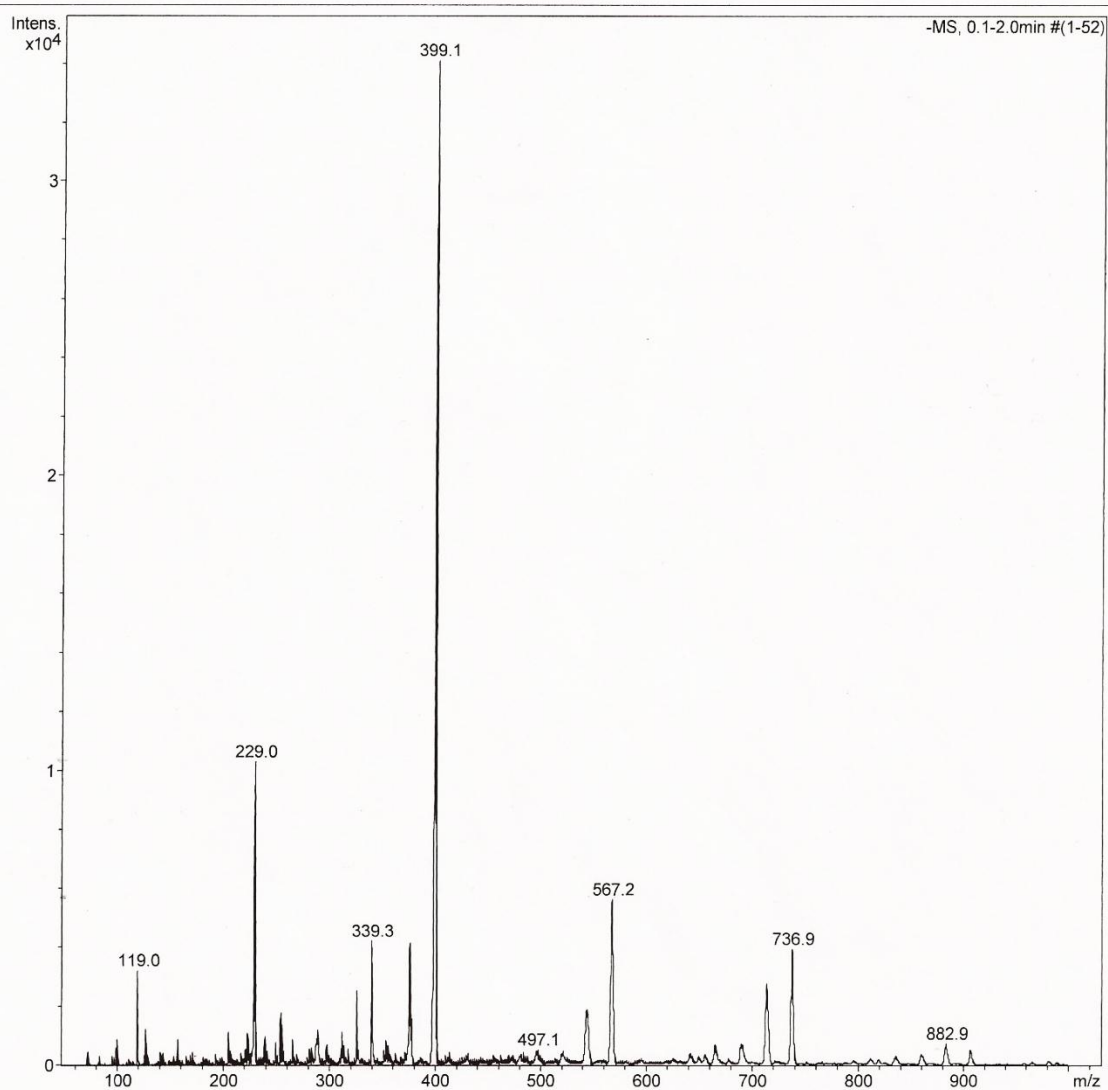


ANEXO 19. Espectro ESI-MS⁻ del [emim][OAc] residuo de la destilación.

Display Report

Analysis Info	Acquisition Date	2/11/2011 11:55:37 AM	
Analysis Name	D:\Data\UIS\LACARRENO\1 0211 04.d		
Method	LIQUIDOSIONICOS.m	Operator	UIS
Sample Name	ACETATO DE EMIM	Instrument	amaZon X
Comment	ACETATO EMIM 1 PPM EN H2O. NIM. MUESTRA DEGRADADA		

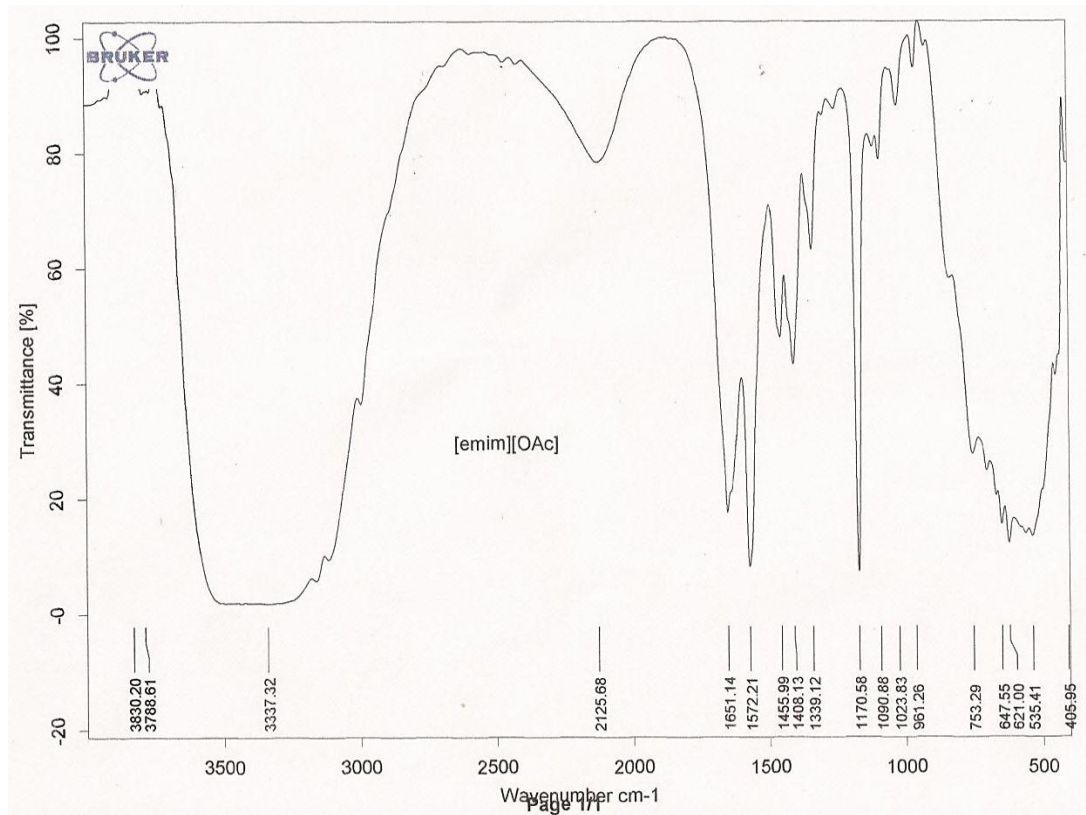
Acquisition Parameter					
Ion Source Type	ESI	Ion Polarity	Negative	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	UltraScan	Scan Begin	70 m/z	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	-140.0 V	n/a	n/a	Trap Drive	43.3
Accumulation Time	115253 μ s	Averages	15 Spectra	Auto MS/MS	off



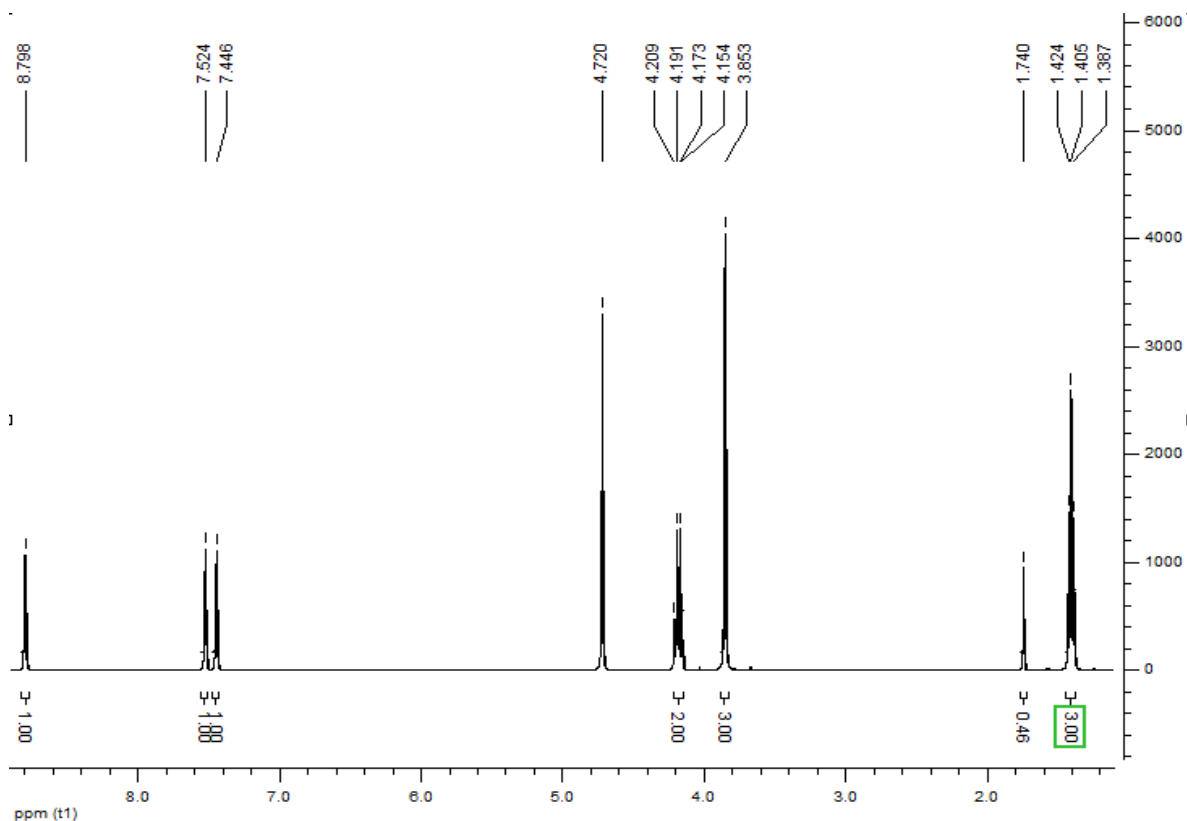
ANEXO 20. Parámetros de adquisición espectro ESI-MS [emim][Cl] y [emim][OAc].

Acquisition Parameter Report			
Analysis Info		Acquisition Date 2/11/2011 10:44:15 AM	
Analysis Name	D:\Data\UIS\LACARRENOA2 0211 03.d	Operator	UIS
Method	SAPONINAS.m	Instrument	amaZon X
Sample Name	CLORURO DE EMIM		
Comment	CL EMIM 1 PPM EN H2O. nim		
Mode		Tune SPS	
Mass Range Mode	UltraScan	Target Mass	300 m/z
Ion Polarity	Negative	Compound Stability	100 %
Ion Source Type	ESI	Trap Drive Level	100 %
Alternating Ion Polarity	off	Optimize	Normal
Current Alternating Ion Pol	Negative	Smart Parameter Setting	active
Divert Valve	to Source		
Tune Source		Trap	
Trap Drive	43.3	Rolling	on
Capillary Exit	-140.0 V	Rolling, Averages	2 cts
Dry Temp (Set)	250 °C	Scan Begin	80 m/z
Nebulizer (Set)	3.00 psi	Scan End	1000 m/z
Dry Gas (Set)	2.00 l/min	Averages	15 Spectra
HV Capillary	4500 V	Max. Accu Time	20000 µs
HV End Plate Offset	-500 V	(Smart) ICC Target	200000
		ICC	on
MS/MS Automatic		Fragmentation Options	
Auto MS/MS	off		

Anexo 21. Espectro FTIR [emim][OAc] producido por columna intercambio iónico.



ANEXO 22. Espectro RMN ^1H [emim][OAc] producido columna intercambio iónico.



ANEXO 23. Viscosidad del [emim][OAc].

Rheocalc V2.4		Brookfield Engineering Labs					
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\GUILLERMO\MIS DOCUMENTOS\ACEITE QUIMICA.DB							
Test Date: 09/03/2007 Test Time: 08:09:07 p.m.				Torque Multiplier:		Spindle: SC4-18	
Sample Name: Unsaved Data				Temperatura 23.5 °C			
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	101.38	68.18	21.6	91.24	90.00	24.6 ✓	00:30.2
2	90.39	75.76	21.4	90.39	100.00	23.7	00:30.2
3	90.24	83.33	23.5	99.26	110.00	23.2	00:30.2
4	90.82	90.91	25.8	108.98	120.00	22.9 ✓	00:30.2
5	90.65	98.48	27.9	117.85	130.00	22.6	00:30.2
6	90.82	106.06	30.1	127.14	140.00	22.5	00:30.2

Notes: