

**DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE UTILIZANDO UN  
PROCESO QUÍMICO SOSTENIBLE A TRAVÉS DE UN MEDIO EXTRACTIVO  
CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

**JAVIER FELIPE PLATA LIEVANO  
OSCAR JULIAN CÁCERES TARAZONA**

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

**2012**

**DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE UTILIZANDO UN  
PROCESO QUÍMICO SOSTENIBLE A TRAVÉS DE UN MEDIO EXTRACTIVO  
CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

**JAVIER FELIPE PLATA LIEVANO**

**OSCAR JULIAN CACERES TARAZONA**

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

**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**

**2012**

## DEDICATORIA

*A mis padres... este logro es más de ustedes que mío, porque a pesar de las dificultades y los problemas siempre estuvieron incondicionalmente para mí, todo ese sacrificio que hicieron valió la pena... D.P.A.M.O con todas mis fuerzas, son el motor de mi vida...*

*A mis hermanos... quienes me han servido de ejemplo y de quienes he aprendido tantas cosas, gracias por su incondicionalidad, confianza y gran apoyo durante todo este proceso, les debo mucho, los amo!*

*A mi abuelita que es la más fuerte de todas y a quien le debo parte de mi formación y de lo que soy...*

*Y a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron para que esto fuese posible...*

*Gracias a todos....*

*Javier Felipe Plata Lievano*

## DEDICATORIA

*A mis padres, Hernando y Eddy, mis mejores maestros y amigos, quienes me enseñaron que el esfuerzo, constancia y serenidad son la base del éxito.*

*A ti César Augusto (q.e.p.d.) por ser el mejor ejemplo de fortaleza y valentía para mí.*

*A mi hermano Esneider y a toda mi familia, por su incondicional apoyo a lo largo de mi vida.*

*Oscar Julian Caceres Tarazona*



ENTREGA DE TRABAJOS DE GRADO, TRABAJOS DE  
INVESTIGACIÓN O TESIS Y AUTORIZACIÓN DE SU USO A  
FAVOR DE LA UIS

Yo, **Javier Felipe Plata Lievano** mayor de edad, vecino de Bucaramanga, identificado con la Cédula de Ciudadanía No.1098676223 de B/manga actuando en nombre propio, en mi calidad de autor del trabajo de grado, del trabajo de investigación, o de la tesis denominada(o):

**DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE UTILIZANDO UN PROCESO QUÍMICO SOSTENIBLE A TRAVÉS DE UN MEDIO EXTRACTIVO CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

hago entrega del ejemplar respectivo y de sus anexos de ser el caso, en formato digital o electrónico (CD o DVD) y autorizo a LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, para que en los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia, utilice y use en todas sus formas, los derechos patrimoniales de reproducción, comunicación pública, transformación y distribución (alquiler, préstamo público e importación) que me corresponden como creador de la obra objeto del presente documento. PARÁGRAFO: La presente autorización se hace extensiva no sólo a las facultades y derechos de uso sobre la obra en formato o soporte material, sino también para formato virtual, electrónico, digital, óptico, uso en red, Internet, extranet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

EL AUTOR – ESTUDIANTE, manifiesta que la obra objeto de la presente autorización es original y la realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, por lo tanto la obra es de su exclusiva autoría y detenta la titularidad sobre la misma. PARÁGRAFO: En caso de presentarse cualquier reclamación o acción por parte de un tercero en cuanto a los derechos de autor sobre la obra en cuestión, EL AUTOR / ESTUDIANTE, asumirá toda la responsabilidad, y saldrá en defensa de los derechos aquí autorizados; para todos los efectos la Universidad actúa como un tercero de buena fe.

Para constancia se firma el presente documento en dos (02) ejemplares del mismo valor y tenor, en Bucaramanga, a los 19 días del mes de Noviembre de 2012

EL AUTOR / ESTUDIANTE:

Javier Felipe Plata Lievano  
C.C 1098676223 de Bucaramanga



**ENTREGA DE TRABAJOS DE GRADO, TRABAJOS DE  
INVESTIGACIÓN O TESIS Y AUTORIZACIÓN DE SU USO A  
FAVOR DE LA UIS**

Yo, **OSCAR JULIAN CACERES TARAZONA** mayor de edad, vecino de Bucaramanga, identificado con la Cédula de Ciudadanía No. 1102359351 de Piedecuesta actuando en nombre propio, en mi calidad de autor del trabajo de grado, del trabajo de investigación, o de la tesis denominada(o):

**DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE UTILIZANDO UN PROCESO QUÍMICO SOSTENIBLE A TRAVÉS DE UN MEDIO EXTRACTIVO CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

hago entrega del ejemplar respectivo y de sus anexos de ser el caso, en formato digital o electrónico (CD o DVD) y autorizo a LA UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, para que en los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia, utilice y use en todas sus formas, los derechos patrimoniales de reproducción, comunicación pública, transformación y distribución (alquiler, préstamo público e importación) que me corresponden como creador de la obra objeto del presente documento. **PARÁGRAFO:** La presente autorización se hace extensiva no sólo a las facultades y derechos de uso sobre la obra en formato o soporte material, sino también para formato virtual, electrónico, digital, óptico, uso en red, Internet, extranet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

**EL AUTOR – ESTUDIANTE**, manifiesta que la obra objeto de la presente autorización es original y la realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, por lo tanto la obra es de su exclusiva autoría y detenta la titularidad sobre la misma. **PARÁGRAFO:** En caso de presentarse cualquier reclamación o acción por parte de un tercero en cuanto a los derechos de autor sobre la obra en cuestión, **EL AUTOR / ESTUDIANTE**, asumirá toda la responsabilidad, y saldrá en defensa de los derechos aquí autorizados; para todos los efectos la Universidad actúa como un tercero de buena fe.

Para constancia se firma el presente documento en dos (02) ejemplares del mismo valor y tenor, en Bucaramanga, a los 19 días del mes de Noviembre de 2012

**EL AUTOR / ESTUDIANTE:**

Oscar Julian Caceres Tarazona  
C.C. 1102359351 de Piedecuesta

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora Luz Ángela Carreño Díaz por darnos el apoyo y la confianza durante la ejecución de nuestro trabajo de grado.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la financiación del proyecto.

Al Laboratorio de Análisis Instrumental de la escuela de Química, en especial a Mónica.

A la profesora Helena y el profesor Daniel por la toma de los espectros de resonancia.

A los compañeros del LIQS su colaboración y apoyo a lo largo del proyecto.

A los auxiliares y profesores de la escuela de Química por aportar su conocimiento a lo largo de nuestra formación profesional.

A nuestros compañeros de pregrado, los Químicos 20623\_ \_.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>18</b>
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
1.1 Objetivo general .....	<b>20</b>
1.2 Objetivos específicos.....	<b>20</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>20</b>
2.1. Definición de azeótropo .....	<b>20</b>
2.2. Líquidos iónicos: propiedades y usos como extractores .....	<b>21</b>
2.3. Destilación extractiva.....	<b>22</b>
2.4. Equilibrio líquido-vapor. ....	<b>23</b>
2.5 Técnicas analíticas .....	<b>24</b>
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
3.1 Visión general del desarrollo experimental .....	<b>26</b>
3.2 Líquidos iónicos .....	<b>26</b>
3.3 Caracterización de líquidos iónicos.....	<b>28</b>
3.4 Destilación extractiva de etanol .....	<b>30</b>
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b> .....	<b>34</b>
4.1 Aspectos generales del análisis de resultados.....	<b>34</b>
4.2 Síntesis y caracterización de [bmim][Cl] y [emim][OAc] .....	<b>34</b>
4.3 Carácter higroscópico de los LIs empleados en la extracción .....	<b>48</b>
4.4 Extracción de humedad del Bioetanol .....	<b>49</b>
4.5 Análisis termodinámico de la destilación extractiva .....	<b>53</b>
4.6 Ciclos de destilación con fracciones de masa de líquido iónico definidas .....	<b>59</b>
4.7 Reutilización de LIs en procesos de destilación extractiva .....	<b>63</b>
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>74</b>
<b>6. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS</b> . ....	<b>76</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>77</b>
<b>8. ANEXOS</b> .....	<b>782</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Montaje experimental. Columna de Intercambio iónico
- Figura 2.** Estructuras moleculares de los iones que conforman los líquidos iónicos.
- Figura 3.** Ebulómetro de equilibrio vapor-líquido.
- Figura 4.** Destilador de dedo frío.
- Figura 5.** Operación de la columna de intercambio iónico para la producción de LIs.
- Figura 6.** Relación de conductividad con respecto al tiempo durante la síntesis del [bmim][Cl].
- Figura 7.** Producción de [bmim][Cl].
- Figura 8.** Relación de conductividad con respecto al tiempo durante la síntesis del [emim][OAc].
- Figura 9.** Comparación de espectros FT-IR del [emim][Cl] y [emim][OAc].
- Figura 10.** Comparación de los espectros del [bmim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>].
- Figura 11.** Espectros <sup>1</sup>H-RMN del [emim][Cl] y [emim][OAc].
- Figura 12.** Espectros <sup>1</sup>H-RMN del [bmim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>].
- Figura 13.** Adsorción de humedad de los líquidos iónicos empleados en las destilaciones extractivas.
- Figura 14.** Porcentaje de humedad extraída de cada LI con respecto a la fracción de masa.
- Figura 15.** Relaciones catión-anión en la deshidratación del bioetanol.
- Figura 16.** Tiempos de extracción para cada fracción de masa de los cinco LIs empleados.
- Figura 17.** Coeficientes de actividad del etanol respecto a la fracción de masa de agente extractor.
- Figura 18.** Volatilidad relativa del bioetanol respecto al agua para diferentes fracciones de masa de los líquidos iónicos empleados.
- Figura 19.** Ciclo de fracción de masa de LI 0.55 para la deshidratación de bioetanol.
- Figura 20.** Ciclo de fracción de masa de LI 0.35 para la deshidratación de bioetanol.

**Figura 21.** Rendimiento de los extractores luego de un determinado número de usos.

**Figura 22.** Comparación de los espectros FT-IR del [emim][Cl] nuevo y reutilizado.

**Figura 23.** Comparación de los espectros FT-IR del [emim][OAc] nuevo y reutilizado.

**Figura 24.** Comparación de los espectros FT-IR del [omim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado.

**Figura 25.** Comparación de los espectros FT-IR del [bmim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado.

**Figura 26.** Comparación de los espectros FT-IR del [bmim][Cl] nuevo y reutilizado.

**Figura 27.** Superposición espectros <sup>1</sup>H-RMN del [emim][OAc] nuevo y reutilizado.

**Figura 28.** Superposición espectros <sup>1</sup>H-RMN [emim][Cl] nuevo y reutilizado.

**Figura 29.** Superposición de espectros <sup>1</sup>H-RMN [bmim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado.

**Figura 30.** Superposición de espectros <sup>1</sup>H-RMN [bmim][Cl] nuevo y reutilizado.

**Figura 31.** Superposición de espectros <sup>1</sup>H-RMN [omim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado.

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Líquidos iónicos y fracciones de masa empleadas en el proceso.

**Tabla 2.** Asignación de señales para el [emim][Cl] y [emim][OAc].

**Tabla 3.** Asignación de señales para [bmim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>].

**Tabla 4.** Asignación de señales de <sup>1</sup>H-RMN de [emim][Cl] y [emim][OAc].

**Tabla 5.** Asignación de señales <sup>1</sup>H-RMN del [bmim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][Cl].

**Tabla 6.** Porcentaje de extracción de humedad del bioetanol empleando los diferentes extractores y fracciones de masa de LI determinadas.

**Tabla 7.** Fracciones molares de etanol (1) y agua (2) en fase vapor (Y) para cada una de las destilaciones extractivas.

**Tabla 8.** Coeficientes de actividad del etanol en la mezcla ternaria con diferentes fracciones de masa de *entrainer*.

**Tabla 9.** Volatilidad relativa del etanol respecto al agua para las diferentes fracciones de cada LI empleado.

**Tabla 10.** Selectividad del bioetanol respecto al agua sobre las fracciones de masa de los extractores empleados.

**Tabla 11.** Volatilidad relativa y humedad del bioetanol en el sistema ternario etanol-agua-[emim][Cl] para destilaciones consecutivas con fracciones de masa de líquido iónico 0.35 y 0.55.

**Tabla 12.** Asignación de señales <sup>1</sup>H-RMN [omim][BF<sub>4</sub>].

## LISTA DE ANEXOS

**Anexo 1.** Espectro FT-IR Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][OAc].

**Anexo 2.** Espectro FT-IR Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl].

**Anexo 3.** Espectro FT-IR Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][Cl].

**Anexo 4.** Espectro FT-IR Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][BF<sub>4</sub>].

**Anexo 5.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl].

**Anexo 6.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][OAc].

**Anexo 7.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][Cl].

**Anexo 8.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][BF<sub>4</sub>].

**Anexo 9.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio [omim][BF<sub>4</sub>].

## LISTA DE ABREVIATURAS

[emim][OAc]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio
[emim][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio
[bmim][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
[omim][BF <sub>4</sub> ]	Tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio
[K][OAc]	Acetato de potasio
[K][Cl]	Acetato de potasio
LI	Líquido iónico
LIs	Líquidos iónicos
Y <sub>1</sub>	Fracción molar de bioetanol en fase vapor
Y <sub>2</sub>	Fracción molar de agua en fase vapor
X <sub>1</sub>	Fracción molar de bioetanol en fase líquida
X <sub>2</sub>	Fracción molar de agua en fase líquida
μS	Micro-siemens
P	Presión total del sistema, 90.66 KPa
$P_1^{sat}$	Presión de vapor del bioetanol puro a temperatura del sistema
$P_2^{sat}$	Presión de vapor del agua pura a temperatura del sistema
$\alpha_{12}$	Volatilidad relativa del bioetanol respecto al agua
$\gamma_1$	Coficiente de actividad del bioetanol
FT	Transformada de Fourier
RMN	Resonancia magnética nuclear
KF	Karl Fisher
W	Fracción de masa de líquido iónico
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
S	Selectividad
V <sub>SS</sub>	Modo de estiramiento simetrico
V <sub>FR</sub>	Modo de estiramiento antisimetrico
V <sub>AS</sub>	Resonancia de Fermi

## RESUMEN.

**TÍTULO: DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE UTILIZANDO UN PROCESO QUÍMICO SOSTENIBLE A TRAVÉS DE UN MEDIO EXTRACTIVO CON LÍQUIDOS IÓNICOS.\***

**AUTORES: JAVIER FELIPE PLATA LIÉVANO-OSCAR JULIAN CÁCERES TARAZONA\*\***

**PALABRAS CLAVES:** Líquidos Iónicos, Bioetanol, Destilación Extractiva, Equilibrio Líquido-Vapor.

### CONTENIDO:

La versatilidad y las ventajas ambientales que presentan los líquidos iónicos los muestran como una novedosa alternativa en procesos de separación. En el presente trabajo se implementó el uso de líquidos iónicos: Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][OAc], Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl], tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][BF<sub>4</sub>], cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][Cl] y tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [omim][BF<sub>4</sub>] como agentes extractores para obtener bioetanol anhidro proveniente de caña de azúcar.

El comportamiento de la mezcla ternaria bioetanol-agua-líquido iónico fue analizado por medio de los coeficientes de actividad y la volatilidad relativa del alcohol (93.45%) en un equilibrio vapor-líquido a una temperatura de 80°C y presión atmosférica de Bucaramanga (90.66 KPa). Se desarrollaron experimentos variando la fracción de masa de cada uno de los extractores para determinar la mejor relación de mezcla con el fin de obtener bioetanol libre de agua.

Luego de un ciclo de destilación, el [emim][Cl] resultó ser el extractor con la mayor eficiencia para romper el azeótropo. Con base en este resultado se desarrollaron experimentos con fracciones de masa de 0.55 y 0.35 con el líquido iónico [emim][Cl] donde luego de 3 y 4 ciclos de destilación extractiva se obtuvo bioetanol con una pureza de 99.20% y 97.81% respectivamente. La limpieza y reutilización de los líquidos iónicos empleados fue evaluada entre diez y trece ciclos de extracción, notando que su eficiencia no disminuyó más de 15% con respecto al primer ciclo.

Considerando los aspectos mencionados anteriormente, los líquidos iónicos se presentan como una alternativa amigable con el ambiente para ser empleados como agentes extractores en procesos industriales, específicamente para la separación del azeótropo bioetanol-agua.

\*Trabajo de grado para optar el título de Química

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

## ABSTRACT

**TÍTULO: FUEL ALCOHOL DEHYDRATION USING A SUSTAINABLE CHEMICAL PROCESS THROUGH AN EXTRACTIVE MEDIA WITH IONIC LIQUIDS\*\***

**AUTHORS: JAVIER FELIPE PLATA LIÉVANO - OSCAR JULIAN CÁCERES TARAZONA\*\***

**KEYWORDS: Ionic liquids, Bioethanol, Extractive distillation, Liquid-Vapor/Steam equilibrium.**

### CONTENT:

Ionic liquids, ILs, present such chemical versatility and environmental advantages that make them a novel alternative in separation processes. In this work ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [emim][OAc], 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [emim][Cl], 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [bmim][BF<sub>4</sub>], 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [bmim][Cl] and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate [omim][BF<sub>4</sub>], were implemented as extracting agents for obtaining anhydrous bioethanol from sugar-cane.

The tertiary mixture behaviour (bioethanol-water-ionic liquid) was analyzed via activity coefficients and alcohol's relative volatility in a liquid-vapor equilibrium at 80°C at Bucaramanga's atmospheric pressure (around 90.66 KPa). Experiments were carried out varying the mass fraction for each extractor to find the best mixture ratio to obtain water-free bioethanol.

After one distillation cycle, [emim][Cl] turned out to be the extractor with the highest efficiency in breaking the azeotrope. According to this result, experiments were carried out using 0.55 and 0.35 mass fractions for the ionic liquid [emim][Cl] where after three and four extractive distillation cycles, bioethanol was obtained in 99.20% and 97,81% purity, respectively. Reutilization of the employed ionic liquids was evaluated after use between ten and thirteen times, noticing their efficiency did not decrease below 15% compared to the first time they were used.

According to the aspects mentioned above, ionic liquids are presented as a environmentally friendly choice to be used as extracting agents in industrial processes, specifically for separation of bioethanol-water azeotrope

\*Grad thesis to apply/opt/qualify for Chemistry title

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

## INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos (LIs) son una prometedora clase de sustancias sintéticas que en los últimos años ha despertado el interés de la comunidad científica; estas sustancias que se encuentran en fase líquida a bajas temperaturas a pesar de estar conformadas por iones, tienen la facultad de poder ser diseñadas para aplicaciones específicas; caracterizadas termodinámicamente por no poseer una presión de vapor medible, tener alta estabilidad térmica y servir como solventes para una amplia gama de productos orgánicos, inorgánicos y poliméricos [1]. Debido a sus propiedades, los LIs se han presentado como excelentes candidatos para varios procesos industriales como lubricantes, medios de reacción y solventes electrolíticos [2,38]. Recientemente, se ha dirigido su atención a su uso como *entrainers* en destilaciones extractivas [3,4].

La destilación es un proceso de separación que se basa en diferencia de volatilidades de sustancias. La destilación fraccionada es un proceso ineficiente para separar mezcla de componentes con volatilidades cercanas y prácticamente imposible para mezclas azeotrópicas como etanol-agua. La destilación extractiva es usada en estos casos, ésta se basa en la introducción de un líquido o sal (al que se llama *entrainer*) a la mezcla, causando un significativo cambio en la volatilidad relativa de la misma. Dicho *entrainer* debe poseer una alta selectividad y la capacidad de solubilizarse en los componentes a separar [5].

Los LIs en sus diferentes aplicaciones y el bioetanol anhidro como biocombustible o aditivo para las gasolinas comerciales a nivel mundial, clasifican dentro de la nueva generación de productos que han surgido con el concepto de “Química Verde” como respuesta al impacto que la industria ha causado sobre el medio ambiente debido a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) durante siglos, la nueva propuesta es el desarrollo de procesos químicos más limpios y con menor consumo de energía.

Actualmente, el biocombustible más importante es el etanol, producto 100% renovable obtenido a partir de cultivos bioenergéticos y biomasa. El etanol carburante es utilizado para oxigenar la gasolina, permitiendo una mejor oxidación de los hidrocarburos y reduciendo las emisiones de monóxido de carbono, compuestos aromáticos y compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera. Se considera que el uso de alcohol etílico como combustible no genera una emisión neta de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) sobre el ambiente debido a que el  $\text{CO}_2$  producido en los motores durante la combustión y durante el proceso de obtención del etanol, es nuevamente fijado por la biomasa mediante el proceso de fotosíntesis [6]. Está comprobado que la utilización de compuestos oxigenados en la gasolina reduce las emisiones de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos totales (THC) de los gases de escape de vehículos, al tiempo que eleva el octanaje del combustible lo cual permite reemplazar compuestos aromáticos y otras sustancias tóxicas de elevado octanaje [7].

Por lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se implementó el uso de destilaciones extractivas con los líquidos iónicos: Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][OAc], Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl], tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][ $\text{BF}_4$ ], cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][Cl] y tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio [omim][ $\text{BF}_4$ ] como técnica para la obtención de etanol anhidro a partir de bioetanol de caña de azúcar de 93.45%, se ha determinado que este proceso de deshidratación es una alternativa ambientalmente amigable y con alta eficiencia.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 Objetivo general**

Utilizar un proceso químico verde empleando líquidos iónicos en un proceso de destilación extractiva para obtener bioetanol anhidro, un biocombustible que favorece la reducción de emisiones al medio ambiente.

### **1.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar y caracterizar los reactivos empleados durante el desarrollo experimental: líquidos iónicos y bioetanol, utilizando diferentes técnicas analíticas.
- Determinar las cantidades de mezcla apropiadas de bioetanol-líquido iónico, para generar la ruptura del azeótropo etanol-agua.
- Identificar las variables termodinámicas del equilibrio vapor-liquido de la mezcla azeotrópica estudiada y la influencia de los líquidos iónicos sobre ésta.
- Deshidratar bioetanol de 93.45% de pureza a través de un proceso de separación utilizando diferentes líquidos iónicos y comparar sus eficiencias.

## **2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE**

### **2.1. Definición de azeótropo**

El término azeótropo es el adoptado para caracterizar una mezcla de dos o más componentes, donde las composiciones en fase líquida son iguales a la fase vapor a una presión y temperatura dada. Este fenómeno hace que la mezcla tenga una temperatura de ebullición diferente a las temperaturas de ebullición de los componentes puros. Las mezclas azeotrópicas requieren de un tratamiento especial para lograr separar completamente sus componentes,

las destilaciones extractivas y azeotrópicas hacen parte de éstos métodos de separación [34].

## **2.2. Líquidos iónicos: propiedades y usos como extractores**

El término de líquido iónico (LI), es designado para referirse a una clase de compuestos conformados únicamente por iones que poseen puntos de fusión a temperaturas relativamente bajas, esto es por debajo de 100°C. A diferencia de las sales inorgánicas, estos compuestos están conformados por un catión orgánico voluminoso de baja simetría y un contraión orgánico o inorgánico, presentando características bastante interesantes que los clasifica como una novedosa familia de sustancias que pueden ser empleados en diversos campos de la química [8].

Los líquidos iónicos han sido llamados “solventes diseñados”, porque las propiedades de éstos pueden ser modificadas de acuerdo a las necesidades de las respectivas aplicaciones. Variando el catión, el anión, o ambos pueden alterarse las propiedades como: punto de fusión, solubilidad, estabilidad térmica, densidad, viscosidad, y otras para satisfacer aplicaciones específicas. [9]. A continuación se presentan algunas de las propiedades destacables de los LIs:

### *-Solubilidad*

Debido a su naturaleza iónica y a su composición orgánica los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos e incluso materiales poliméricos. Para los cationes derivados del imidazol, la solubilidad de los LIs varía de acuerdo a la longitud de la cadena alquílica sustituyente, donde un incremento de dicha cadena eleva el carácter no polar de la sustancia. La solubilidad también se ve afectada por las propiedades que pueda tener el anión [1].

### *-Punto de fusión*

Tanto el catión como el anión afectan el punto de fusión de los LIs. Son muchos los factores que lo afectan; carga, tamaño, la distribución de la carga en los iones, la simetría de los iones, la posición de los enlaces de hidrógeno y

la interacción de los enlaces de Van der Waals. Un incremento en el tamaño del catión o del anión genera un incremento en el punto de fusión de los LIs. [10]

#### *-Estabilidad Térmica*

Los líquidos iónicos también poseen una alta estabilidad térmica que depende tanto del catión como del anión. La temperatura de descomposición térmica tiene un rango generalmente de 250 a 400°C. La temperatura de descomposición varía con el tipo de anión. Además, poseen un amplio rango de temperaturas en el que se encuentran como sustancias líquidas [11].

#### *-Presión de vapor*

Otro aspecto destacable de estos compuestos es su despreciable presión de vapor que los muestra como sustancias con poco impacto negativo al ambiente, como su volatilidad es tan pequeña, se les considera disolventes no volátiles. Esta característica en particular, hace que puedan ser empleados como agentes extractores en diversos procesos de separación [9].

### **2.3. Destilación extractiva.**

La destilación extractiva es una técnica de separación empleada principalmente sobre mezclas azeotrópicas que no permiten ser separadas por destilación convencional. La principal característica de éste proceso consiste en agregar un tercer componente a la mezcla denominado agente extractor, el cual debe cumplir con ciertas características como poseer presión de vapor despreciable, un punto de ebullición superior al de los componentes de la mezcla azeotrópica, solubilidad en los componentes del sistema y además no formar sistemas azeotrópicos con ellos. El agente extractor altera la volatilidad relativa y el coeficiente de actividad en fase líquida de los componentes, de tal forma que la mezcla puede ser eficientemente separada en los productos puros [12-14,32].

## 2.4. Equilibrio líquido-vapor.

En un sistema conformado por dos fases, líquido y vapor con un solo componente, el equilibrio termodinámico se produce cuando los potenciales químicos de la sustancia son iguales en ambas fases. Este fenómeno también se presenta cuando se trabaja con una mezcla homogénea, donde el equilibrio se produce igualmente cuando los potenciales químicos de cada una de las sustancias son iguales en ambas fases [15].

Cuando se trabajan mezclas en donde sus componentes poseen propiedades químicas y estructurales similares se pueden considerar como una disolución ideal (en fase líquida), y como un gas ideal (en fase vapor) [16,17]. Una característica de las disoluciones ideales es que a determinada temperatura, las sustancias del sistema ejercen una presión de vapor que es proporcional a su fracción molar en la fase líquida y a la presión de vapor del componente puro a dicha temperatura [17,33].

*-Ecuación de Raoult modificada.*

En la mayoría de los casos las disoluciones tienen un comportamiento no ideal, esto implica realizar un ajuste a la ley de Raoult donde se toma en consideración la desviación de la idealidad del sistema, esto es su coeficiente de actividad. Explícitamente, el coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal [17]. Realizando la introducción de este parámetro se obtiene la Ecuación de Raoult modificada [16]:

$$Y_i * P = X_i * \gamma_i * P_i^{sat} \quad (1)$$

Donde se relacionan las composiciones de fase líquida ( $X_i$ ) y fase vapor ( $Y_i$ ), con la presión del sistema  $P$  y la presión de saturación de la sustancia pura  $i$  a determinada temperatura  $P_i^{sat}$  [14].

## **2.5 Técnicas analíticas**

### **2.5.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier**

La espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), es una técnica analítica basada en la absorción de radiación infrarroja por parte de los diferentes grupos funcionales presentes en los compuestos, principalmente de compuestos orgánicos para obtener un patrón de señales características de éstos. 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. Ésta técnica analítica es una herramienta de identificación importante puesto que permite determinar grupos funcionales presentes en la estructura molecular del compuesto [18].

### **2.5.2 Espectroscopía 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 sometido a 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 espectroscopía RMN de protones ( $^1\text{H}$ ) y carbono - 13 ( $^{13}\text{C}$ ), son las más utilizadas [19].

### **2.5.3 Determinación de humedad: reacción Karl-Fischer**

La titulación coulométrica Karl Fischer es un método analítico para la determinación de agua. El principio básico de la determinación consiste en una reacción cuantitativa del yodo con agua en solución alcohólica en presencia de una base y ácido sulfúrico. Este método permite realizar análisis en tiempos

cortos, empleando porciones pequeñas de muestra y con alto grado de precisión y exactitud [37].

## **2.6 Estado del arte**

La implementación de solventes orgánicos en procesos industriales de extracción trae como consecuencia un problema grave para el medio ambiente; contaminación por emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) [1]. Actualmente, se estima que 20 millones de toneladas de compuestos orgánicos volátiles se descargan a la atmósfera cada año como resultado de las operaciones de transformación industrial. Estas emisiones han sido vinculadas con una serie de efectos negativos, como el cambio climático global, la mala calidad del aire urbano, y enfermedades humanas [9].

Tradicionalmente, en el caso particular del azeótropo etanol-agua su separación se realiza a través de una destilación usando benceno, pentano o dietil éter como solventes o mediante destilación extractiva empleando etilenglicol y otros polialcoholes; sin embargo, el uso de estos solventes es de difícil manejo por su alta toxicidad y producción de gases venenosos como el caso del etilenglicol, sustancia que además es considerada teratógena [20]. Todo esto constituye un dilema; ya que se considera que la utilización de etanol anhidro como aditivo de la gasolina ayuda a disminuir los niveles de contaminación por emisiones de CO<sub>2</sub>, pero la obtención de este alcohol deshidratado lleva consigo la generación de tóxicos y gases venenosos que afectan el ecosistema.

Debido a esto en la actualidad se emplean y se continúan estudiando diversas técnicas para deshidratar etanol, en la búsqueda de un proceso efectivo, limpio y económicamente rentable. Entre los procesos de mayor interés se encuentran: destilaciones extractivas con sales como cloruro de calcio y potasio [13,20,21], con solventes orgánicos y sal [13,19], adsorción con tamices moleculares [13,20,22], pervaporación [13,21, 22] y técnicas híbridas [13,22] entre otras.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Visión general del desarrollo experimental

En el presente trabajo se deshidrató bioetanol (93.45%) proveniente de la fermentación de la caña de azúcar a través de un proceso extractivo con líquidos iónicos (LIs). Se estudiaron el [emim][Cl], el [bmim][BF<sub>4</sub>] y el [omim][BF<sub>4</sub>] adquiridos comercialmente y se sintetizaron en el laboratorio los líquidos iónicos [emim][OAc] y [bmim][Cl] a partir de [emim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>], respectivamente mediante el proceso de intercambio aniónico utilizando una resina fuertemente básica con una matriz de copolímero estireno-divinilbenceno. El proceso de deshidratación a nivel experimental se llevó a cabo en un ebulómetro construido en cuarzo y en un destilador extractivo de dedo frío.

#### 3.2 Líquidos iónicos

Se adquirieron comercialmente los líquidos iónicos Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl] marca Merck<sup>®</sup>, el Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][BF<sub>4</sub>] y Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio [omim][BF<sub>4</sub>], marca Sigma-Aldrich, los cuales fueron empleados sin tratamiento previo a la extracción.

##### 3.2.1 Síntesis de [emim][OAc] y [bmim][Cl] por intercambio aniónico: configuración y operación

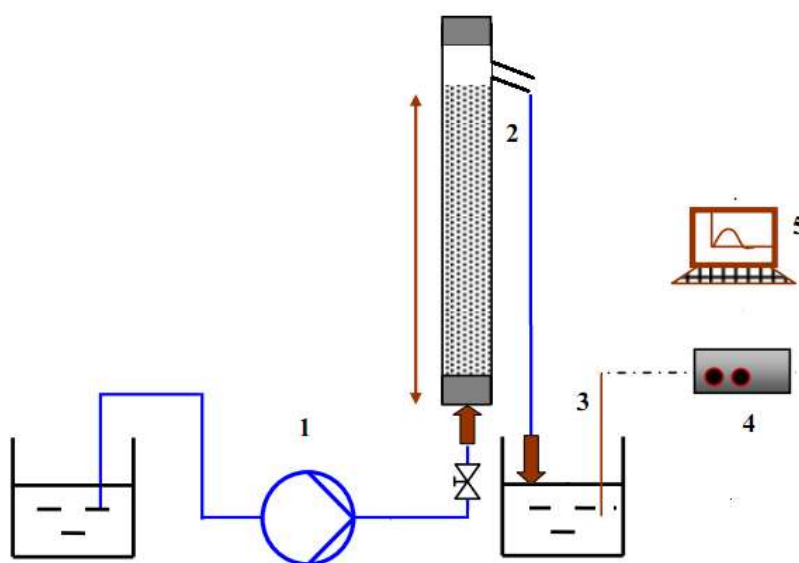
El objetivo de esta síntesis era intercambiar los aniones cloruro por acetato y los iones tetrafluoroborato por cloruro, para ello se utilizó una reacción de intercambio aniónico que se llevó a cabo en una columna de vidrio de 14.70 cm de altura, 1.40 cm de radio y 6.16 cm<sup>2</sup> de área de sección transversal, empacada con 96.85 g de resina de intercambio iónico Amberjet<sup>®</sup> 4200 fuertemente básica con una matriz de copolímero estireno-divinilbenceno marca Merck.

La preparación de la columna se realizó en tres etapas: 1) Hidratación: 24h en agua destilada-desionizada para su máxima adsorción. 2) Activación: el lecho de la resina, originalmente cargado con iones  $\text{Cl}^-$ , fue activado pasando a través de la columna una solución de  $\text{NaOH}$  0.5% con un flujo de 1mL/min, durante 3 horas. 3) Lavado, una vez cargada completamente la resina con iones  $\text{OH}^-$ , se lavó con agua destilada-desionizada [23].

Posterior a la fase de preparación, viene la etapa de síntesis. En el caso del  $[\text{emim}][\text{OAc}]$ , se eluyó  $\text{KOAc}$  0,5 M a través de la columna impulsando la solución con una bomba peristáltica Masterflex L/S, en flujo ascendente para cargar la resina con los iones de interés. Luego de la carga, se eluyó  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  0,5 M de forma continua a través de la columna a razón de 1mL/min, iniciando el intercambio en la resina cargada con el ion de interés para obtener el  $[\text{emim}][\text{OAc}]$ .

En la síntesis de  $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ , la columna se cargó con una solución de  $\text{KCl}$  0,5 M. Seguido a esto, se eluyó  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  a razón de 1 mL/min dando lugar al intercambio aniónico para generar  $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ . Todas las corridas se realizaron en modo de flujo ascendente, a temperatura ambiente. La configuración del equipo se muestra en la Figura 1.

**Figura 1.** Montaje experimental. Columna de Intercambio iónico.



Fuente: Los autores.

Para monitorear la síntesis en la columna de intercambio iónico, se midió la conductividad, la cual sirvió además para caracterizar el punto inicial y final de la reacción. 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 sistema de medición en línea, cada 2 minutos se tomó una muestra de aprox. 50µL del producto de la columna, se diluyó en 25 mL de agua destilada-desionizada y se midió su conductividad. Para cualquier ion específico, en cualquier concentración particular, el electrodo del conductivímetro mide una señal de tensión específica que es convertida a un valor de conductividad. Se midieron valores de conductividad para los 25 mL de agua destilada-desionizada tomada como blanco y para la solución con los 50µL de muestra a los tiempos ya especificados, para determinar el punto inicial y final de la síntesis.

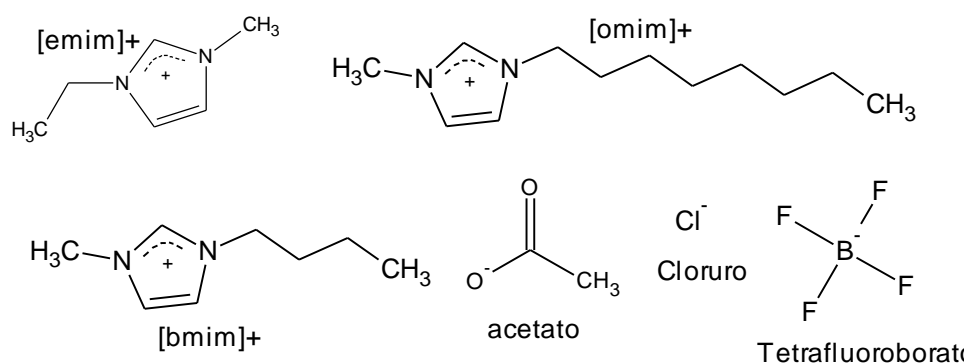
### **3.3 Caracterización de líquidos iónicos**

#### **3.3.1 Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier**

La espectroscopía infrarroja muestra los primeros datos para elucidar la estructura molecular de un compuesto ya que proporciona información sobre las unidades estructurales básicas y los grupos funcionales, aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, permite una amplia utilización de la espectroscopía IR en la determinación estructural.

Dado esto, por medio del análisis de espectros IR se puede obtener información acerca de los enlaces de los LIs basados en cationes imidazolio disustituidos con radicales alquílicos, como son el [emim]<sup>+</sup>, [bmim]<sup>+</sup> y [omim]<sup>+</sup>, así como las bandas características del anión acetato (CH<sub>3</sub>, C=O y C-O), lo cual permite establecer si se obtuvo el intercambio del anión cloruro por el anión acetato, por ejemplo. Las estructuras anteriormente nombradas se muestran en la Figura 2.

**Figura 2.** Estructuras moleculares de los iones que conforman los líquidos iónicos



Fuente: Los autores.

Se obtuvieron espectros infrarrojos para todos los LI utilizados, tanto los adquiridos comercialmente, [emim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>] y [omim][BF<sub>4</sub>], como para los LIs sintetizados [emim][OAc] y [bmim][Cl], con un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27 empleando una celda para muestra líquida.

### 3.3.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

El análisis de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN permite identificar el tipo de protones presentes en las moléculas y la interacción entre estos, lo cual ayuda a identificar la estructura molecular de diferentes compuestos. El efecto generado por los diferentes núcleos magnéticos en una misma molécula genera características específicas de corrimiento en los compuestos lo cual contribuye con su identificación, en este caso la interacción de diferentes aniones para con un mismo catión y viceversa, [emim][Cl] y [emim][OAc], [bmim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>] y [omim][BF<sub>4</sub>]. Esta técnica se empleó para caracterizar los líquidos iónicos sintetizados en el laboratorio y para verificar que luego de ser usados en las destilaciones extractivas, éstos conservan su estructura molecular sin descomponerse.

Los LIs adquiridos comercialmente y los sintetizados en el laboratorio se disolvieron en agua deuterada, debido a su carácter hidrófobo el [omim][BF<sub>4</sub>] fue disuelto en cloroformo deuterado. Los análisis se realizaron empleando un

espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 MHz Ultrashield, para obtener los respectivos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN.

### **3.3.3 Determinación del contenido de cloruros para [bmim][Cl]**

Para determinar la cantidad de cloruro luego del intercambio aniónico, se llevó a cabo la determinación por medio del método Morh utilizando una solución de  $\text{AgNO}_3$  con una concentración conocida [24].

## **3.4 Destilación extractiva de etanol**

### **3.4.1 Parámetros de extracción y factores experimentales**

Dada la naturaleza del procedimiento, teniendo definidos los objetivos a alcanzar y conociendo los antecedentes de las técnicas de deshidratación de etanol tradicionales, se tomaron como parámetros de extracción en el proceso planteado: la naturaleza del LI y la fracción de masa de la mezcla estudiada, tomando como factor de respuesta experimental el contenido de agua del bioetanol.

### **3.4.2 Diseño experimental**

El proceso de extracción del agua del bioetanol se llevó a cabo en dos etapas: la primera parte consistió en el desarrollo experimental para determinar la relación de mezcla bioetanol/LI con el [emim][Cl], el [emim][OAc], el [bmim][BF<sub>4</sub>], el [bmim][Cl] y el [omim][BF<sub>4</sub>] para determinar cual de ellos es el más eficiente, la segunda parte consistió en determinar el número de ciclos requeridos para obtener etanol anhidro.

Para esto, se utilizó un método tradicional de experimentación, el cual consistió en variar-un-factor-cada-vez (VUFCV), a partir de las condiciones iniciales, se realizaron experimentos en los cuales algunos factores se mantenían constantes excepto el que se estaba estudiando. El mismo procedimiento se repitió para los otros factores. La razón es que si se variaban dos o más

factores entre dos experimentos consecutivos, no sería posible conocer si el cambio en la respuesta se dio debido al cambio de un factor, al de otro, o al de todos a la vez [25].

Por esto, a fin de encontrar las condiciones de mayor eficiencia y teniendo seis (6) fracciones de masa diferente y cinco (5) LIs, se tomaron todos los LIs de forma independiente, y a cada uno se le variaron todas las fracciones masa de estudio, haciendo cada una de estas por triplicado como se muestra en la Tabla 1. De igual forma el proceso de ciclos basado en la obtención de las mejores condiciones de LI y relación de mezcla  $W$ , se realizó por triplicado, para esto, se utilizó un ebulómetro y un destilador con refrigerante de dedo como sistemas de extracción (ver Figuras 3 y 4).

**Tabla 1.** Líquidos iónicos y fracciones de masa empleadas en el proceso.

Líquido iónico	Fracción de masa de LI ( $W$ )					
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
[emim][Cl]	3	3	3	3	3	3
[emim][OAc]	3	3	3	3	3	3
[bmim][Cl]	3	3	3	3	3	3
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	3	3	3	3	3	3
[omim][BF <sub>4</sub> ]	3	3	3	3	3	3

3: Análisis hecho por triplicado.

Fuente: Los autores

Una vez terminada la primera parte se estableció que el LI de mayor eficiencia fue el [emim][Cl], éste se evaluó frente a las  $W$  de 0.35 y 0.55. Realizando hasta 4 ciclos consecutivos con 0.35, obteniendo un valor de humedad específico e invariable y hasta 3 ciclos consecutivos con 0.55. Para cada caso el procedimiento se hizo por triplicado.

### 3.4.2.1 Temperatura

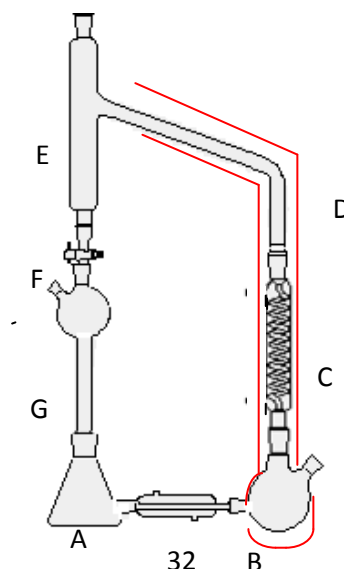
Teniendo en cuenta el consumo energético del proceso y la temperatura de ebullición del azeótropo etanol-agua se trabajó a una temperatura constante de

80 ± 2 °C, la cual fue controlada con una cinta de calentamiento conectada a un reóstato.

### 3.4.2.2 Ebulómetro

Basado en trabajos previos [4,16,35] se construyó un ebulómetro de cuarzo para la realización del trabajo experimental; En este sistema esquematizado en la Figura 3 se utilizan LIs como agentes extractores para separación de compuestos. Básicamente, el método consiste en la generación de un vapor (D) a partir de una mezcla líquida en ebullición (C) que luego se condensa y se recoge como líquido en un depósito (F) para posteriormente, retornar a la cámara de mezcla (A). El sistema se mantiene en operación hasta que, además de la constancia de las variables intensivas de presión y temperatura, el goteo de producto condensado se da en intervalos de tiempo constantes, lo cual indica el equilibrio del sistema [26]; en ese momento el sistema se cierra y se espera la acumulación de producto condensado el cual se extrae para su análisis. La ebullición de la mezcla líquida se lleva a cabo en la cámara de ebullición, la cual está recubierta por una cinta de calentamiento que eleva la temperatura de forma homogénea hasta el brazo de equilibrio, Figura 3.

**Figura 3.** Ebulómetro de equilibrio vapor-líquido. (A) Matraz de mezcla, (B) Condensador, (C-D) Cámara de ebullición-equilibrio, (E) Cámara de condensado, (F) Llave de cierre del sistema, (G) Sistema de inyección y acople.

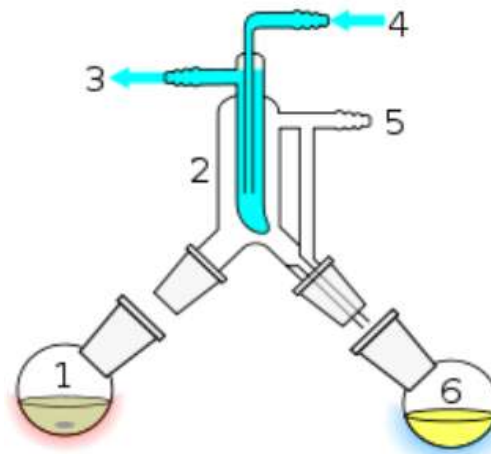


Fuente: ZHANG, Lianzhong. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Propanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate [16], con modificaciones realizadas por los autores.

### 3.4.2.3 Destilador extractivo de dedo frío

Con el fin de encontrar un sistema de extracción menos complejo, más accesible a nivel económico y técnico, con un control de presión puesto que ésta no era una variable a manejar y teniendo como antecedente el uso de destiladores de este tipo con LIs, se utilizó un destilador de dedo frío.

**Figura 4.** Destilador de dedo frío.



Fuente: RICHFIELD, David. Short path distillation apparatus [27]

El sistema está conformado por dos matraces interconectados con un dedo frío que actúa como condensador, provisto de una salida (3) y entrada de agua (4), y un brazo liberador de presión, la mezcla a las diferentes fracciones de masa se coloca en (1), los vapores calientes que ascienden hasta el dedo (2) cuya temperatura se encuentra alrededor de 10°C, donde se condensan y son desviados hacia (6) para su recolección y posterior análisis, Figura 4. El destilador de dedo frío empleado para realizar las destilaciones extractivas fue operado a una temperatura de 80°C y presión atmosférica de Bucaramanga, 90.66 KPa.

### 3.4.3 Determinación de humedad: Karl Fischer.

La determinación de humedad de los componentes de la mezcla ternaria antes y después de la destilación extractiva se monitoreó con un titulador coulométrico Karl Fischer 831 KF coulometer de Metrohm equipado con un electrodo generador con diafragma y su respectivo electrodo indicador. Esta determinación se realizó por triplicado para cada una de las muestras analizadas y de esta manera disponer de diferentes valores para verificar la precisión de las medidas tomadas.

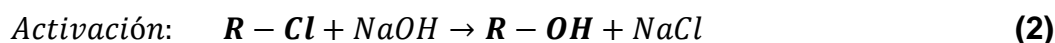
## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

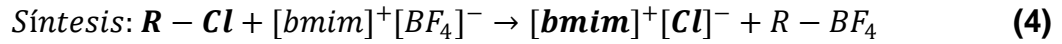
### 4.1 Aspectos generales del análisis de resultados

De acuerdo a lo planteado en el desarrollo experimental, el proceso de análisis inició con la caracterización de los LIs [bmim][Cl] y [emim][OAc] sintetizados por intercambio iónico, una vez se aseguró la obtención del producto deseado, vino la etapa de evaluación en el proceso de destilación extractiva. Dicha etapa involucró tanto los productos de síntesis así como el [emim][Cl], [bmim][BF<sub>4</sub>] y [omim][BF<sub>4</sub>], LIs adquiridos comercialmente y utilizados sin tratamiento previo. Durante la extracción de humedad del bioetanol se evaluó el comportamiento del bioetanol, producto de interés, así como el de los LIs antes y después del proceso de extracción. Este análisis solo se realizó para el destilador de dedo frío debido a que el desarrollo experimental con el ebulómetro presentó conflictos en la manipulación y operación del mismo.

### 4.2 Síntesis y caracterización de [bmim][Cl] y [emim][OAc]

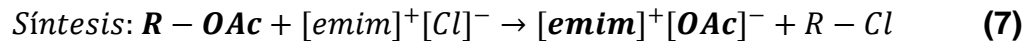
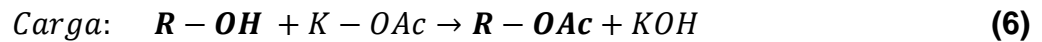
Conforme a las etapas mostradas en el desarrollo experimental, el [bmim][Cl] fue sintetizado a partir de [bmim][BF<sub>4</sub>] mediante las siguientes reacciones en la columna de intercambio iónico:





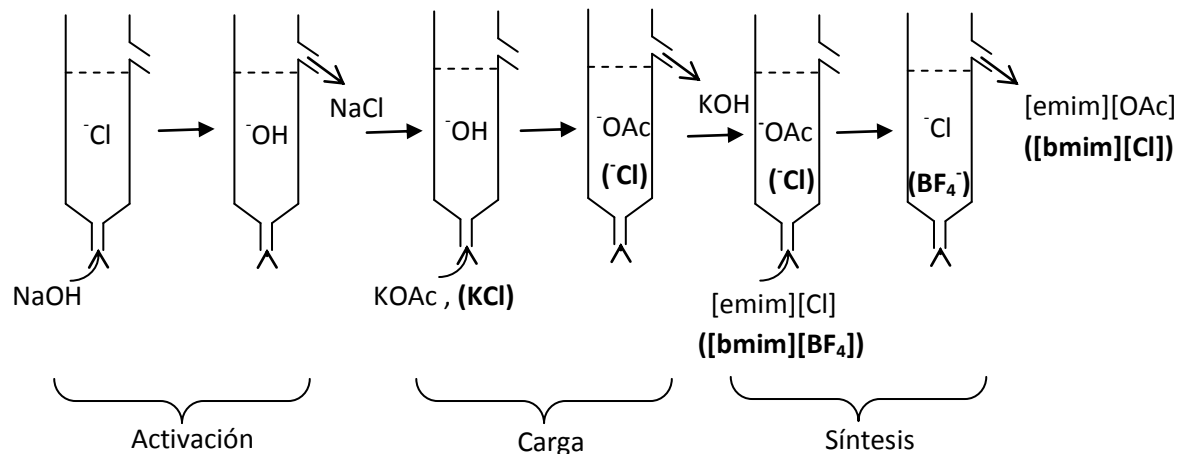
Donde R representa el grupo funcional activo de la resina. La solución de [bmim][BF<sub>4</sub>] se bombeó a contracorriente a través de la columna en la cual ocurre el intercambio del anión [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> con el anión [Cl]<sup>-</sup> para obtener el [bmim][Cl].

Para la síntesis del [emim][OAc], la etapa de activación es la misma, las etapas de carga y síntesis se relacionan enseguida:



La Figura 5, representa de manera general las tres etapas de operación de la columna para la producción del LI de interés.

**Figura 5.** Operación de la columna de intercambio iónico para la producción de LIs.



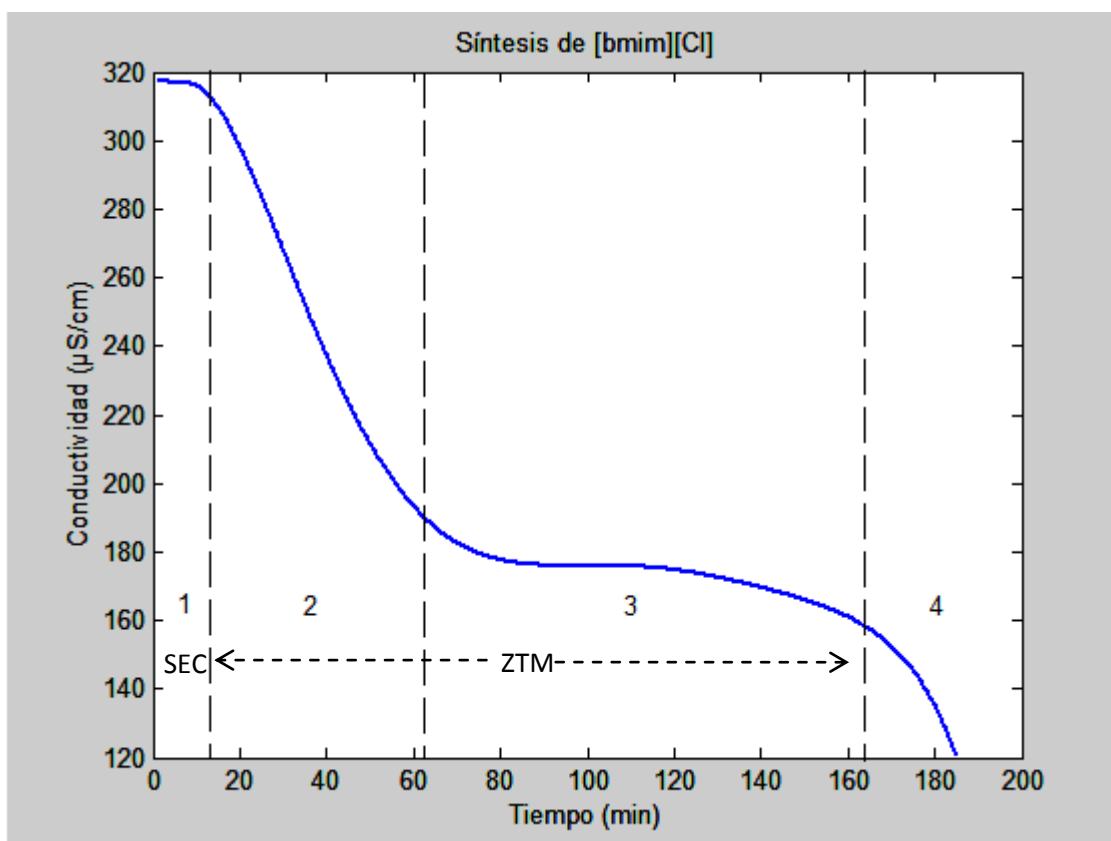
Fuente: Los autores.

El desarrollo de la reacción en el tiempo, fue monitoreado midiendo la conductividad con el fin de observar el inicio y fin de la síntesis.

#### 4.2.1 Monitoreo de la conductividad en la síntesis de [bmim][Cl]

La Figura 6 representa el cambio de la conductividad de la solución eluida de la columna a través del tiempo durante el desarrollo operativo de la síntesis por intercambio aniónico del [bmim][Cl].

**Figura 6.** Relación de conductividad con respecto al tiempo durante la síntesis del [bmim][Cl].



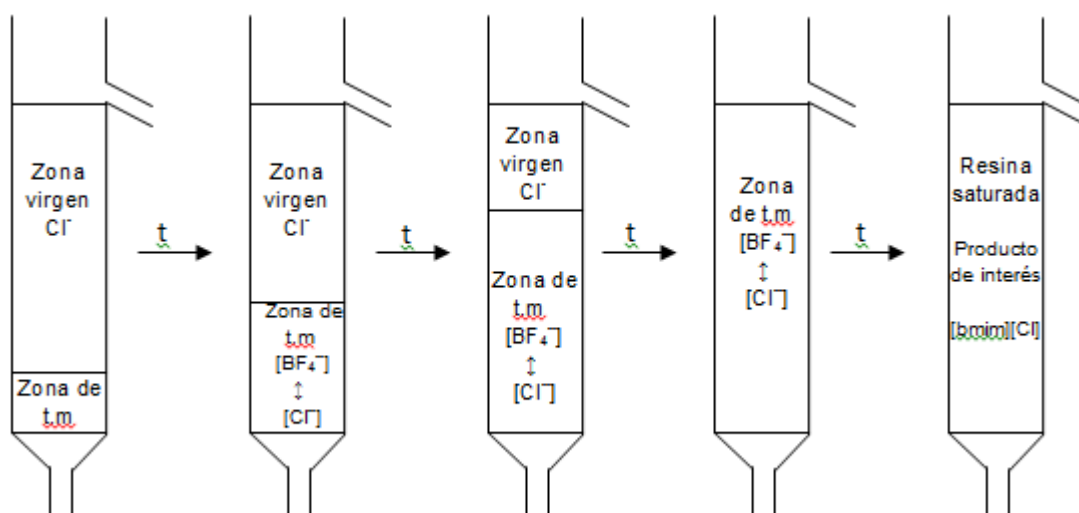
Fuente: Los autores, MATLAB®

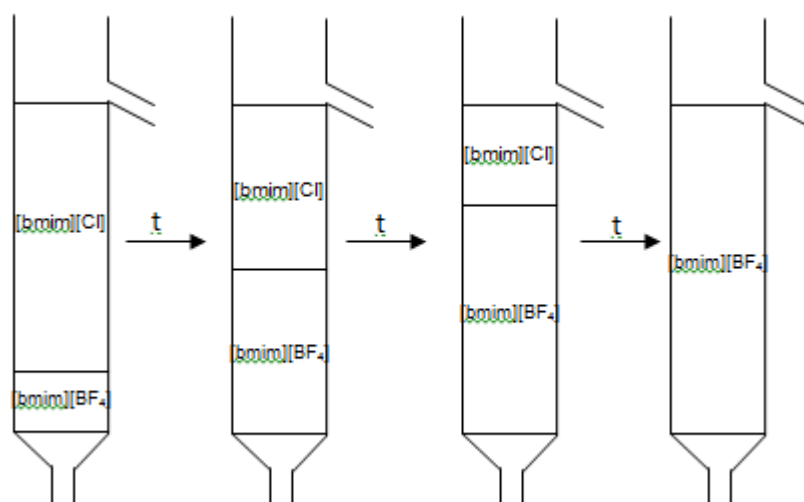
La medición de la conductividad como parámetro de caracterización, permitió determinar en qué punto empezó y terminó la síntesis del producto de interés, en este caso [bmim][Cl], la curva mostrada en la Figura 6 se divide en 4 etapas. La primera es la sección de equilibrio de la columna (SEC), donde se observa una constante por debajo de 320  $\mu\text{S/cm}$  correspondiente a la conductividad de los iones  $[\text{K}]^+$  y  $[\text{Cl}]^-$  intercambiados en la columna durante la etapa de carga, éstos son eluidos por empuje como solución y se encuentra en la zona virgen como se muestra en la Figura 7.

Las etapas 2 y 3 son conocidas como las zonas de transferencia de masa (ZTM), en la etapa 2 se observa un descenso en la conductividad, indicando la elución de las últimas trazas de solución de KCl y las primeras trazas de [bmim][Cl], en esta etapa hay una baja síntesis del producto de interés a causa de la elución simultánea de cloruro de potasio y [bmim][Cl].

La producción de [bmim][Cl] se da lugar en la etapa 3 donde no ocurre una fluctuación notable en la conductividad manteniéndose estable alrededor de 180  $\mu\text{S}/\text{cm}$  debido a que todo el intercambio ya se ha realizado y la columna se encuentra saturada. En la última etapa de síntesis, se presenta un descenso en la conductividad indicando la disminución de producción del [bmim][Cl], en este punto la resina no tiene suficientes iones  $[\text{Cl}^-]$  para intercambiarlos con los  $[\text{BF}_4^-]$ , por lo tanto la solución de [bmim][BF<sub>4</sub>] de alimentación es la misma de salida, la representación de éste proceso se muestra en la Figura 7.

**Figura 7.** Producción de [bmim][Cl].



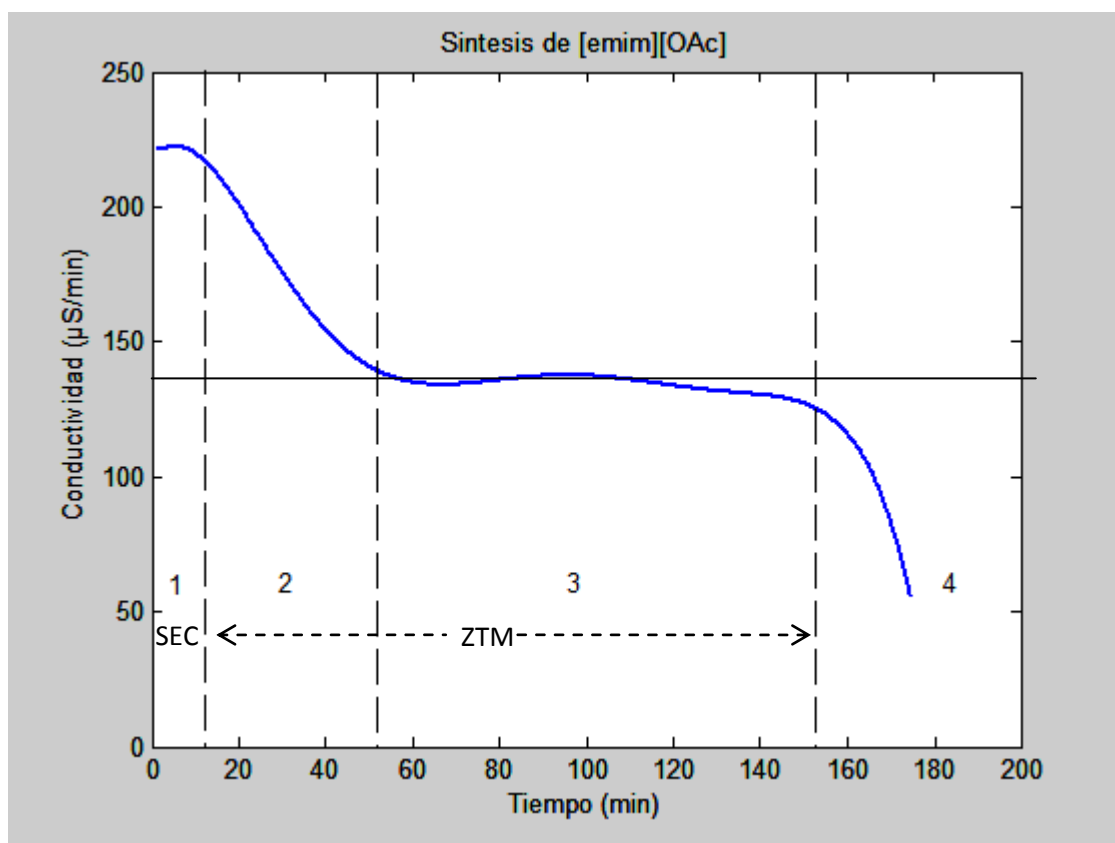


Fuente: Los autores.

#### 4.2.2 Monitoreo de la conductividad en la síntesis de $[\text{emim}][\text{OAc}]$

La Figura 8 muestra la relación conductividad-tiempo para la síntesis de  $[\text{emim}][\text{OAc}]$  por intercambio aniónico. De forma similar al comportamiento de la conductividad para el  $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ , la mayor producción de  $[\text{emim}][\text{OAc}]$  se da en la etapa 3 luego de haber eluido durante 50 minutos una solución 0.5 M de  $[\text{emim}][\text{Cl}]$ . En esta etapa no ocurre una fluctuación notable en la conductividad, manteniéndose en valores cercanos a  $135 \mu\text{S}/\text{cm}$ . En la última etapa de síntesis, tras haber transcurrido 155 minutos, se presenta una variación considerable en la conductividad, indicando la finalización de la síntesis debido a que no hay suficientes iones  $[\text{OAc}]^-$  para intercambiarse con iones  $[\text{Cl}]^-$ . En este caso, la zona virgen esta compuesta por iones  $[\text{OAc}]^-$  y la transferencia se da entre los iones  $[\text{OAc}]^-$  y  $[\text{Cl}]^-$ .

**Figura 8.** Monitoreo de la conductividad con respecto al tiempo durante la síntesis del [emim][OAc].



Fuente: Los autores, MATLAB®

#### 4.2.3 Determinación de Cloruros

Basados en el método Morh [24] se determinó el contenido de cloruros presentes en el producto de síntesis de [bmim][Cl]. Luego de haber eluido de la columna, este producto fue llevado a sequedad hasta obtener una humedad cercana al 0.7%. Seguido a esto se preparó una solución acuosa del producto sintetizado con una concentración de 377 mg producto /L. Para la determinación se necesitaron 4.2 mL de una solución titulante de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) de concentración 0.0133 N. Se tituló una alícuota de 25 mL de la solución de concentración conocida preparada anteriormente.

$$meq/L \text{ de Cl} = \frac{(V - V_B) \times N \times 1000}{ml \text{ de muestra}} = 1.995 \quad (8)$$

Donde, V=volumen de AgNO<sub>3</sub> consumido en la titulación de la alícuota.

V<sub>B</sub>=volumen de AgNO<sub>3</sub> consumido por el blanco (0.45 mL).

Estos miliequivalentes de Cl<sup>-</sup> corresponden a 70.7 mg de Cl<sup>-</sup>/L.

$$70.7 \text{ mg de } \frac{\text{Cl}}{\text{L}} \times \left( \frac{174.67 \text{ mg [bmim][Cl]}/\text{L}}{35.45 \text{ mg de Cl}/\text{L}} \right) = 348.31 \text{ mg de } \frac{\text{[bmim][Cl]}}{\text{L}} \quad (9)$$

Indicando que alrededor del 92% del peso de la muestra corresponde al producto esperado [bmim][Cl].

#### **4.2.4 Caracterización con espectroscopía de RMN y FT-IR para los productos de síntesis**

##### **4.2.4.1 Análisis FT-IR para el [emim][Cl] y [emim][OAc]**

Como se indicó anteriormente, la síntesis del [emim][OAc] se llevó a cabo, tomando como reactivo de partida el [emim][Cl] y utilizando una columna de intercambio iónico. La caracterización espectroscópica por FT-IR se basa en la aparición de las bandas provenientes de las frecuencias de vibración asociadas a los enlaces del anión acetato y del catión imidazolio en el [emim][OAc], en cuanto a las bandas del [emim][Cl], solo es posible identificar las asociadas a los enlaces del catión, debido a que el cloro se encuentra en estado ionizado y no forma ningún enlace.

Se comparó el espectro de FT-IR del [emim][Cl] con el obtenido para el [emim][OAc] sintetizado. En la Tabla 2 se encuentran las señales que coinciden para ambos compuestos, así como las señales propias que presenta el LI sintetizado. Las señales experimentales coinciden con las reportadas en la literatura [27,29] para estos dos compuestos. El espectro del [emim][OAc] sintetizado y el de su precursor son presentados como Anexos N°1 y N°2, respectivamente.

**Tabla 2.** Asignación de señales para el [emim][Cl] y [emim][OAc].

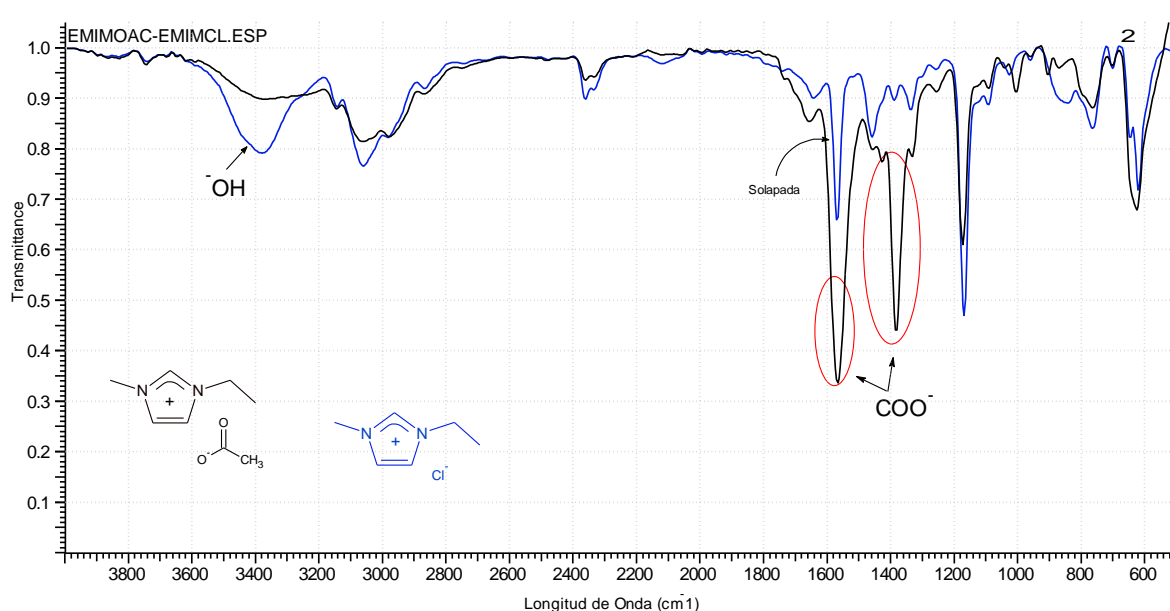
FT-IR						
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )						
LI		Literatura [27,29]	[emim][Cl] Experimental	[emim][OAc] Experimental	Asignación	
[emim][OAc]	[emim][Cl]	3362	3379	3368	$V_{SS}$ HOH	
		3160	3143	3143	$V_{SS}$ HC(2)	
		3080	3058	3062	$V_{SS}$ HC(4), HC(5)	
		2975	2981	2977	$V_{SS}$ H <sub>3</sub> C(6)	
		2870	2866	2869	$V_{SS}$ HC(4)-C(5)H	
		1651	1643	1655	$V_{SS}$ C=C, C=N	
		1562	1570	Solapado	$V_{SS}$ menor HC(4)-C(5)H	
		1455	1458	1458	$V_{AS}$ H <sub>3</sub> C(6)	
		759	763	763	$V_{AS}$ menor HC(4)-C(5)H	
		1172	1169	1173	$V_{SS}$ menor HC(2)	
			1569	...	1566	$V_{SS}$ COO del acetato
			1427	...	1427	$V_{AS}$ H <sub>3</sub> C del acetato
			1400	...	1384	$V_{AS}$ COO del acetato
			1331	...	1331	$V_{SS}$ H <sub>3</sub> C del acetato
			1023	...	1042	Balanceo del C-O del acetato
			907	...	906	Alargamiento C-C del acetato
			647	...	624	Deformación COO

\* $V_{SS}$ : Modo de estiramiento simétricos. \*\* $V_{AS}$ : Modo de estiramiento antisimétricos.

Fuente: Los autores.

Al comparar los dos espectros mostrados en la Figura 9, se observa la aparición de dos bandas a 1566 y 1384  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del COO<sup>-</sup> del grupo funcional acetato. Además en el espectro del [emim][Cl] mostrado en color azul, se ve la aparición de una banda de <sup>-</sup>OH bastante pronunciada a 3379  $\text{cm}^{-1}$  proveniente del agua, esto se debe al carácter higroscópico que presentan estos compuestos.

**Figura 9.** Comparación de espectros FT-IR del [emim][Cl] y [emim][OAc].



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager<sup>1</sup>

También se muestra que en el espectro del [emim][OAc] señalado en color negro, se observa el solapamiento de la banda correspondiente a la vibración en el plano C-H del aromático, debido a la aparición de la banda en 1566 cm<sup>-1</sup> del acetato.

#### 4.2.4.2 Análisis FT-IR para el [bmim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][Cl]

La producción del [bmim][Cl] a partir de [bmim][BF<sub>4</sub>] se llevó a cabo utilizando la misma metodología empleada para la síntesis de [emim][OAc], en este caso el análisis espectroscópico por FT-IR se basó en la desaparición de la banda generada por las frecuencias de los movimientos vibracionales del B-F que evidentemente no debían estar presentes en el producto de síntesis, el [bmim][Cl]. Además se observó la aparición de una banda -OH correspondiente al agua haciendo notar el carácter higroscópico del LI sintetizado.

<sup>1</sup> En adelante, todos los espectros FT-IR presentados son de elaboración propia de los autores de este libro, utilizando el software de ACD Labs SpecManager, importando datos del programa OPUS con el que trabaja el espectrofotómetro utilizado.

La Tabla 3 muestra las señales de FT-IR obtenidas para el [bmim][Cl] y el [bmim][BF<sub>4</sub>], en ésta se observa la coincidencia de las señales provenientes del catión, estructura común para ambos compuesto, así como la ausencia de la banda en 1037 cm<sup>-1</sup> en el [bmim][Cl].

**Tabla 3.** Asignación de señales para [bmim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>]

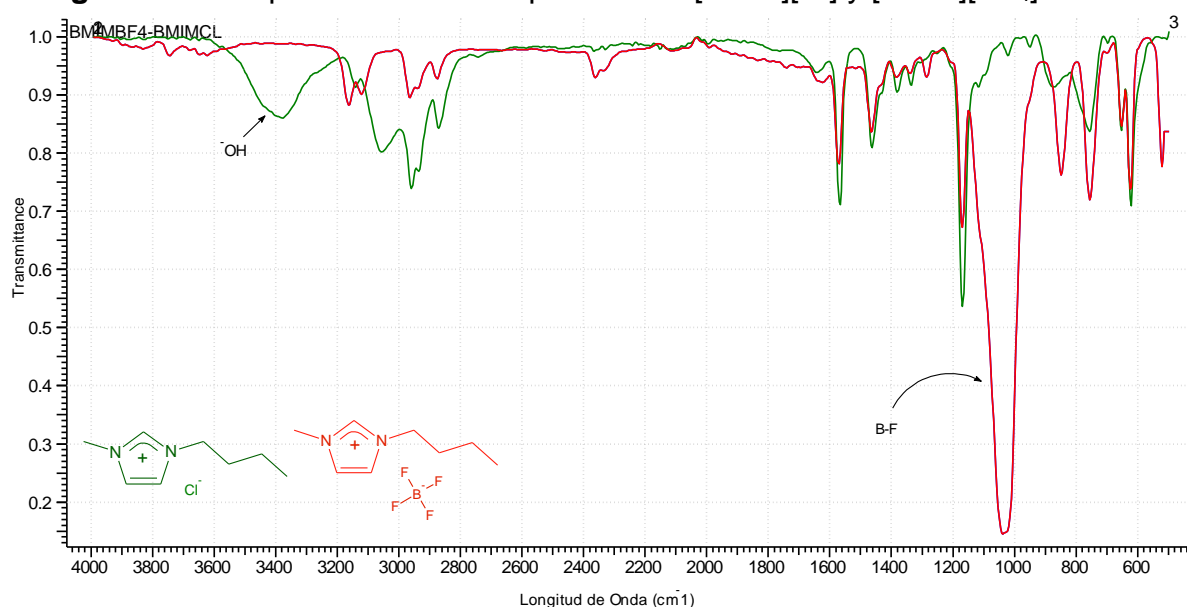
FT-IR					
		$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )			Asignación
LI		Literatura [31]	[bmim][Cl] Experimental	[bmim][BF <sub>4</sub> ] Experimental	
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][Cl]	3362	3379	...	*V <sub>SS</sub> HOH
		3163	3139	3163	V <sub>SS</sub> HC(4)-C(5)H
		3126	Solapada	3120	**V <sub>AS</sub> HC(4)-C(5)H
		2966	2958	2962	V <sub>AS</sub> H <sub>2</sub> C(9)
		2938	2935	2939	***V <sub>FR</sub> H <sub>3</sub> C(10)
		2870	2869	2873	V <sub>SS</sub> H <sub>2</sub> C(9)-H <sub>3</sub> C(10)
		1562	1566	1569	V <sub>SS</sub> menor HC(4)-C(5)H
		1455	1461	1465	V <sub>AS</sub> H <sub>3</sub> C(6)
		1379	1380	1384	V <sub>SS</sub> H <sub>3</sub> C(6)
		759	756	756	V <sub>AS</sub> menor HC(4)-C(5)H
		621	621	624	V <sub>SS</sub> menor HC(2)
	1037	...	1037	V <sub>SS</sub> B-F	

\*V<sub>SS</sub>: Modo de estiramiento simétricos. \*\*V<sub>AS</sub>: Modo de estiramiento antisimétricos \*\*\*V<sub>FR</sub>: Resonancia de Fermi.

Fuente: Los autores.

La Figura 10 corresponde a la superposición de los espectros del [bmim][BF<sub>4</sub>] en color rojo y del [bmim][Cl] en color verde. En el espectro de [bmim][Cl] se observa la desaparición de la banda a 1037 cm<sup>-1</sup> perteneciente a las vibraciones del enlace B-F, apreciando la ausencia de este anión. Sin embargo el [Cl]<sup>-</sup> que se intercambi6 por el [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> se encuentra ionizado y no puede verse reflejado en este espectro, por lo cual los resultados parciales del análisis espectrosc6pico para este compuesto se compararon con la determinaci6n de cloruros realizada anteriormente para ratificar que el producto de sntesis era el esperado.

**Figura 10.** Comparación de los espectros del [bmim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>]



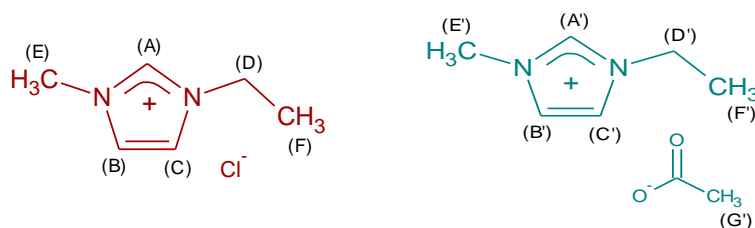
Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

El espectro del [bmim][Cl] y del [bmim][BF<sub>4</sub>] son presentados como los anexos N°3 y N°4 respectivamente.

#### 4.2.4.3 Análisis RMN para el [emim][OAc] y [bmim][Cl]

Luego de haber realizado el análisis de los espectros FT-IR, los líquidos iónicos obtenidos se caracterizaron con la técnica de RMN, donde se tomaron espectros de <sup>1</sup>H-RMN para los LIs sintetizados. Para el [emim][OAc], se asignaron las señales del espectro a cada grupo de protones presentes en la estructura molecular. Además de esta asignación se compararon los espectros del producto de partida y del compuesto sintetizado para determinar los cambios estructurales que habían tenido lugar a causa de la reacción de intercambio aniónico. La Tabla 4 muestra las señales de los espectros <sup>1</sup>H-RMN del [emim][OAc] y del [emim][Cl] con su respectiva asignación, donde se debe destacar la aparición de una nueva señal en el espectro del [emim][OAc] correspondiente a los protones del anión acetato.

**Tabla 4.** Asignación de señales de  $^1\text{H}$ -RMN de  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  y  $[\text{emim}][\text{OAc}]$



$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, H <sub>2</sub> O+D <sub>2</sub> O)		
$\delta(\text{ppm})$		Asignación
$[\text{emim}][\text{Cl}]$	$[\text{emim}][\text{OAc}]$	
8.99 (s, 1H)	8.59 (s, 1H)	N- <u>CH</u> -N <b>A,A'</b>
7.71 (s, 1H)	7.35 (s, 1H)	N- <u>CH</u> -CH-N <b>B,B'</b>
7.62 (s, 1H)	7.28 (s, 1H)	N-CH- <u>CH</u> -N <b>C,C'</b>
4.790 (s)	4.790 (s)	H <sub>2</sub> O+D <sub>2</sub> O
4.34 (q, J=7.3 Hz, 2H)	4.08 (q, J=7.4 Hz, 2H)	N- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>D,D'</b>
4.01 (s, 3H)	3.74 (s, 3H)	<u>CH</u> <sub>3</sub> -N <b>E,E'</b>
1.55 (t, J=7.4 Hz, 3H)	1.35 (t, J=7.4 Hz, 3H)	N-CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>3</sub> <b>F,F'</b>
	1.74 (s, 3H)	COO- <u>CH</u> <sub>3</sub> <b>G'</b>

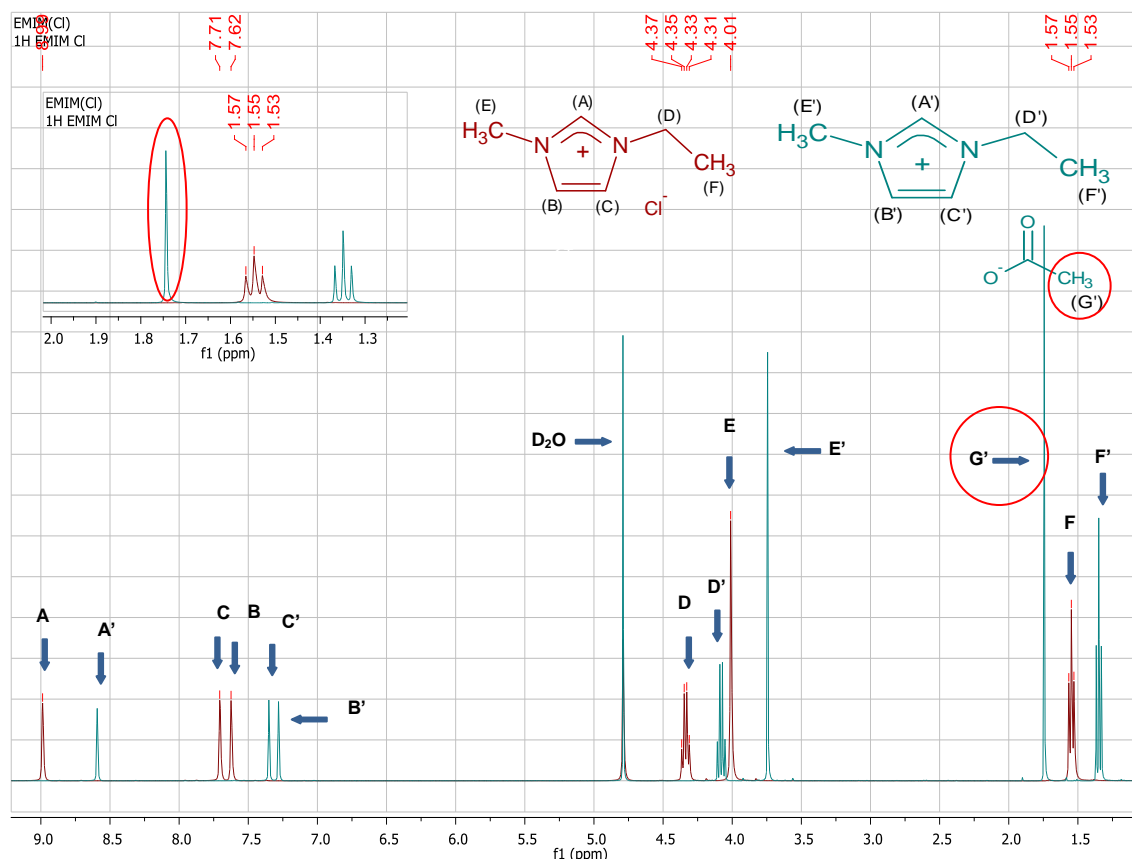
Fuente: Los autores.

En el Anexo N°5 se presenta el espectro del Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, el cual fue tomado en óxido de deuterio,  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, H<sub>2</sub>O+D<sub>2</sub>O)  $\delta$  8.99 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 4.34 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 4.01 (s, 3H), 1.55 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). El producto de síntesis Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, es mostrado en el Anexo N°6,  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, H<sub>2</sub>O+D<sub>2</sub>O)  $\delta$  8.59 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 4.08 (q,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.74 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 1.35 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). Gracias a sus características de solubilidad éste fue tomado en el mismo solvente que su precursor.

En la Figura 11 se compara de manera gráfica los espectros  $^1\text{H}$ -RMN del  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  y del  $[\text{emim}][\text{OAc}]$ , para éste último se observa la aparición de una señal a 1.74 ppm, correspondiente a los tres protones del anión intercambiado, acetato. Otro aspecto destacable es un leve desplazamiento hacia campo alto de las señales de los protones del catión debido a la protección que experimentan éstos al interactuar a nivel espacial con el anión acetato,

determinando que el anión cloruro genera una mayor desprotección al entorno de los protones de la estructura a causa de su carácter electronegativo.

**Figura 11.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN del [emim][Cl] y [emim][OAc]



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager

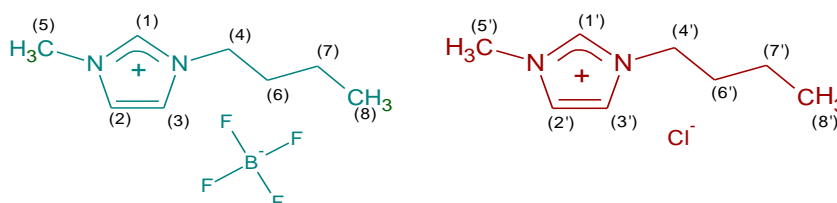
De igual manera que para el [emim][OAc], se tomó el espectro  $^1\text{H}$ -RMN para el Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio y el de su precursor el Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio mostrados en los Anexos N°7 y N°8. Para el [bmim][Cl]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.72 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 4.15 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 1.84 – 1.73 ( $m^2$ ,  $J = 7.39$ , 2H), 1.30 – 1.17 ( $m^3$ ,  $J = 7.52$ , 2H), 0.84 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). Para el [bmim][BF<sub>4</sub>]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.68 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 4.22 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H),

<sup>2,3</sup> En este caso, “m” es utilizado para indicar una multiplicidad de 5 señales, la cual se llamaría Quintuplete, sin embargo por regla general para multiplicidades de 5 o más bandas esta son conocidas como multipletes y representados como “m”.



En la Tabla 5 se presenta la asignación de las señales del [bmim][Cl] y [bmim][BF<sub>4</sub>], mostrando de forma comparativa el corrimiento hacia campo alto que se genera luego de haber realizado el intercambio aniónico entre el [Cl]<sup>-</sup> y [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

**Tabla 5.** Asignación de señales <sup>1</sup>H-RMN del [bmim][BF<sub>4</sub>] y [bmim][Cl]



<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, H <sub>2</sub> O+D <sub>2</sub> O)		
$\delta$ (ppm)		Asignación
[bmim][Bf <sub>4</sub> ]	[bmim][Cl]	
8.68 (s, 1H)	8.72 (s, 1H)	N- <u>CH</u> -N <b>1,1'</b>
7.51 (s, 1H)	7.45 (s, 1H)	N- <u>CH</u> -CH-N <b>2,2'</b>
7.47 (s, 1H)	7.40 (s, 1H)	N-CH- <u>CH</u> -N <b>3,3'</b>
4.790 (s)	4.790 (s)	H <sub>2</sub> O+D <sub>2</sub> O
4.22 (t, J=7.2 Hz, 2H)	4.15 (t, J=7.2 Hz, 2H)	N- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>4,4'</b>
3.93 (s, 3H)	3.85 (s, 3H)	<u>CH</u> <sub>3</sub> -N <b>5,5'</b>
1.91 – 1.82 (m, J=7.54, 2H)	1.84 – 1.73 (m, J=7.39, 2H)	N-CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>6,6'</b>
1.39 – 1.27 (m, J=7.45, 2H)	1.30 – 1.17 (m, J=7.52, 2H)	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <b>7,7'</b>
0.92 (t, J=7.4 Hz, 3H)	0.84 (t, J=7.4 Hz, 3H)	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>3</sub> <b>8,8'</b>

Fuente: Los autores.

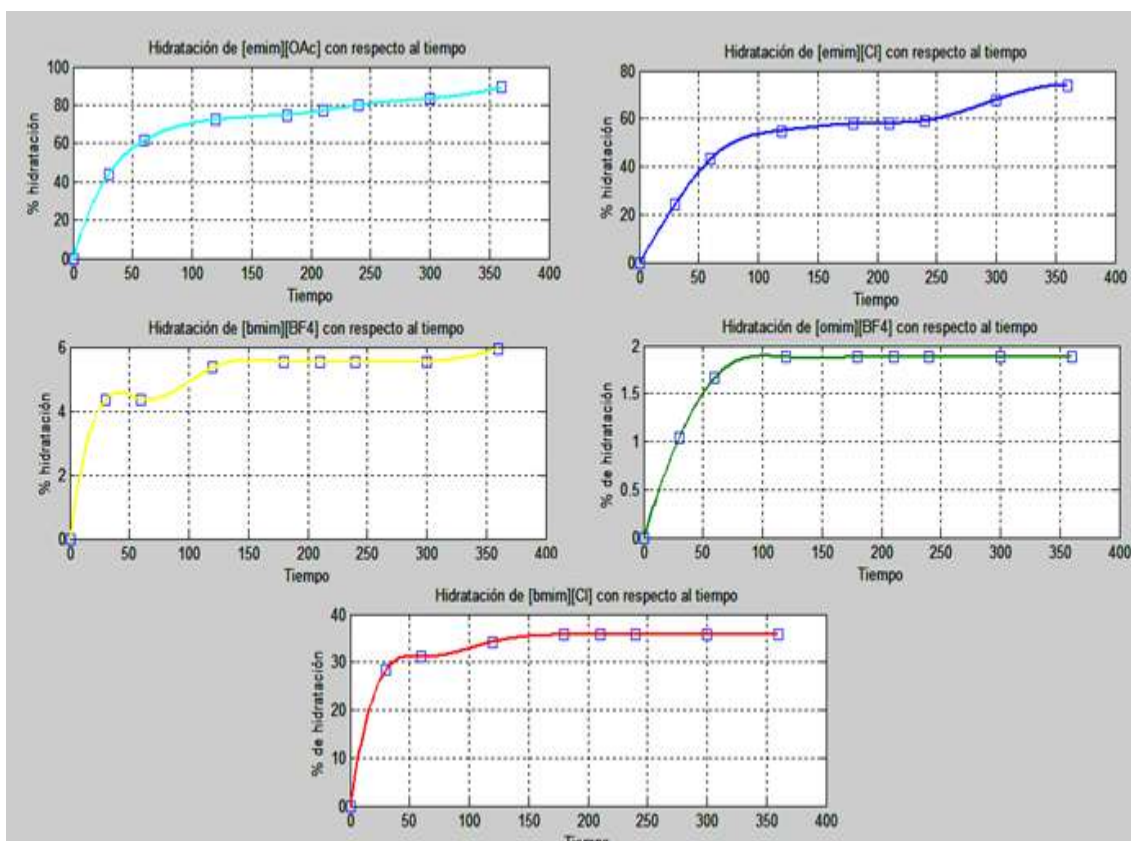
### 4.3 Carácter higroscópico de los LIs empleados en la extracción

El carácter higroscópico de los líquidos iónicos empleados fue determinado monitoreando la adsorción de la humedad del ambiente por parte de cada uno de ellos. Es importante llevar a cabo el análisis de esta propiedad ya que es de gran importancia al tratarse de una potencial aplicación a escala industrial.

Los LIs fueron pesados inicialmente antes de ser expuestos al ambiente y la ganancia de humedad se determinó con la diferencia entre el peso a determinado tiempo y el peso inicial.

La Figura 13 muestra que el [emim][OAc] es el líquido iónico que adsorbe mas humedad con un porcentaje de 90% respecto a su peso inicial luego de 350 minutos de exposición al ambiente, el orden descendente en cuanto a carácter higroscópico es: [emim][Cl]>[bmim][Cl]>[bmim][BF<sub>4</sub>] >[omim][BF<sub>4</sub>].

**Figura 13.** Adsorción de humedad de los líquidos iónicos empleados en las destilaciones extractivas.



Fuente: Los autores

Teniendo en cuenta esta tendencia, inicialmente se determinó que el carácter higroscópico de los LIs aumentaba a medida que la cadena alquílica del catión imidazol disminuía. Con respecto al efecto del anión, el acetato mostró mayor capacidad de adsorción de humedad del ambiente con respecto a las demás especies empleadas.

#### 4.4 Extracción de humedad del Bioetanol

Luego de haber sintetizado y caracterizado los dos LIs de interés, y siguiendo el orden planteado en el desarrollo experimental, el paso a seguir consistió en

la utilización de todos los LIs (obtenidos por síntesis y adquiridos comercialmente) en el proceso de deshidratación del bioetanol, para lo cual se escogieron dos variables a evaluar: la naturaleza del extractor y la fracción de masa del mismo en la mezcla ternaria.

Inicialmente, se prepararon las mezclas bioetanol-LI de acuerdo a la fracción de masa a trabajar, es decir, una fracción de masa de 0.1 indica que 10% de la mezcla másica estará constituida por LI y el 90% por bioetanol y así respectivamente con las demás fracciones empleadas. En la tabla 6 se muestra los resultados de la extracción de humedad obtenidos luego de una etapa de destilación utilizando los 5 LI ya mencionados.

**Tabla 6.** Porcentaje de extracción de humedad del bioetanol empleando los diferentes extractores y fracciones de masa de LI determinadas.

Líquido Iónico	Fracción de masa de LI					
	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
<b>[bmim][BF<sub>4</sub>]</b>	5.35	7.38	15.86	25.40	30.44	32.62
<b>[bmim][Cl]</b>	12.13	20.22	26.60	30.00	32.60	33.53
<b>[emim][OAc]</b>	6.87	11.90	15.92	21.16	20.12	17.93
<b>[emim][Cl]</b>	5.23	9.65	27.14	36.50	38.20	39.45
<b>[omim][BF<sub>4</sub>]</b>	3.27	4.69	8.20	12.12	11.30	10.50

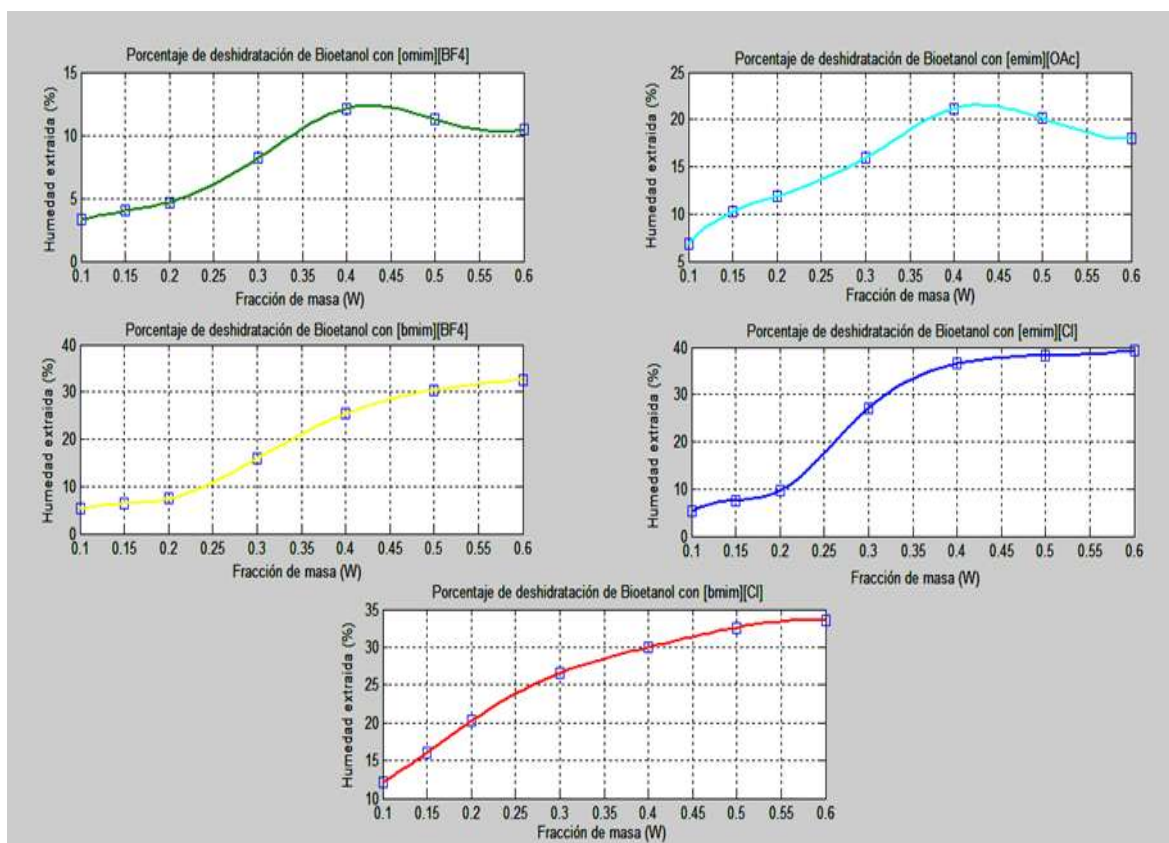
Fuente: Los autores.

El porcentaje de agua extraída del bioetanol fue calculado partiendo de una humedad inicial de 65500.1 ppm o 6.55%, determinada como el 100% de la cantidad de agua presente en el bioetanol a las condiciones de trabajo. En la Tabla 6 se observa que a medida que se aumenta la fracción de masa de los LIs hay un incremento en la deshidratación del bioetanol, salvo para la fracción de 0.50 y 0.60 para el [omim][BF<sub>4</sub>] y [emim][OAc], debido a que al incrementar la cantidad de LI, la interacción principalmente de los aniones con el bioetanol impide su fácil ebullición disminuyendo la efectividad de la separación [35].

En la Figura 14 se muestran de forma gráfica, los resultados de la Tabla 6, permitiendo ver claramente el comportamiento de cada LI frente a la extracción de humedad, donde se observa que el [emim][Cl] presenta mejores cualidades

como agente extractor para las fracciones de masa más grandes en comparación con los demás LIs.

**Figura 14.** Porcentaje de humedad extraída de cada LI con respecto a la fracción de masa.



Fuente: Los autores, MATLAB®

En la figura 15 se muestran las tendencias catión-anión determinadas a partir de los resultados de la extracción, y se observa que la eficiencia de cada uno de los agentes extractores está relacionada directamente con el anión y catión del líquido iónico.

**Figura 15.** Relaciones catión-anión en la deshidratación del bioetanol

<b>Variación del anión</b> →			<b>Disminuye la deshidratación</b> ↓	<b>Variación del catión</b>		
<b>Disminuye de la deshidratación</b>				<b>Disminuye la deshidratación</b>		
Emim-Cl	Emim-OAc	---	Emim-Cl	---	Emim-OAc	
Bmim-Cl	Bmim-BF <sub>4</sub>	---	Bmim-Cl	Bmim-BF <sub>4</sub>	---	
---	---	Omim-BF <sub>4</sub>	---	Omim-BF <sub>4</sub>	---	

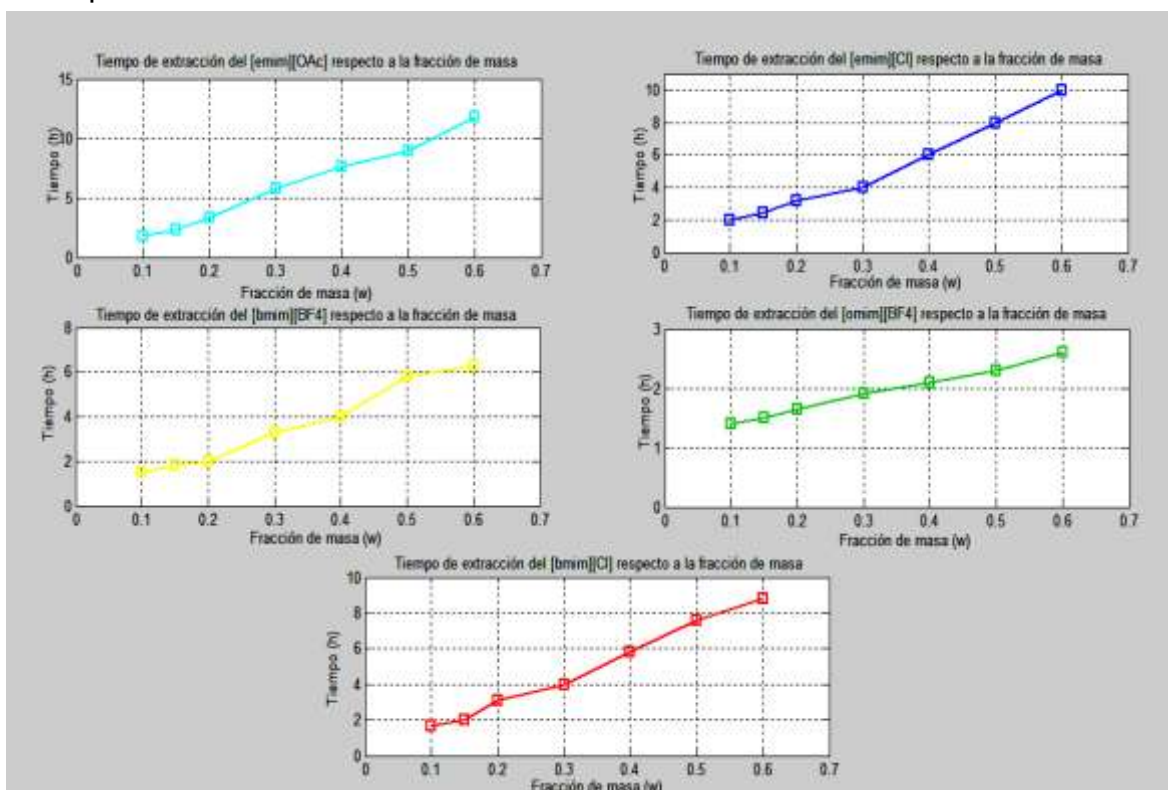
Fuente: Los autores.

Por ejemplo, para los LIs que contienen el mismo anión, el efecto de la extracción de humedad es creciente para los cationes de acuerdo con la tendencia [omim]<[bmim]<[emim]. Mostrando que al aumentar la cadena alquílica del catión imidazol se incrementa el carácter apolar en la molécula, ocasionando un descenso en la afinidad entre el extractor y el agua. Debido a este fenómeno resulta conveniente usar extractores con cadenas alquílicas cortas. Con respecto al efecto del anión, se observa un incremento de la eficiencia del proceso con tendencia  $\text{Cl}^- > \text{BF}_4^- > \text{OAc}^-$ . Se debe tener en cuenta que para el [omim][BF<sub>4</sub>] prevalece el efecto del catión sobre el anión lo cual explica su bajo rendimiento en la destilación extractiva.

Paralelo a la evaluación del proceso de extracción, durante el desarrollo de cada uno de estos experimentos se tomó el tiempo de destilación como una medida de control, esta medida se tomó desde la aparición de la primera gota de condensado hasta el cese completo en la formación de destilado, esto se realizó a fin de observar si a la misma fracción de masa y tipo de LI, el tiempo de destilación permanecía constante a fin de determinar la reproducibilidad del experimento.

La Figura 16 muestra la evolución en los tiempos de extracción para cada LI con respecto a su fracción de masa, indicando de manera individual que a medida que se aumenta la fracción de masa en un mismo LI aumenta el tiempo de extracción. Además se observa el menor tiempo de extracción para todas las fracciones del [omim][BF<sub>4</sub>] dejando en evidencia que éste agente extractor no genera fuertes interacciones con ninguno de los componentes de la mezcla azeotrópica (aligerando su evaporación), efecto que se refleja en su baja eficiencia en el proceso extractivo.

**Figura 16.** Tiempos de extracción para cada fracción de masa de los cinco LIs empleados.



Fuente: Los autores, MATLAB®

En resumen se utilizaron 5 LIs de los cuales 2 fueron sintetizados y 3 fueron adquiridos de manera comercial. Dichas sustancias fueron utilizadas como agentes extractores en la deshidratación de bioetanol. De acuerdo a los resultados obtenidos, el LI con las mejores condiciones para extraer humedad de la mezcla azeotrópica luego de una extracción fue el [emim][Cl].

#### 4.5 Análisis termodinámico de la destilación extractiva

Las propiedades termodinámicas de la mezcla ternaria etanol-agua-líquido iónico muestran la influencia del *entrainer* para promover la ruptura de la mezcla azeotrópica. Al agregar el LI como un agente extractor, se aumenta la volatilidad relativa de uno y/o varios de los compuestos del azeótropo como ha sido reportado en trabajos previos [16,21,35]. En el caso del sistema etanol-agua se observa un aumento en la volatilidad relativa del etanol respecto al agua, abriendo así la brecha entre las volatilidades de cada uno de los compuestos permitiendo su separación a través de la destilación extractiva.

En la Tabla 7 se muestran las fracciones molares de etanol (1) y agua (2) en la fase vapor (Y) libres de agente extractor para cada fracción másica de líquido iónico, éstas medidas fueron obtenidas a partir de la determinación de humedad del destilado por medio de titulación Karl-Fischer coulométrica. Las fracciones molares de partida de etanol y agua en fase líquida para todos los experimentos fueron de 0.848 y 0.152, respectivamente.

**Tabla 7.** Fracciones molares de etanol (1) y agua (2) en fase vapor (Y) para cada una de las destilaciones extractivas.

Líquido iónico	Fracción de masa LI	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
<b>[omim] [BF<sub>4</sub>]</b>	0.1	0.850	0.150
	0.2	0.852	0.148
	0.3	0.862	0.138
	0.4	0.865	0.135
	0.5	0.864	0.136
	0.6	0.867	0.133
<b>[bmim] [BF<sub>4</sub>]</b>	0.1	0.858	0.142
	0.2	0.855	0.145
	0.3	0.868	0.132
	0.4	0.881	0.119
	0.5	0.889	0.111
	0.6	0.897	0.103
<b>[bmim] [Cl]</b>	0.1	0.869	0.131
	0.2	0.880	0.119
	0.3	0.889	0.111
	0.4	0.894	0.106
	0.5	0.898	0.102
	0.6	0.899	0.101
<b>[emim] [OAc]</b>	0.1	0.868	0.132
	0.2	0.870	0.129
	0.3	0.872	0.128
	0.4	0.877	0.122
	0.5	0.876	0.124
	0.6	0.873	0.127
<b>[emim] [Cl]</b>	0.1	0.859	0.140
	0.2	0.866	0.134
	0.3	0.890	0.110
	0.4	0.903	0.097
	0.5	0.906	0.094
	0.6	0.907	0.093

Fuente: Los autores

Con base en los datos de la Tabla 7 se calcularon los parámetros termodinámicos que permitieron analizar la variación del equilibrio líquido-vapor del azeótropo después de introducir en el sistema el agente extractor.

#### 4.5.1 Coeficientes de actividad

Una de las propiedades que revela la influencia del líquido iónico sobre el sistema azeotrópico es el coeficiente de actividad. A continuación se muestra la expresión empleada para calcular el coeficiente de actividad del etanol  $\gamma_1$  presentados en la tabla 8.

$$\gamma_1 = \frac{Y_1 \cdot P}{X_1 \cdot P_1^{sat}} \quad (10)$$

Siendo  $P=90.66$  KPa y  $P_1^{sat}=108.5$  KPa [36].

**Tabla 8.** Coeficientes de actividad del etanol en la mezcla ternaria con diferentes fracciones de masa de *entrainer*.

Fracción de masa	Coeficientes de actividad del etanol ( $\gamma_1$ ) usando diferentes LIs.				
	[omim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][Cl]	[emim][OAc]	[emim][Cl]
0.1	0.840	0.843	0.852	0.844	0.842
0.2	0.842	0.850	0.862	0.851	0.848
0.3	0.846	0.858	0.871	0.857	0.872
0.4	0.852	0.872	0.876	0.865	0.885
0.5	0.851	0.879	0.879	0.864	0.887
0.6	0.849	0.880	0.881	0.860	0.889

Fuente: Los autores

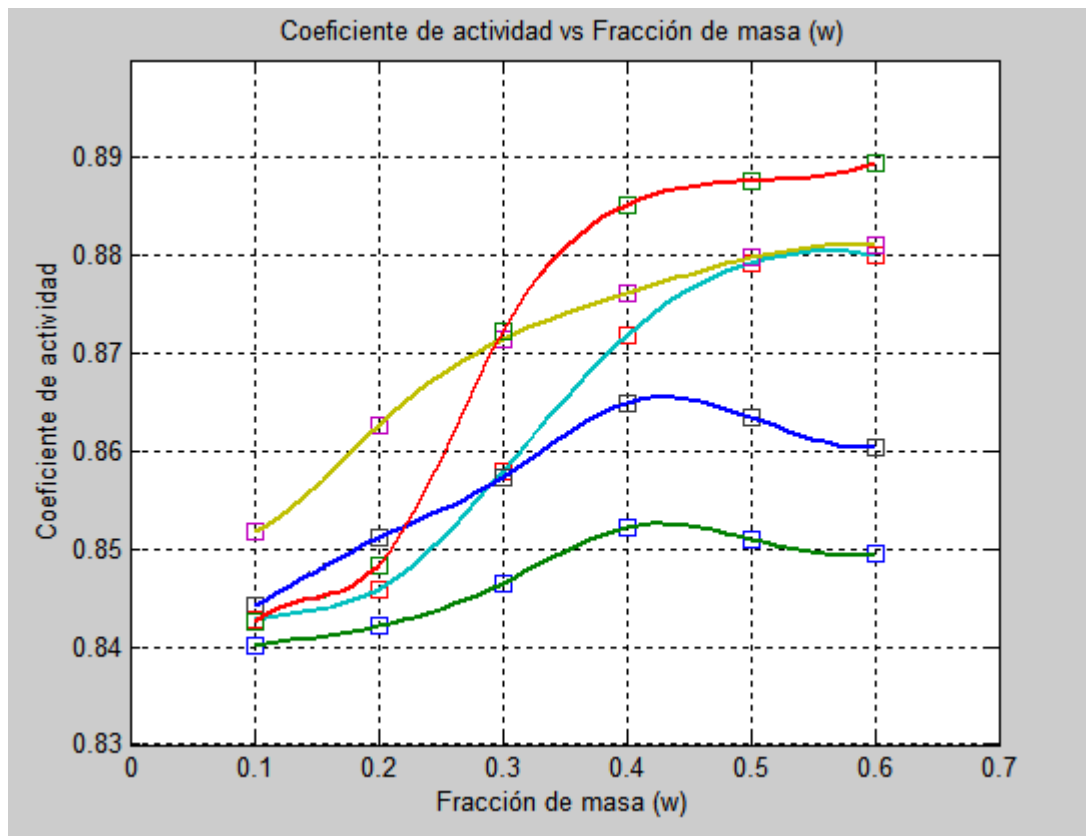
El coeficiente de actividad depende de la concentración de alcohol en las fases líquida y vapor, sin incluir las moles de agente extractor, ya que éste último no se encuentra presente como gas debido a su despreciable volatilidad. Además se debe tener en cuenta que para una mezcla bioetanol-agua en donde no hay presencia de extractor, la fracción molar de los componentes en las fases vapor (Y) y líquida (X) son iguales.

Luego de un ciclo de extracción, se observa que el incremento en la cantidad de LI empleado tiene una relación directa con el coeficiente de actividad, lo que indica que a mayor cantidad de agente extractor, mayor es la concentración de bioetanol en la fase vapor. Sin embargo, aún con la cantidad mínima utilizada de LI para las extracciones ( $W=0.1$ ), se consigue modificar el coeficiente de

actividad con respecto a la mezcla en donde no hay presencia de extractor, y de ésta manera ocurre la ruptura de la mezcla azeotrópica.

La Figura 17 muestra como para fracciones de masa de agente extractor mayores a 0.3, el [emim][Cl] es el líquido iónico que mas altera los coeficientes de actividad del etanol, el [bmim][Cl] presenta un comportamiento similar al [BMIM][BF<sub>4</sub>], mientras que el [emim][OAc] y el [omim][BF<sub>4</sub>] experimentan un máximo coeficiente de actividad alrededor de una fracción de masa de 0.4 y a partir de éste punto empieza a decrecer, mostrando poca influencia sobre la actividad del etanol en la fase vapor. Para concentraciones de LI inferiores a la fracción de masa de 0.3, es el [bmim][Cl] seguido de el [emim][Cl] quienes mas aumentan el coeficiente de actividad del bioetanol, los demás líquidos iónicos actúan sobre el azeótropo de una manera similar.

**Figura 17.** Coeficientes de actividad del etanol respecto a la fracción de masa de agente extractor.



Fuente: Los autores, MATLAB®

#### 4.5.2 Volatilidad relativa

El efecto de los LIs sobre el sistema binario bioetanol-agua también puede interpretarse por medio de la volatilidad relativa del bioetanol con respecto al agua ( $\alpha_{12}$ ). En la Tabla 9 se muestra el comportamiento de esta variable termodinámica al utilizar diferentes fracciones de masa de cada uno de los extractores empleados. La volatilidad relativa del etanol respecto al agua esta dada por la expresión:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (11)$$

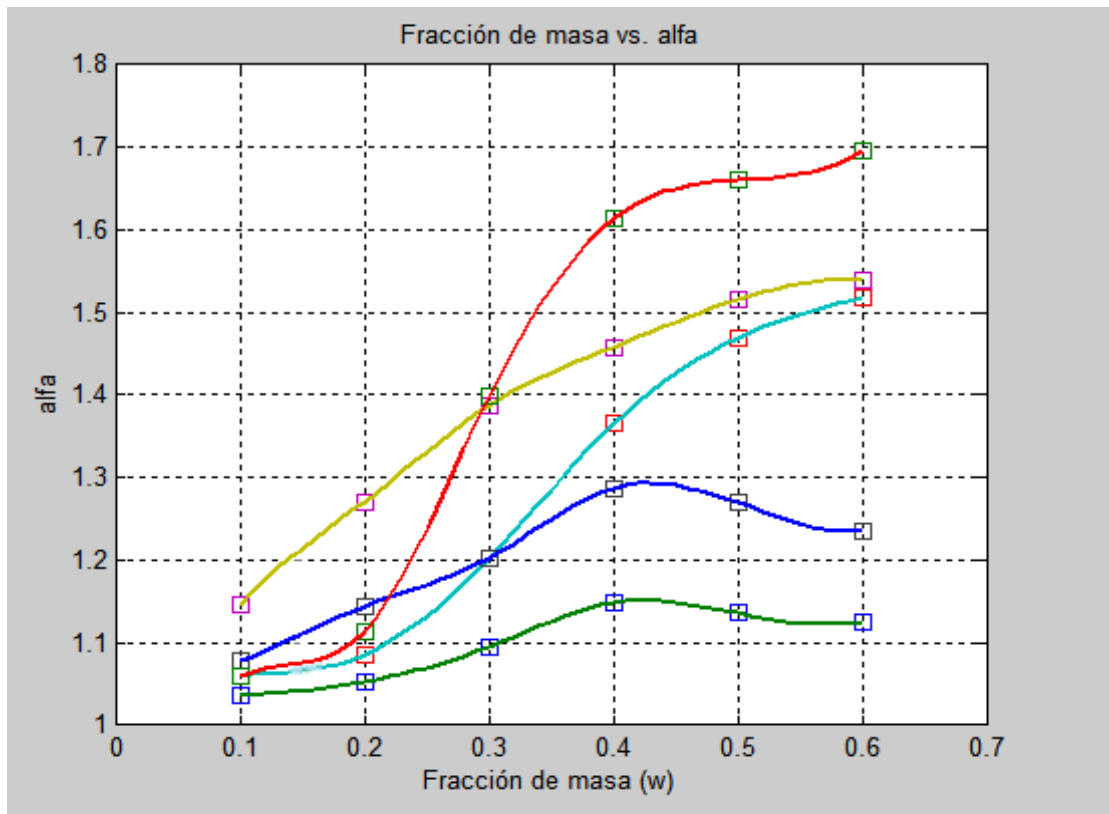
**Tabla 9.** Volatilidad relativa del etanol respecto al agua para las diferentes fracciones de cada LI empleado.

W	Volatilidad relativa del etanol ( $\alpha_{12}$ ) empleando diferentes LIs.				
	[omim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][Cl]	[emim][OAc]	[emim][Cl]
0.1	1.0362	1.0604	1.147	1.0785	1.0589
0.2	1.0527	1.0854	1.271	1.144	1.114
0.3	1.0951	1.202	1.387	1.202	1.398
0.4	1.148	1.365	1.458	1.287	1.613
0.5	1.136	1.469	1.516	1.270	1.660
0.6	1.125	1.517	1.539	1.234	1.696

Fuente: Los autores

La volatilidad relativa del bioetanol experimenta un valor significativamente alto a partir de relaciones de fracción de masa superiores a 0.3 al emplear [emim][Cl] con respecto a los demás LIs. La volatilidad relativa del alcohol modificada por cada uno de los líquidos iónicos usados como extractores muestra la misma tendencia con respecto a la gráfica de los coeficientes de actividad ilustrada anteriormente. Esta tendencia se muestra en la Figura 18.

**Figura 18.** Volatilidad relativa del bioetanol respecto al agua para diferentes fracciones de masa de los líquidos iónicos empleados.



Fuente: Los autores, MATLAB®

#### 4.5.3 Selectividad.

La selectividad fue deducida en función de la composición de las fases líquida (X) y vapor (Y), y de los coeficientes de actividad de los componentes volátiles por medio de la expresión:

$$S_{12} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^{sat} Y_1 X_2}{P_1^{sat} Y_2 X_1} \quad (12)$$

Donde  $P_2^{sat}$  y  $P_1^{sat}$  se determinaron por medio de la ecuación de Antoine [36]

**Tabla 10.** Selectividad del bioetanol respecto al agua sobre las fracciones de masa de los extractores empleados.

W	Selectividad del bioetanol respecto al agua (S <sub>12</sub> ) empleando diferentes LIs.				
	[omim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][Cl]	[emim][OAc]	[emim][Cl]
0.1	0.452	0.462	0.500	0.470	0.462
0.2	0.459	0.473	0.554	0.499	0.486
0.3	0.478	0.524	0.605	0.524	0.609
0.4	0.500	0.595	0.636	0.561	0.704
0.5	0.495	0.640	0.661	0.553	0.724
0.6	0.491	0.661	0.671	0.538	0.739

Fuente: Los autores

La selectividad tiene dependencia de la solubilidad del *entrainer* en cada uno de los compuestos del azeótropo, en este caso la solubilidad en etanol y en agua. El agua se disuelve mejor en el LI por ser mas polar que el bioetanol, entonces el alcohol se libera con mayor facilidad de la fase líquida transfiriéndose a la fase vapor, mientras que el agua genera enlaces de hidrógeno con el heterociclo del catión alquilimidazol manteniéndose en la fase líquida [6].

En la Tabla 10 se relaciona la selectividad del bioetanol con respecto al agua luego de adicionar una fracción de masa determinada de cada uno de los líquidos iónicos empleados. Para fracciones de masa de LI superiores a 0.3 el agente extractor que mas aumentó esta propiedad fue el [emim][Cl].

#### 4.6 Ciclos de destilación con fracciones de masa de líquido iónico definidas

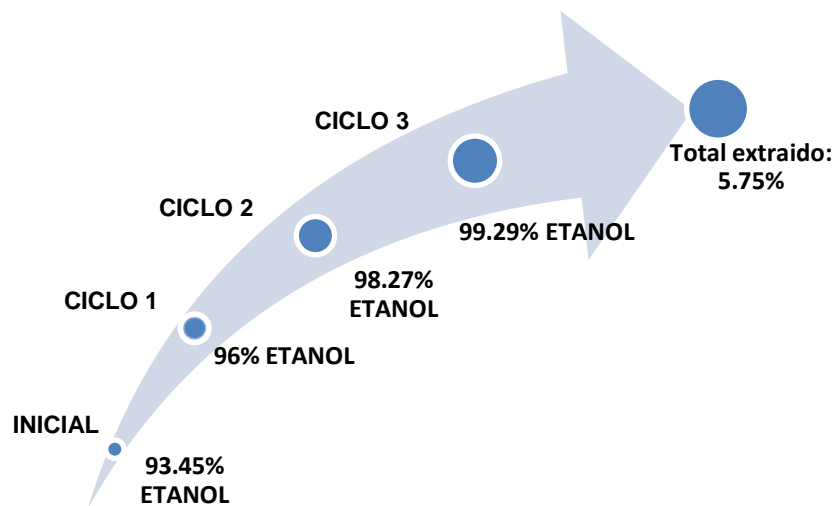
Una vez revisadas y comparadas las variables termodinámicas y el poder de deshidratación de cada LI expuestas anteriormente, se concluyó que el [emim][Cl] era el indicado para realizar las destilaciones extractivas repetitivas hasta lograr la deshidratación máxima del bioetanol.

Con base en emplear una mínima cantidad de agente extractor y a su vez reducir al máximo el número de extracciones consecutivas para obtener bioetanol anhidro, se emplearon fracciones de masa de LI de 0.35 y 0.55.

Para la fracción de masa de 0.55, el proceso se realizó de la misma manera que para las demás fracciones anteriormente usadas, el proceso de destilación extractiva se realizó por alrededor de 9 horas, al cabo del cual se determinó la humedad del bioetanol obtenido. Este producto que contenía una humedad menor a la inicial fue utilizado para preparar la siguiente mezcla de LI-bioetanol con la misma fracción de LI de 0.55, ésta fue llevada nuevamente al destilador. El proceso anteriormente descrito se realizó 3 veces de manera consecutiva.

Los resultados de el proceso continuo para fracciones de masa de LI de 0.55 son mostrados en la figura 19, en ésta se observa como a medida que se realizan los procesos extractivos, el bioetanol de partida va perdiendo humedad con cada ciclo, partiendo de una humedad inicial de 6.55% y terminando con una de 0.80%, extrayendo de esta manera el 87.79% de la humedad total al término del tercer ciclo.

**Figura 19.** Ciclo de fracción de masa de LI 0.55 para la deshidratación de bioetanol.

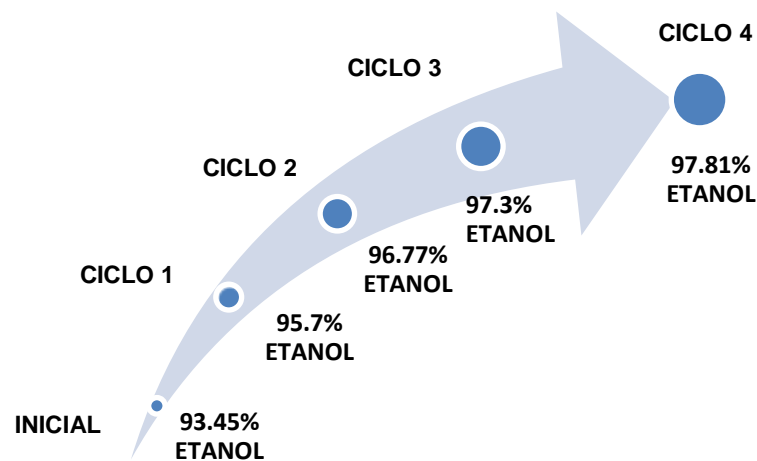


Fuente: Los autores

Las destilaciones extractivas realizadas con fracciones de masa de 0.35 lograron extraer únicamente el 33.44% de la humedad del bioetanol luego de cuatro ciclos de destilación, sin embargo consideramos que este porcentaje de extracción no es lo suficientemente útiles si se desea obtener como producto

un bioetanol para ser empleado como alcohol carburante, los resultados del proceso son mostrados en la figura 20.

**Figura 20.** Ciclo de fracción de masa de LI 0.35 para la deshidratación de bioetanol



Fuente: Los autores.

Las Figuras 19 y 20 representan de manera gráfica el porcentaje de bioetanol luego de cada ciclo extractivo con fracciones de masa de 0.55 y 0.35 de [emim][Cl]. Como conclusión de este procedimiento experimental podemos afirmar que después de tres destilaciones extractivas con fracción de masa de 0.55, el bioetanol resultante posee una pureza de 99.20%, indicando que el proceso resulta efectivo para eliminar gran parte del agua que inicialmente poseía el sistema.

#### **4.6.1 Análisis termodinámico de las destilaciones extractivas cíclicas con fracciones de masa de LI definidas**

Al igual que para las destilaciones de un único ciclo estudiadas en la primera parte del desarrollo experimental, la volatilidad relativa fue determinada para el análisis termodinámico de las destilaciones cíclicas en función de las fracciones molares de los componentes volátiles, etanol(1), agua(2) en la fase líquida (X) y vapor (Y).

En la Tabla 11 se muestra la volatilidad relativa del bioetanol luego de cada

ciclo de extracción con fracciones de masa de 0.35 y 0.55 usando [emim][Cl] como agente extractor.

**Tabla 11.** Volatilidad relativa y humedad del bioetanol en el sistema ternario etanol-agua-[emim][Cl] para destilaciones consecutivas con fracciones de masa de líquido iónico 0.35 y 0.55.

<b>W = 0.55</b>						
<b>Ciclo</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub></b>	<b>% Etanol</b>	<b>α<sub>12</sub></b>
<b>Inicial</b>	0.848	0.152	0.848	0.152	93.45	1*
<b>1</b>	0.848	0.152	0.904	0.0962	96	1.682
<b>2</b>	0.904	0.0962	0.957	0.0430	98.27	2.367
<b>3</b>	0.957	0.0431	0.980	0.0204	<b>99.20</b>	2.156
<b>W = 0.35</b>						
<b>Inicial</b>	0.848	0.152	0.848	0.152	93.45	1*
<b>1</b>	0.848	0.152	0.897	0.103	95.7	1.522
<b>2</b>	0.897	0.103	0.921	0.0786	96.77	1.346
<b>3</b>	0.921	0.0786	0.934	0.0662	97.3	1.203
<b>4</b>	0.934	0.0662	0.946	0.0541	<b>97.81</b>	1.239

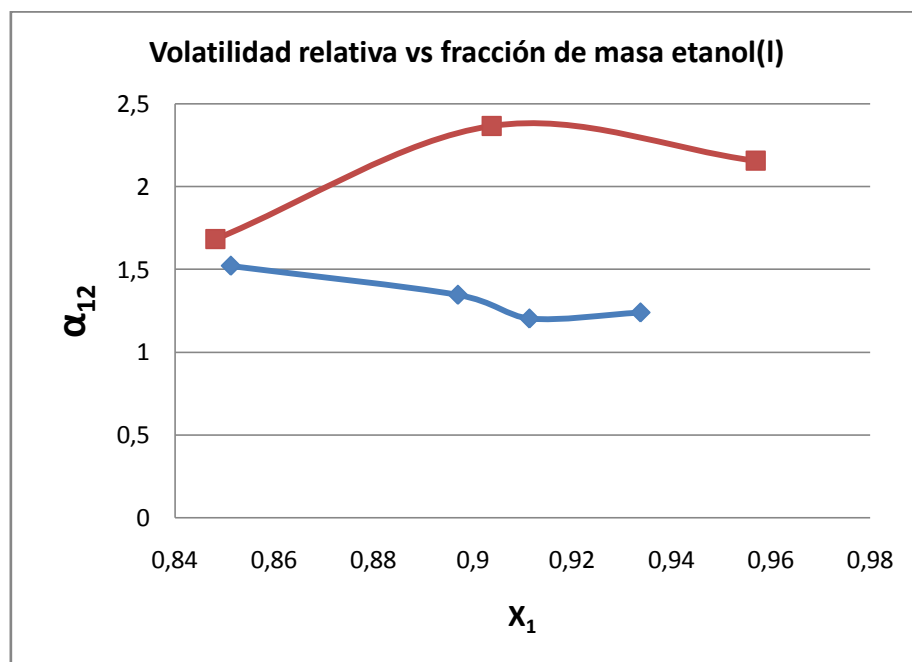
\*se considera  $\alpha_{12}=1$  cuando la fracción molar de fase líquida es igual a la fase vapor.

Fuente: Los autores

Para las destilaciones extractivas con fracción de masa de [emim][Cl] constante (0.35 y 0.55), se representó la variación de la volatilidad relativa del bioetanol respecto al agua ( $\alpha_{12}$ ) con la fracción molar de éste en fase líquida ( $X_1$ ). En la Figura 20, para la fracción de masa de 0.55 la volatilidad relativa experimenta su valor máximo cuando la fase líquida contiene una fracción molar de bioetanol alrededor de 0.9. En este punto el bioetanol tiene un porcentaje de pureza alrededor de 98.3% y es a partir de éste valor que la extracción de humedad por parte del líquido iónico empieza a ser mas compleja, notándose en la disminución de la volatilidad relativa cuando se tiene una fracción molar de bioetanol de 0.96 (99.20% de pureza).

Cuando la fracción de masa del extractor es 0.35, la variación de la volatilidad relativa del bioetanol es menor comparada con la fracción de masa 0.55, lo que se ve reflejado en menor efectividad para eliminar el agua del sistema azeotrópico.

**Figura 20.** Variación de la volatilidad relativa del bioetanol respecto a su fracción molar en fase líquida ( $X_1$ ) usando fracciones de masa de [emim][Cl] de 0.35 y 0.55



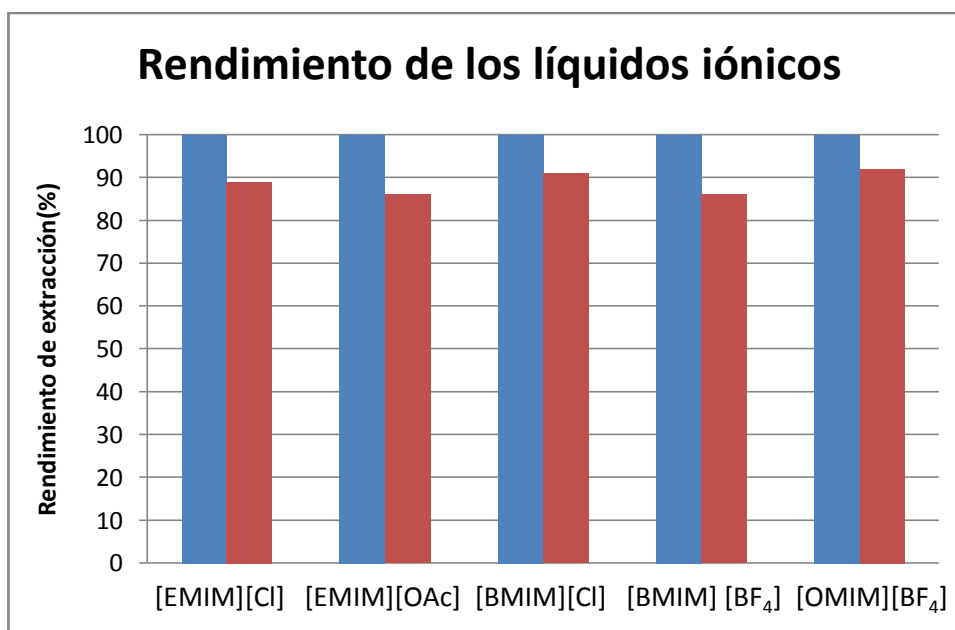
Fuente: Los autores

#### 4.7 Reutilización de LIs en procesos de destilación extractiva

Con el fin de trabajar bajo condiciones de operación rentables a nivel económico y ambiental y teniendo conocimientos previos acerca de la capacidad de reutilización de los LIs empleados en procesos de extracción [30], el estudio de deshidratación de bioetanol se realizó evaluando de manera simultánea la reutilización de los LIs para cada serie de experimentos.

El rendimiento de los LIs se monitoreó después de haberlos usado entre 10 y 13 veces, mostrando en todos los casos que su rendimiento no disminuyó en más de 15% con respecto al rendimiento del líquido iónico usado por primera vez. La Figura 21 muestra un diagrama de barras relacionando el rendimiento del agente extractor nuevo (barras azules) y luego de un número determinado de usos (barras rojas). Adicionalmente se realizó un análisis espectroscópico para determinar que efectivamente no ocurrió ninguna alteración en la estructura molecular de los LIs empleados.

**Figura 21.** Rendimiento de los extractores luego de un determinado número de USOS.



Fuente: Los autores

#### 4.7.1 Análisis espectroscópico por FT-IR

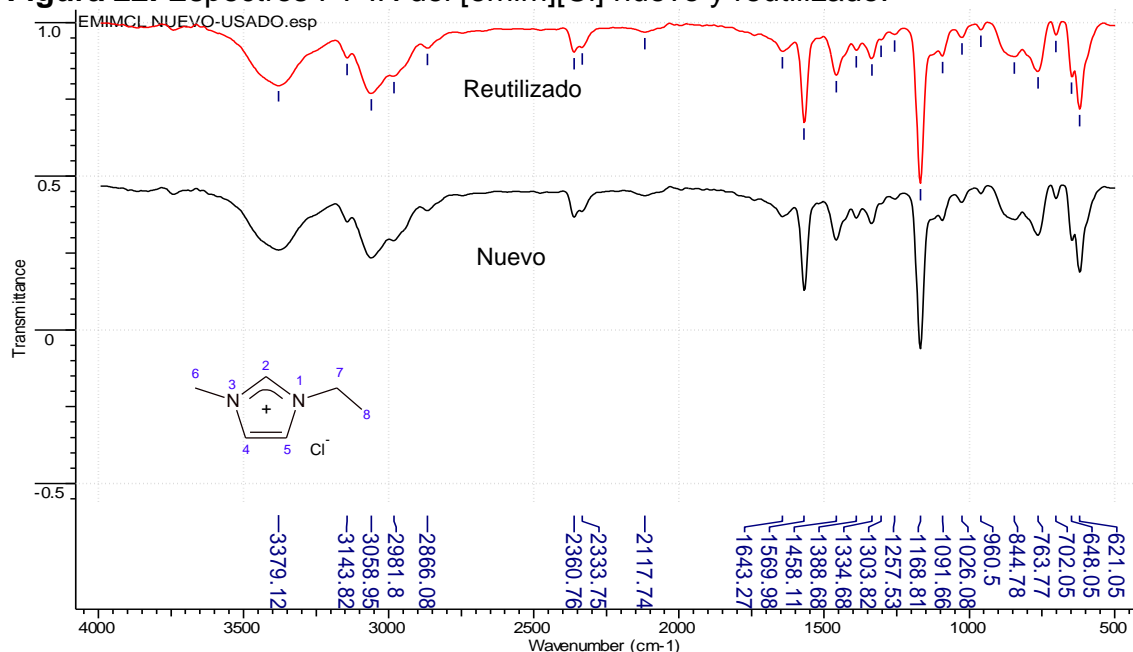
En las Figuras 22 a 26, se muestran de forma comparativa los espectros para cada uno de los LIs empleados. En rojo aparecen las señales correspondientes al LI reutilizado y en negro el LI antes de iniciar las destilaciones.

La Figura 22 muestra que a nivel de análisis FT-IR no se generó ningún cambio en la señales del compuesto después de haber sido empleado<sup>6</sup>. En la Tabla 2 se muestra la correspondiente asignación de bandas para el [emim][Cl].

---

<sup>6</sup> El eje “y” muestra el LI nuevo a una transmitancia de 0.5, sin embargo, esto no indica que las señales se hayan generado a ese valor, solo se realizó este corrimiento de manera comparativa los dos espectros, a fin de observar la correspondencia entre las señales. Esto se realizó para las figuras de 22 a 26.

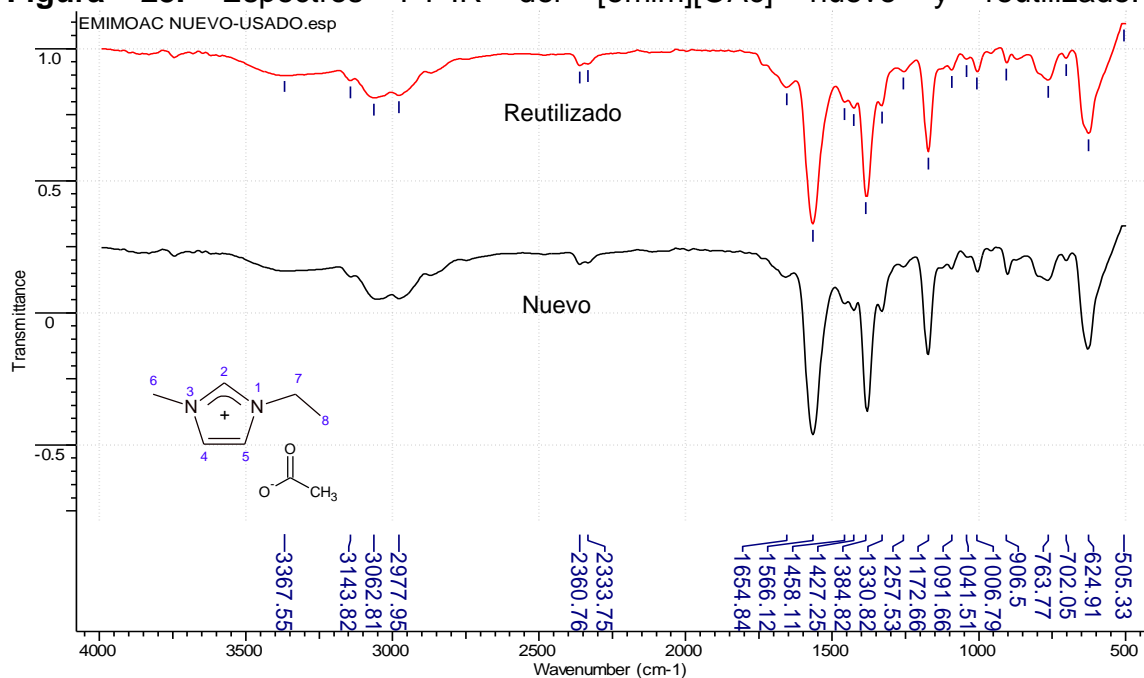
**Figura 22.** Espectros FT-IR del [emim][Cl] nuevo y reutilizado.



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

De igual forma, para el [emim][OAc] no se observó cambio aparente en la estructura molecular al ser analizada por espectroscopía FT-IR. La comparación de los dos espectros es mostrada en la Figura 23. La asignación de señales para el [emim][OAc] se presentó en la Tabla 2.

**Figura 23.** Espectros FT-IR del [emim][OAc] nuevo y reutilizado.

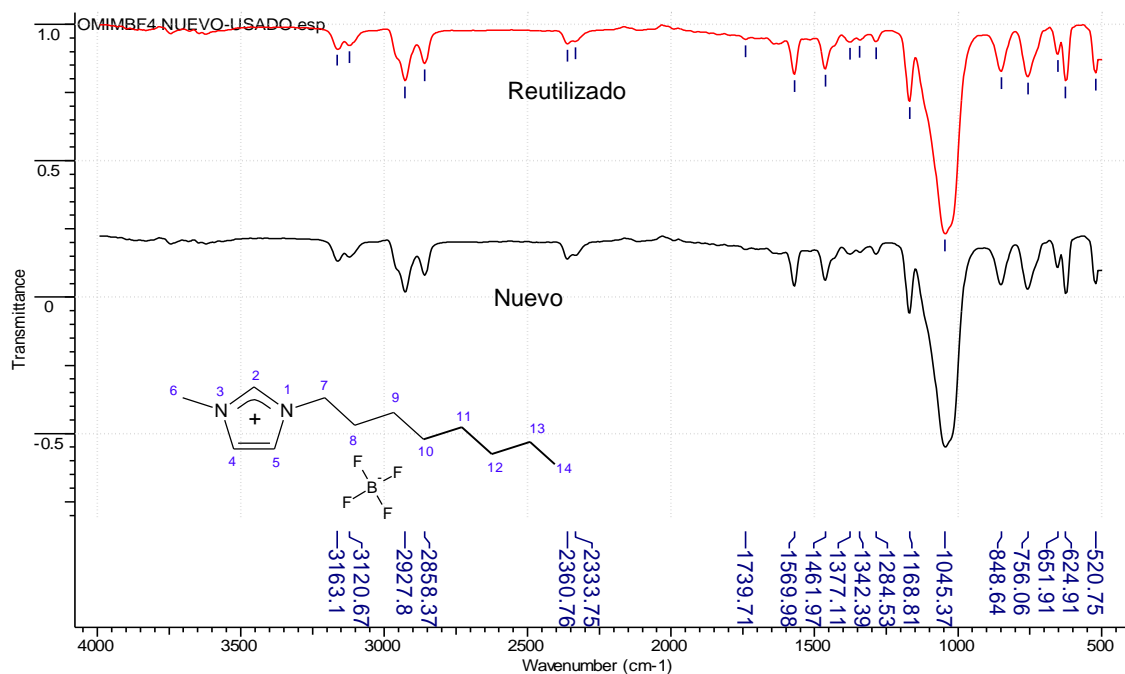


Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

A continuación, la Figura 24 muestra las señales de FT-IR obtenidas para el [omim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado, como se puede apreciar no se genera un notable cambio en la estructura al comparar estos dos espectros.

Se observa de nuevo la aparición de la banda correspondiente al modo de estiramiento del B-F, así como el solapamiento de la señal correspondiente al modo de estiramiento del H<sub>3</sub>C(14) que debía generarse  $\approx 2975 \text{ cm}^{-1}$  debido a la aparición en un sector muy reducido de varios movimientos vibracionales de tipo simétrico para H<sub>2</sub>C(9)-H<sub>2</sub>C(10), H<sub>2</sub>C(10)-H<sub>2</sub>C(11), H<sub>2</sub>C(11)-H<sub>2</sub>C(12), H<sub>2</sub>C(12)-H<sub>2</sub>C(13) y H<sub>2</sub>C(13)-H<sub>2</sub>C(14) alrededor de  $2927 \text{ cm}^{-1}$  donde además se tiene una V<sub>SA</sub> para el H<sub>3</sub>C(13), lo que genera en este sector una señal formada por el solapamiento de varias, haciéndola un poco más ancha y más alta con respecto a su homóloga para el [bmim][BF<sub>4</sub>].

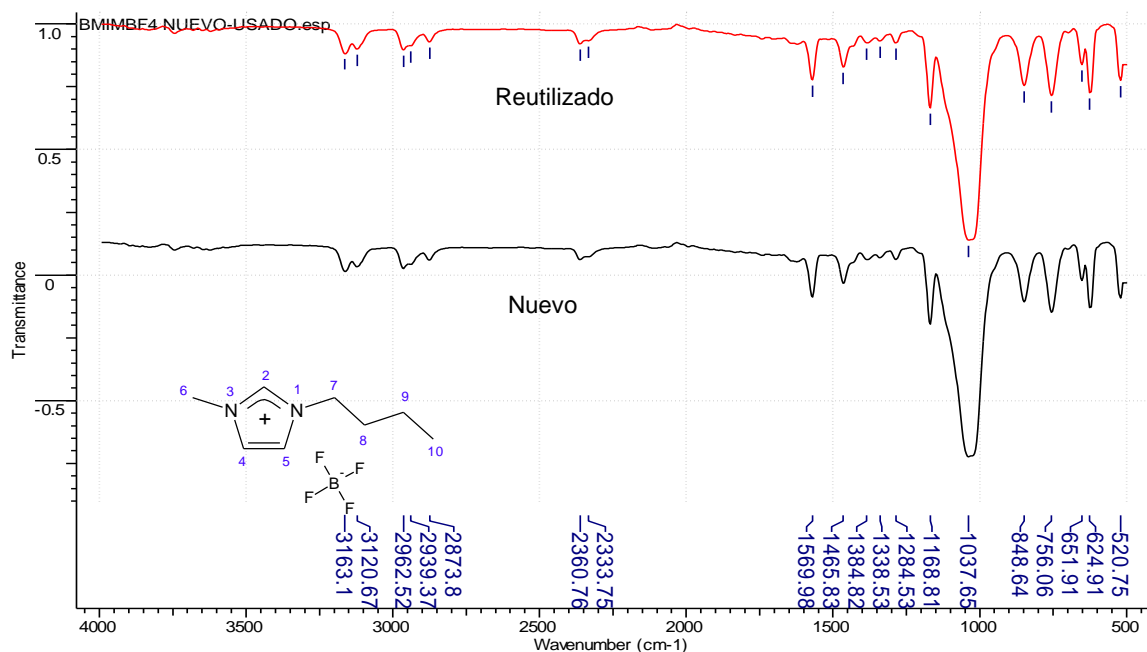
**Figura 24.** Espectros FT-IR del [omim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado.



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

La Figura 25, muestra la coincidencia de señales para el [bmim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado donde no se observa cambio en la estructura molecular al hacer el análisis espectroscópico FT-IR. En la Tabla 3 se indicó la asignación correspondiente a cada banda espectral.

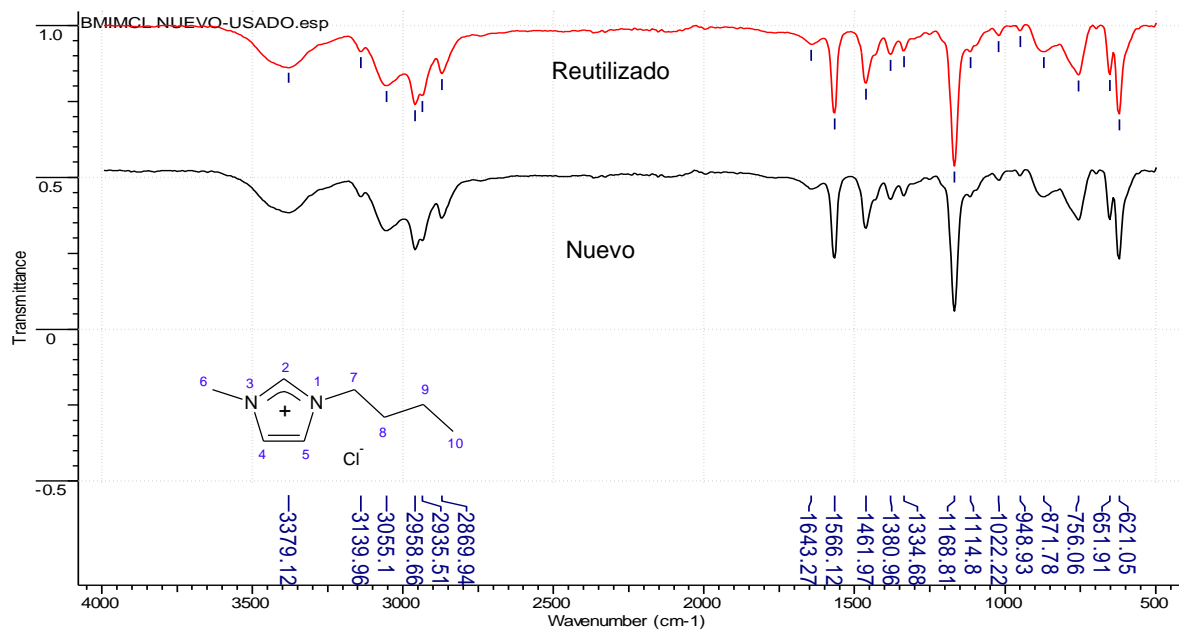
**Figura 25.** Espectros FT-IR del [bmim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado.



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

El [bmim][Cl] al igual que los demás LIs no mostró ningún cambio de tipo estructural a nivel del análisis infrarrojo después de haber sido reutilizado, Figura 26. En la Tabla 3 se mostraron las señales para este compuesto con su respectiva asignación.

**Figura 26.** Espectros FT-IR del [bmim][Cl] nuevo y reutilizado



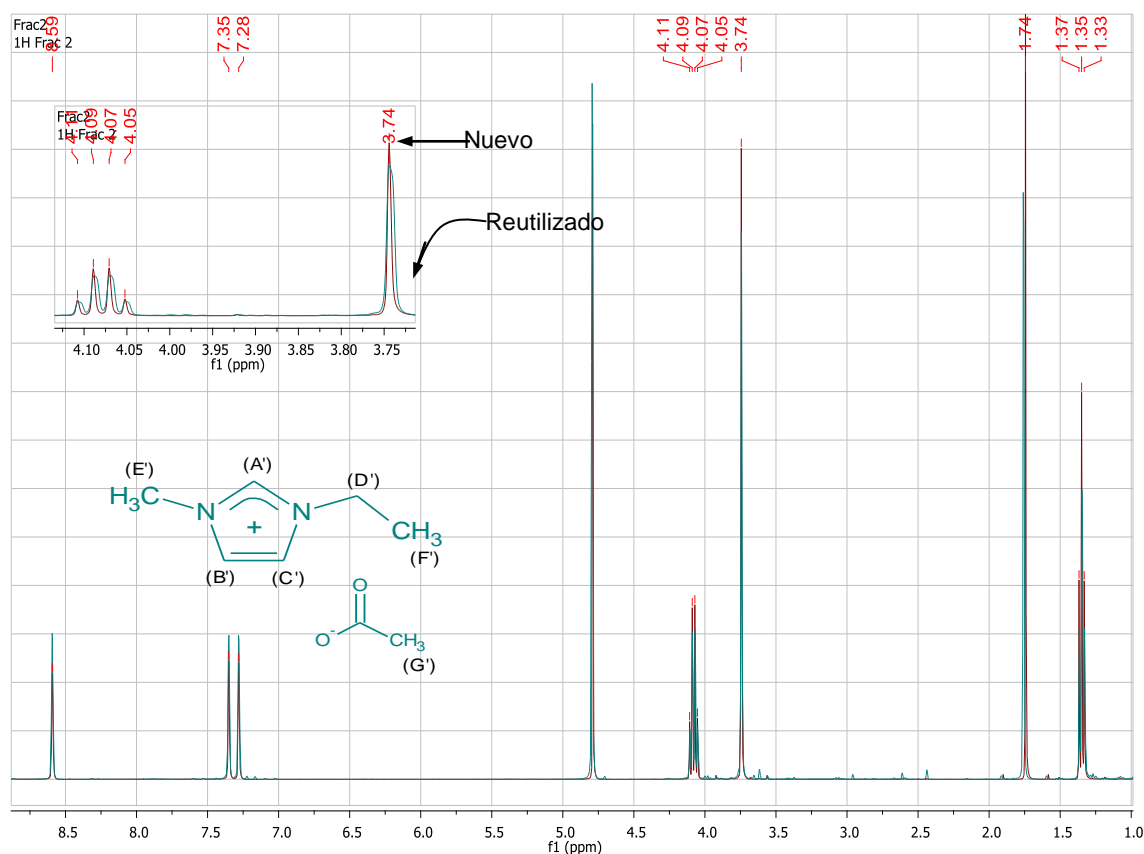
Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

#### 4.7.2 Análisis espectroscópico por $^1\text{H}$ -RMN

Los resultados obtenidos por  $^1\text{H}$ -RMN confirmaron los obtenidos con FT-IR, mostrando que efectivamente no se generó ningún cambio de tipo estructural en los LIs después de ser reutilizados en los procesos extractivos.

En la Figura 27 se muestra la superposición de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN para el [emim][OAc], donde no se observan modificaciones en las señales producidas en el espectro del LI cuando ha sido usado, y tampoco se observa la aparición de otro tipo de señales (en azul claro el LI reutilizado, en rojo el LI nuevo), en el Anexo 6 se muestra el espectro del [emim][OAc] con su respectiva integración y tratamiento espectral.

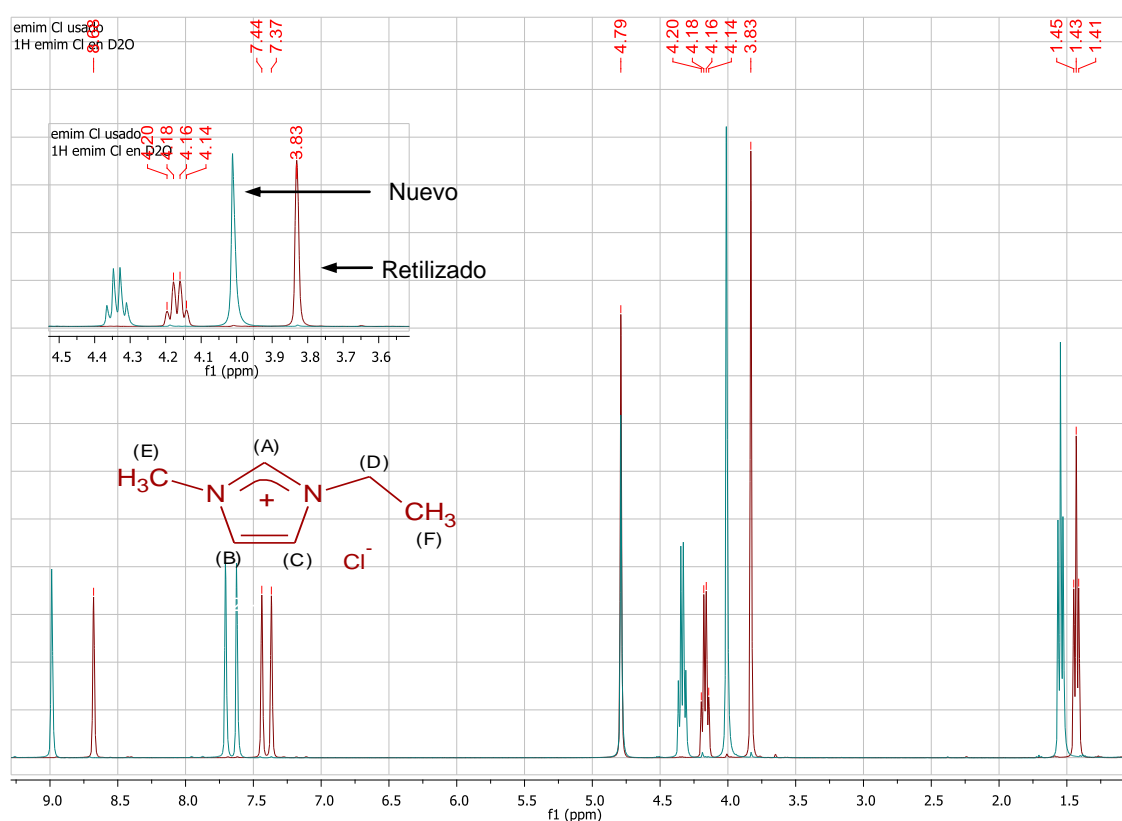
**Figura 27.** Superposición espectros  $^1\text{H}$ -RMN del [emim][OAc] nuevo y reutilizado.



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

La Figura 28 muestra la superposición de bandas de  $^1\text{H}$ -RMN para el  $[\text{emim}][\text{Cl}]$ . Se observa que no se generan cambios de tipo estructural en el compuesto, dado que no hay alteración en la multiplicidad de las bandas presentes, así como no hay aparición ni eliminación de señales. Solo se observó la variación del desplazamiento de protones en el compuesto usado hacia campo alto indicando la disminución en la concentración de la solución de la muestra de  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  usado con respecto al  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  nuevo, generando una menor actividad de núcleos protónicos por la disminución de enlaces de hidrógeno lo que aumenta la interacción de los mismos generando un mayor apantallamiento con respecto al  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  nuevo.

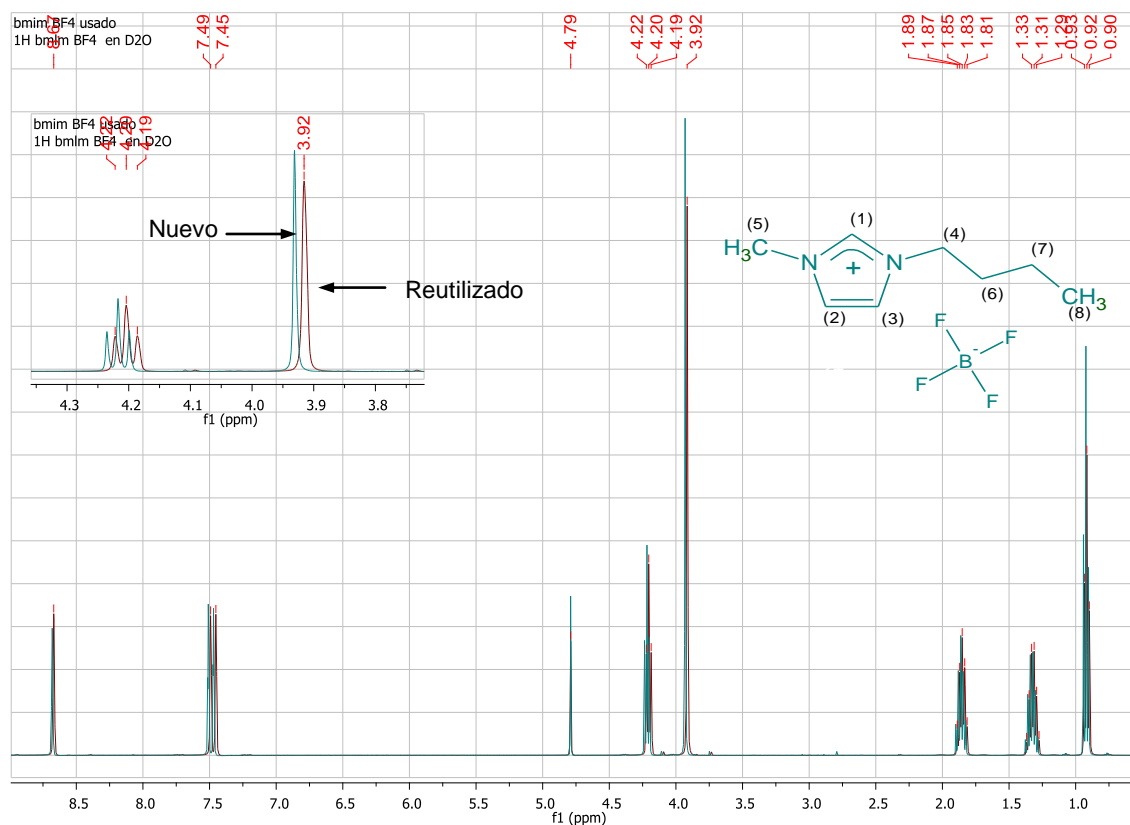
**Figura 28.** Superposición espectros  $^1\text{H}$ -RMN  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  nuevo y reutilizado.



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

El corrimiento de las señales experimentado por el  $[\text{emim}][\text{Cl}]$  también es observado en el espectro del  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  mostrado en la Figura 29. Sin embargo no se observa ningún cambio estructural en este compuesto, corroborando la información obtenida por espectroscopía FT-IR.

**Figura 29.** Superposición de espectros  $^1\text{H}$ -RMN  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  nuevo y reutilizado.

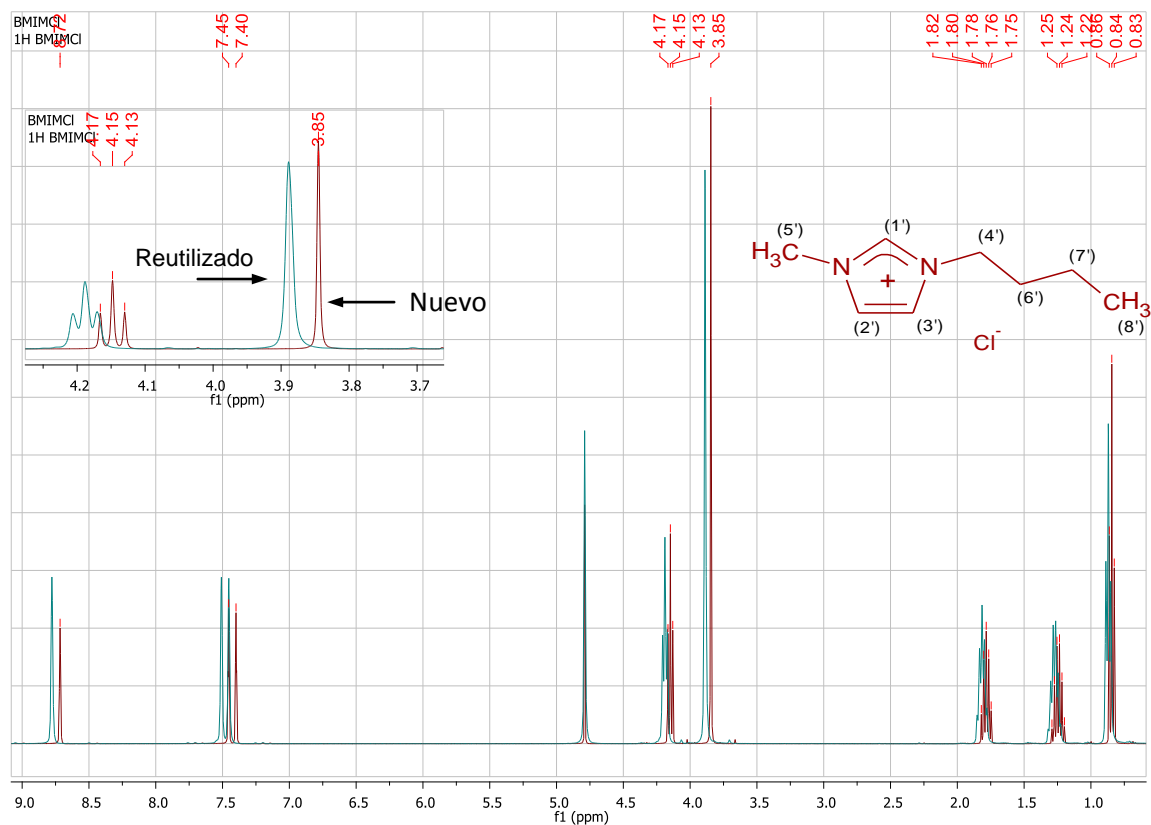


Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

Para el  $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ , la Figura 30 muestra que el LI reutilizado sufre un desplazamiento hacia campo bajo, indicando un desapantallamiento. Esto se debe a que la solución de LI preparada para ser leída, muestra una disminución en la concentración del LI reutilizado con respecto al nuevo. Es importante tener en cuenta que los espectros se tomaron con el mismo equipo bajo las mismas condiciones de operación, durante el mismo día de trabajo, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y operador<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> La influencia de la concentración como uno de los factores intermoleculares que afectan el desplazamiento químico se ilustra con facilidad al observar el comportamiento del  $\text{CDCl}_3$  comercial, muy utilizado como disolvente en RMN, el cual contiene trazas de  $\text{H}_2\text{O}$  por lo que se observa una señal entre 1.5 y 2.5 ppm del H unido al O. Si se añaden gotas de  $\text{H}_2\text{O}$  - aumenta la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  - la señal mencionada se desplaza a 4.8 ppm pues al aumento de la concentración aumenta el número de enlaces

Figura 30. Superposición de espectros  $^1\text{H}$ -RMN [bmim][Cl] nuevo y reutilizado

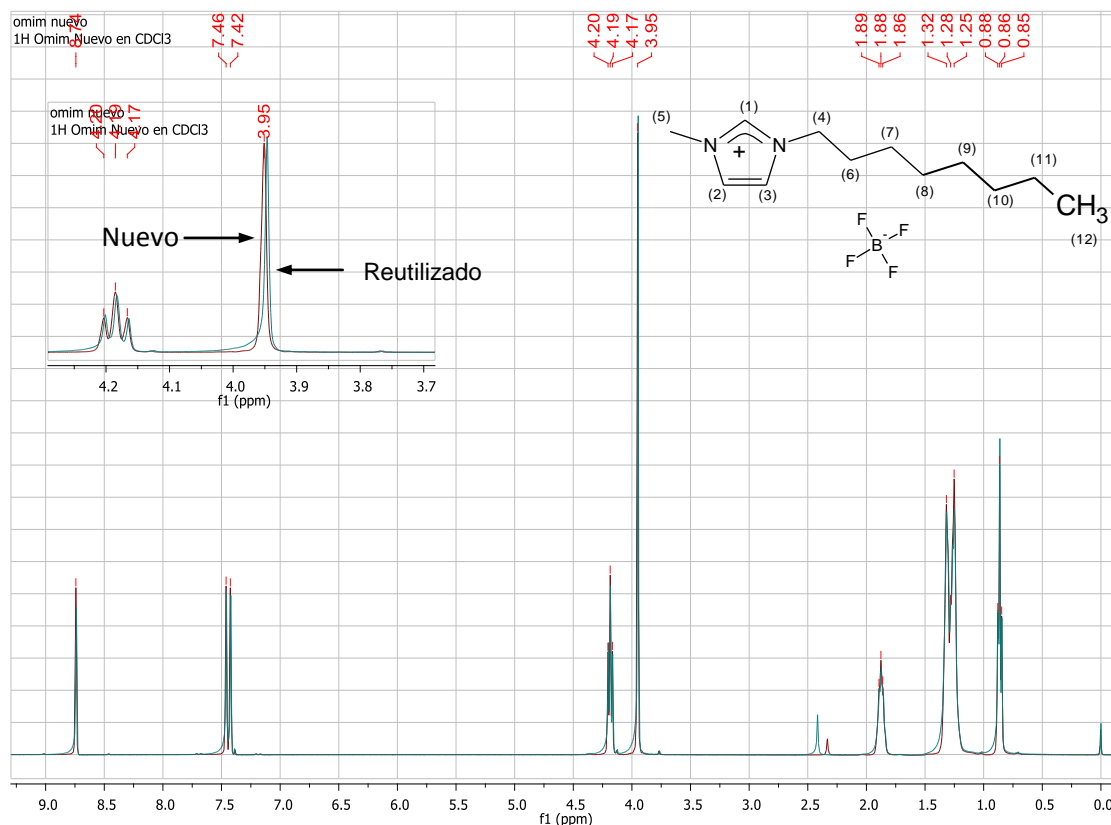


Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

La Figura 31 muestra las señales para el [omim][BF<sub>4</sub>], donde hay superposición de señales espectrales, así como coincidencia de multiplicidad en las mismas, indicando que las soluciones se encuentran a un valor similar de concentración, así como que se trata de el mismo compuesto.

de hidrógeno, los cuales generan un menor apantallamiento, lo que se traduce en un aumento de los ppm.

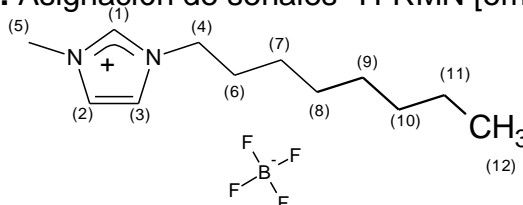
**Figura 31.** Superposición de espectros  $^1\text{H}$ -RMN [omim][BF<sub>4</sub>] nuevo y reutilizado



Fuente: Los autores, ACD/SpecManager.

La Tabla 12 asigna los protones a su correspondiente valor de desplazamiento.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.74 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 4.19 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 1.94 – 1.81 (m, 2H), 1.42 – 1.15 (m, 10H), 0.86 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 3H). El Anexo 9 muestra el espectro para el tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio con la correspondiente integración de señales.

**Tabla 12.** Asignación de señales  $^1\text{H}$ -RMN [omim][BF<sub>4</sub>]



1H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> )		
$\delta$ (pmm)	Asignación	
[omim][BF <sub>4</sub> ]		
8.74 (s, 1H)	N- <u>CH</u> -N	1
7.46 (s, 1H)	N- <u>CH</u> -CH-N	2

7.42 (s, 1H)	N-CH- <u>CH</u> -N	3
4.19 (t, J = 7.4 Hz, 2H)	N- <u>CH<sub>2</sub></u> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4
3.95 (s, 3H)	<u>CH<sub>3</sub></u> -N	5
1.94 – 1.81 (m, 2H)	N-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - <u>CH<sub>2</sub></u> -CH <sub>3</sub>	11
1.42 – 1.15 (m, 10H)	N-CH <sub>2</sub> -( <u>CH<sub>2</sub></u> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	6-10
0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H)	N-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>CH<sub>3</sub></u>	12
0.00 (s)	TMS	

Fuente: Los autores.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- Se desarrollaron destilaciones extractivas a condiciones de presión y temperatura establecidas empleando diferentes líquidos iónicos como agentes extractores, logrando el rompimiento del efecto azeotrópico y como resultado de ello obteniendo un bioetanol destilado con menor cantidad de agua. Para los sistemas ternarios analizados, la eficiencia del extractor siguió la tendencia: [emim][Cl] > [bmim][Cl] > [bmim][BF<sub>4</sub>] > [bmim][OAc] > [omim][BF<sub>4</sub>].
- El análisis termodinámico y el efecto del líquido iónico en la mezcla azeotrópica se analizó por medio del coeficiente de actividad y la volatilidad relativa del bioetanol en un equilibrio líquido-vapor determinando que todos los líquidos iónicos sirvieron para fragmentar el azeótropo, destacando al [emim][Cl] para una futura implementación a nivel industrial.
- Se realizó la síntesis de los líquidos iónicos usando una resina de intercambio aniónico y su caracterización con técnicas analíticas. Los líquidos iónicos sintetizados se obtuvieron con altos porcentajes de rendimiento y pureza.
- Implementando la reutilización de los líquidos iónicos se disminuyó la producción de residuos además, dada la naturaleza de estos compuestos no se generó emisión de volátiles al medio ambiente postulándolos como una alternativa viable para ser empleados como *entrainer* en sistemas de destilaciones extractivas en procesos a escala laboratorio y con trascendencia en aplicaciones industriales.
- Se recomienda aumentar la presión en el sistema de destilación para así reducir el tiempo en el proceso de deshidratación del bioetanol.
-

- Se recomienda implementar un sistema de destilación continuo para facilitar el proceso de destilaciones extractivas cíclicas.

## 6. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación fueron expuestos a la comunidad científica internacional en:

1) 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Foz do Iguazú Brasil del 25 al 29 de Agosto de 2012 en la modalidad de poster con el título "Fuel alcohol dehydration using a sustainable chemical process through an extractive media with Ionic liquids" Cáceres T. Oscar J., Plata L. Javier F., Carreño D. Luz Ángela.

2) XXX Congreso Latinoamericano de Química, CLAC 2012. Cancún México del 27 al 31 de octubre de 2012 en la modalidad de poster con el título "Estudio del proceso de deshidratación del bioetanol utilizando un medio extractivo con cuatro líquidos iónicos a través de un proceso químico sostenible.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] 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.
- [2] POOLE F. Colin, POOLE K. Salwa. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. En: Journal of Chromatography A. 2010, 1217, p. 2268–2286.
- [3] LEI Zhigang, ARLT Wolfgang, WASSERSCHEID Peter. Separation of 1-hexene and *n*-hexane with ionic liquids. En: Fluid Phase Equilibria. 2006, 241, p. 290-299.
- [4] LEI Zhigang, ARLT Wolfgang, WASSERSCHEID Peter. Selection of entrainers in the 1-hexene/*n*-hexane system with a limited solubility. En: Fluid Phase Equilibria. 2007, 260, p. 29-35.
- [5] JORK Carsten, SEILER Matthias, BESTE York-A, ARLT Wolfgang. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. En: J. Chem. Eng. Data. 2004, 49, p. 852-857.
- [6] CARDONA Carlos, SANCHEZ Oscar, MONTOYA María, QUINTERO Julian. “Simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz” En: Scientia et Technica Año XI. 2005, 28, p. 187-192.
- [7] TORRES Jaime, MOLINA Daniel, PINTO Carlos, RUEDA Fernando. “Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de etanol anhidro. Evaluación de propiedades fisicoquímicas” En: Ciencia, Tecnología y Futuro. 2002, 2, p. 71-82.
- [8] SMIGLAK Marcin, METLEN Andreas, ROGERS Robin D. The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials-Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. En: Acc. Chem. Res. 2007, 40, p.1182–1192.

- [9] BRENNECKE Joan F., MAGINN Edward J. Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. En: Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556.
- [10] 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](http://ujdigispace.uj.ac.za:8080/dspace/bitstream/10210/334/1/Mariam_.pdf)>
- [11] FREDLAKE C. P., CROSTHWAITE J. M., HERT D. G., AKI S. N., BRENNECKE J. F. A molecular dynamics investigation of the structural and dynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. En: J. Chem. Eng. Data. 2004, 49, p. 954.
- [12] OLIVEROS B. Johan. Automatización y control regulatorio de una columna de destilación extractiva a nivel planta piloto para la producción de etanol anhidro. 2011, 116 h. Tesis de maestría en Automatización Industrial. Universidad nacional de Colombia.
- [13] UYAZÁN Ana, GIL Iván, AGUILAR Jaime, RODRÍGUEZ Gerardo, CAICEDO Luis. Producción de alcohol carburante por destilación extractiva: Simulación del proceso con glicerol. En: Ingeniería e Investigación. 2004, 24, p. 49.
- [14] ZHAO Jin, CONG-CONG Dong, CHUN-XI Li, HONG Meng, ZI-HAO Wang. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. En: Fluid phase equilibria. 2006, 242, p.147-153.
- [15] Universidad Autónoma de Madrid. Fundamentos de termodinámica – equilibrio de fases. Disponible en: <<http://joule.qfa.uam.es/beta-2.0/temario/tema5/tema5.php>> [citado en agosto de 2012].
- [16] LIAN-ZHONG Zhang, DONG-SHUN Deng, JIAN-ZHI Han, DENG-XIANG Ji, JIAN-BING Ji. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + 2-Propanol + 1-

Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. En: *J. Chem. Eng.* 2007, 52, p. 199-205.

[17] SALAZAR Federico. Estimación del equilibrio líquido vapor utilizando los coeficientes phi-gama. En: Facultad de Ingeniería - Universidad Rafael Landívar, Boletín electrónico 5. 2003.

[18] BRUNSCHWIG, Bruce. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. En: Molecular Materials Research Center [en línea]. 2001. Disponible en: <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>> [citado en septiembre de 2012].

[19] 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 septiembre de 2012].

[20] VÁSQUEZ Cesar, RUIZ Cristobal, ARANGO Diego, CAÍCEDO Rosario, SÁNCHEZ Mauricio, RÍOS Luis, RESTREPO Gloria. Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino. En: *Dyna*. 2007, 74, p. 53-59.

[21] UYAZÁN Ana, GIL Iván, AGUILAR Jaime, RODRÍGUEZ Gerardo, CAICEDO Luis. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. En: *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2008, 25, p. 207-215.

[22] ULUTAN Sevgi, NAKAGAWA Tsutomu. J. Memb. Separability of ethanol and water mixtures through PTMSP-silica membranes in pervaporation. En: *J. of Memb. Sci.* 1998, 143, 275-284.

[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 Ingeniería.

[24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for chloride ion in water. En: ASTM-D512. [en línea]. 1999. Disponible

en:<<http://ia700202.us.archive.org/20/items/gov.law.astm.d512.1999/astm.d512.1999.pdf>>. [citado en junio de 2012].

[25] FALCÓ R. Arturo. Diseño de experimentos (Parte I). Universidad Pontificia Comillas ICAI-ICADE, Madrid. 2009, p. 1-28.

[26] ARCE Alberto, RODRIGUEZ Oscar, SOTO Ana. *Tert*-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid. En: Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, p. 8323-8327.

[27] FERNANDEZ R. Marisol. Síntesis y caracterización del Líquido Iónico Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. Bucaramanga 2011, 70 h, Tesis de pregrado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de de Ciencias Básicas.

[28] VITZ, Jürgen et al. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic Liquids. En: Green Chem, Vol 11 (2009); p. 417-424.

[29] AIST:RIO Spectral Database for Organic Compounds. IR 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. SDBS-No: 19850 IR-NIDA-74274: KBR DISC.

[30] CHANG Hai-Chou, JIANG Jyh-Chiang, CHANG Chao-Yen, SU Jong-Chang, HUNG Chao-Hsin, LIOU You-Chang, LIN Sheng Hsien. Structural Organization in Aqueous Solutions of 1-Butyl-3-methylimidazolium Halides: A High-Pressure Infrared Spectroscopic Study on Ionic Liquids. En: J. Phys. Chem. B. 2008, 112, p. 4351-4356.

[31] JEON Yoonnam, SUNG Jaeho, SEO Choongwon, LIM Hyunjin, CHEONG Hyeonsik, KANG Minhyuck, MOON Bongjin, OUCHI Yukio, KIM Doseok. Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy. En: J. Phys. Chem. B. 2008, 112, p.4735-4740.

[32] ORCHILLÉS A. Vicent, MIGUEL Pablo J, VERCHER Ernesto, ANDREU-MARTINEZ Antoni. Ionic Liquids as Entrainers en Extractive Distillation: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone+Methanol+1-ethyl-3-

methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate. En: J. Chem. Eng. Data. 2007, 52, p. 141-147.

[33] BLANCO M. Ana Maria. ANALISIS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR A 141,3 kPa DE MEZCLAS BINARIAS QUE CON-TIENEN METANOL CON n-ALCANOS (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) Y CONÉSTERES ALQUÍLICOS. Las Palmas de Gran Canaria 1997, 245 h, Tesis de Doctorado (Doctor en ciencias Químicas). Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Facultad de Ciencias Químicas.

[34] HILMEN Eva. Separation of Azeotropic Mixtures:Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation. 2000. 298 h. Tesis de Doctorado. Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology.

[35] GE Yun, ZHANG Lianzhong, YUAN Xingcai, GENG Wei, JI Jianbing. Selection of ionic liquid as entrainers for separation of (wáter + ethanol). En: J. Chem. Thermodynamics. 2008. 40. P 1248-1252.

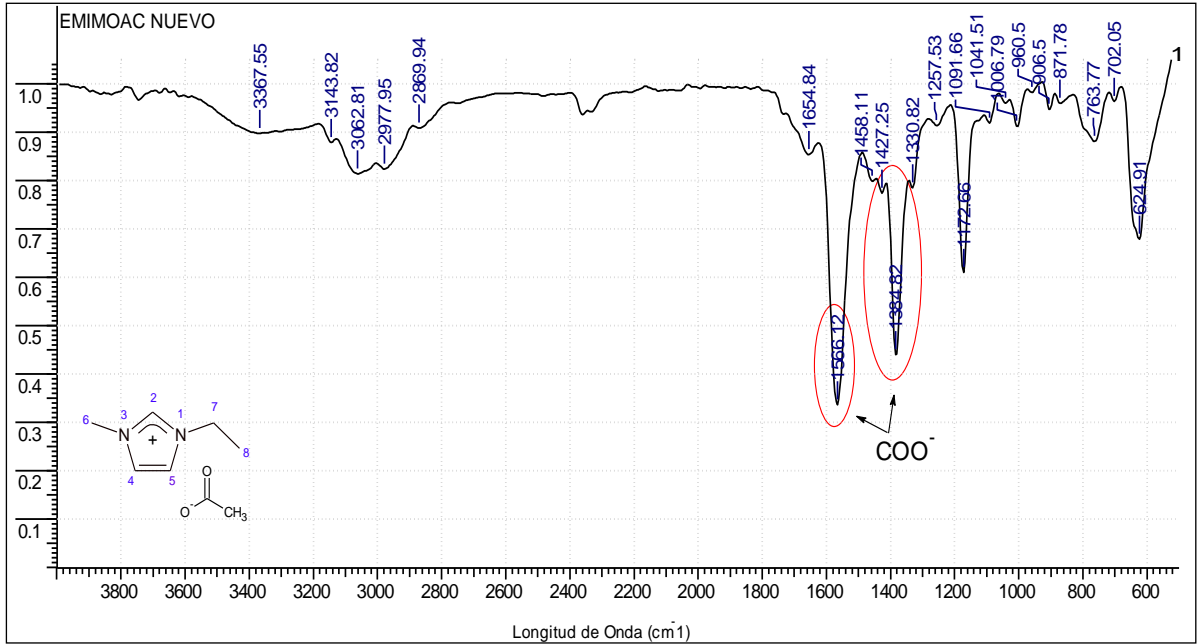
[36] MARTINEZ Isidoro, Propiedades termodinámicas. Disponible en: <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/Appendices/Propiedades%20termicas%20de%20la%20materia.pdf> [citado en agosto de 2012].

[37] METROHM. Análisis iónico, KF Coulometer-Instrucciones para el uso 831. 2003.

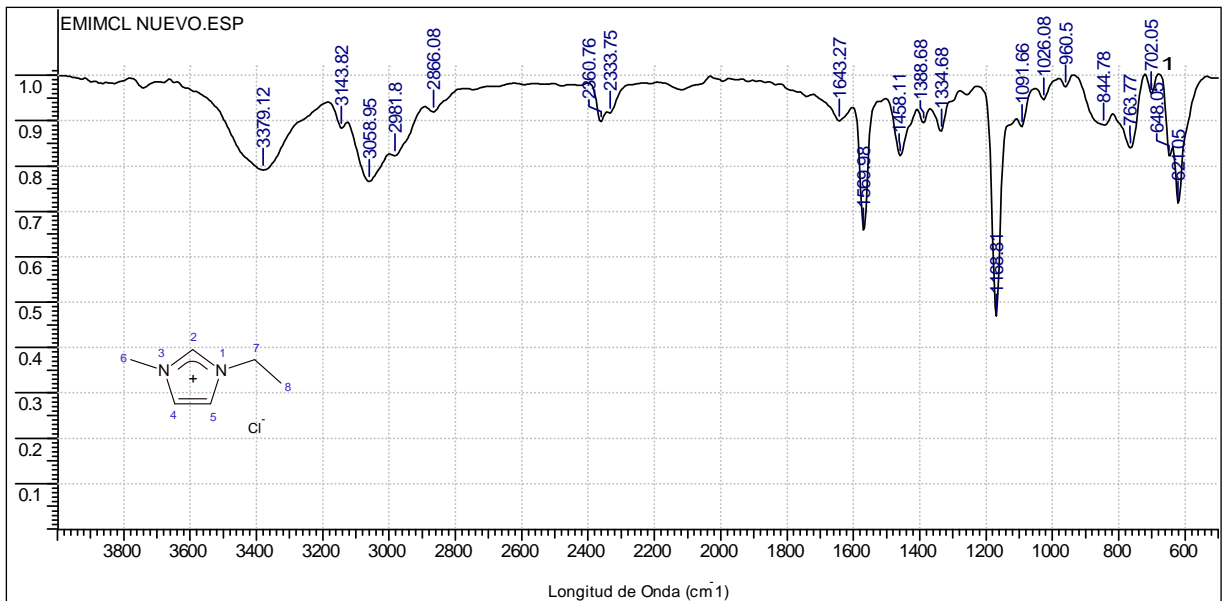
[38] GARCÍA E., de los RÍOS A., HERNÁNDEZ F., LARROSA A., GINESTÁ A., SÁNCHEZ S., LOZANO L., GODÍNEZ C. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. En: IV Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT. 2011. p 66-68.

## ANEXOS

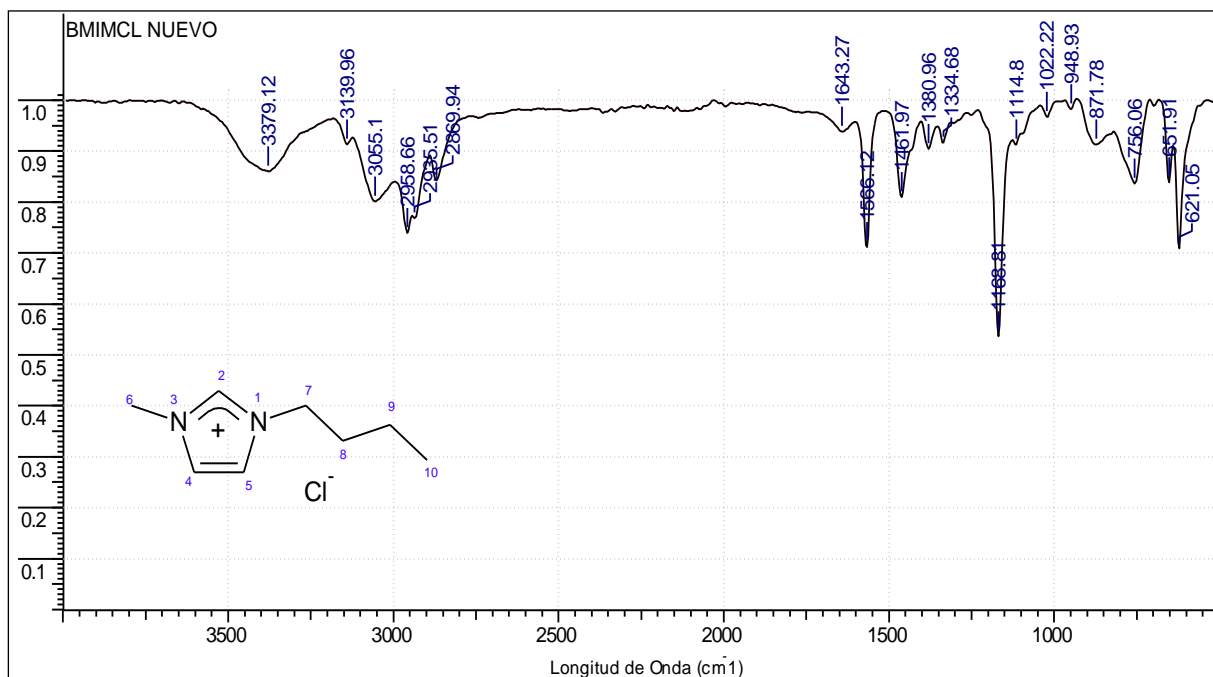
### Anexo 1. Espectro FT-IR Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][OAc].



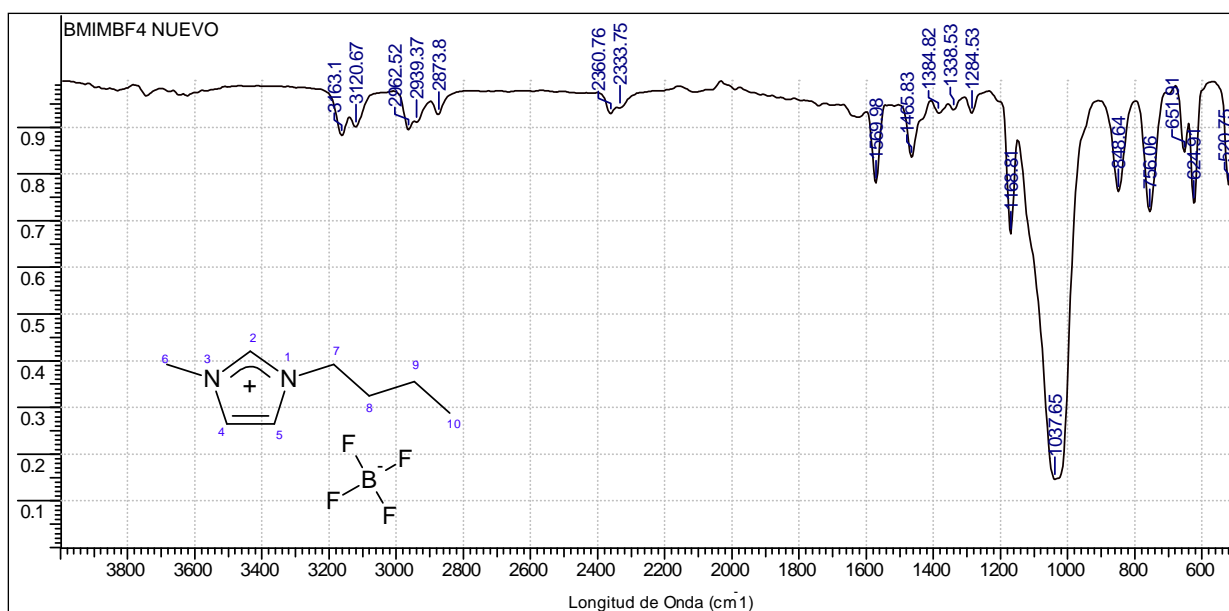
### Anexo 2. Espectro FT-IR Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl]



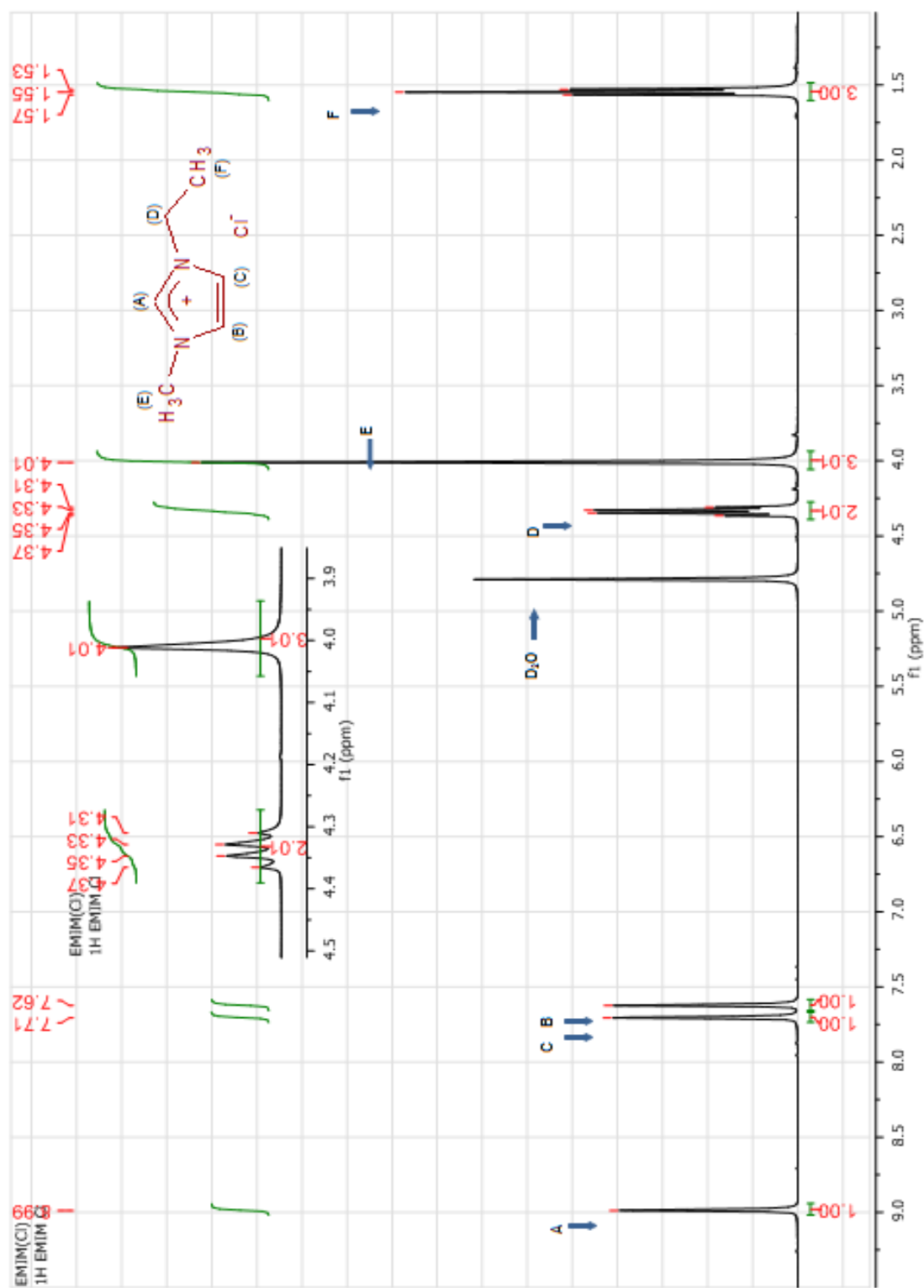
### Anexo 3. Espectro FT-IR Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][Cl]



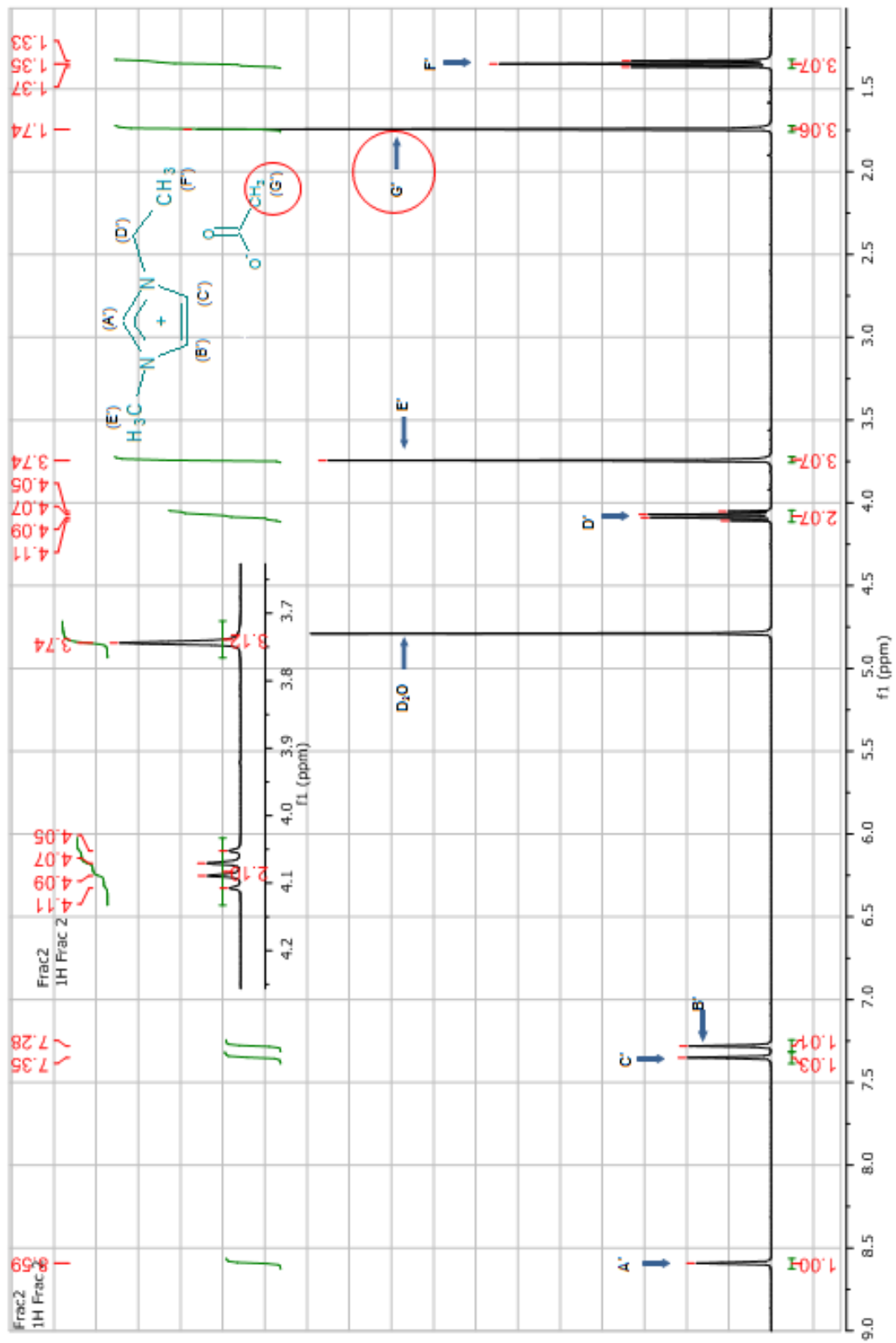
### Anexo 4. Espectro FT-IR Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][BF<sub>4</sub>]



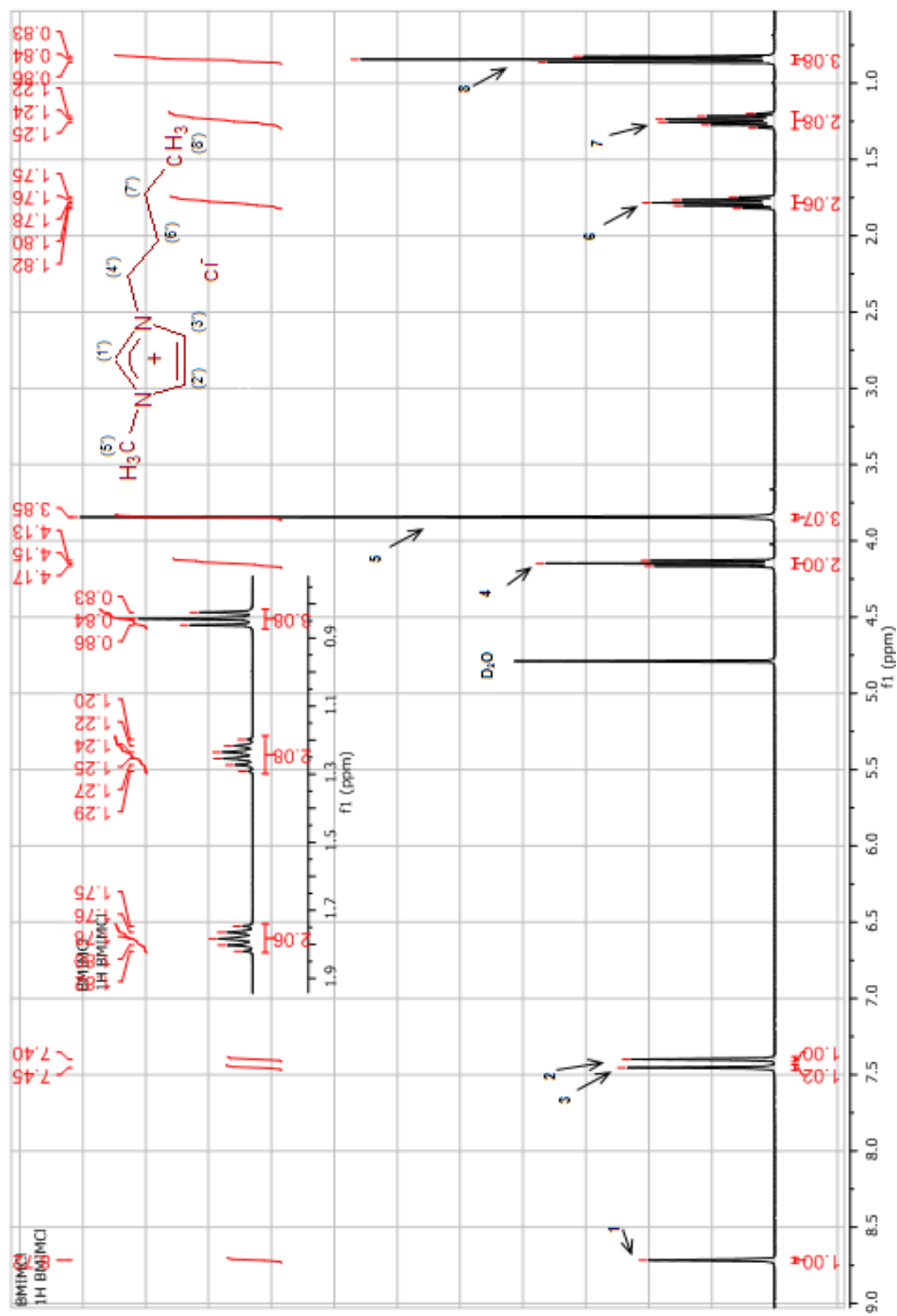
**ANEXO 5.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][Cl].



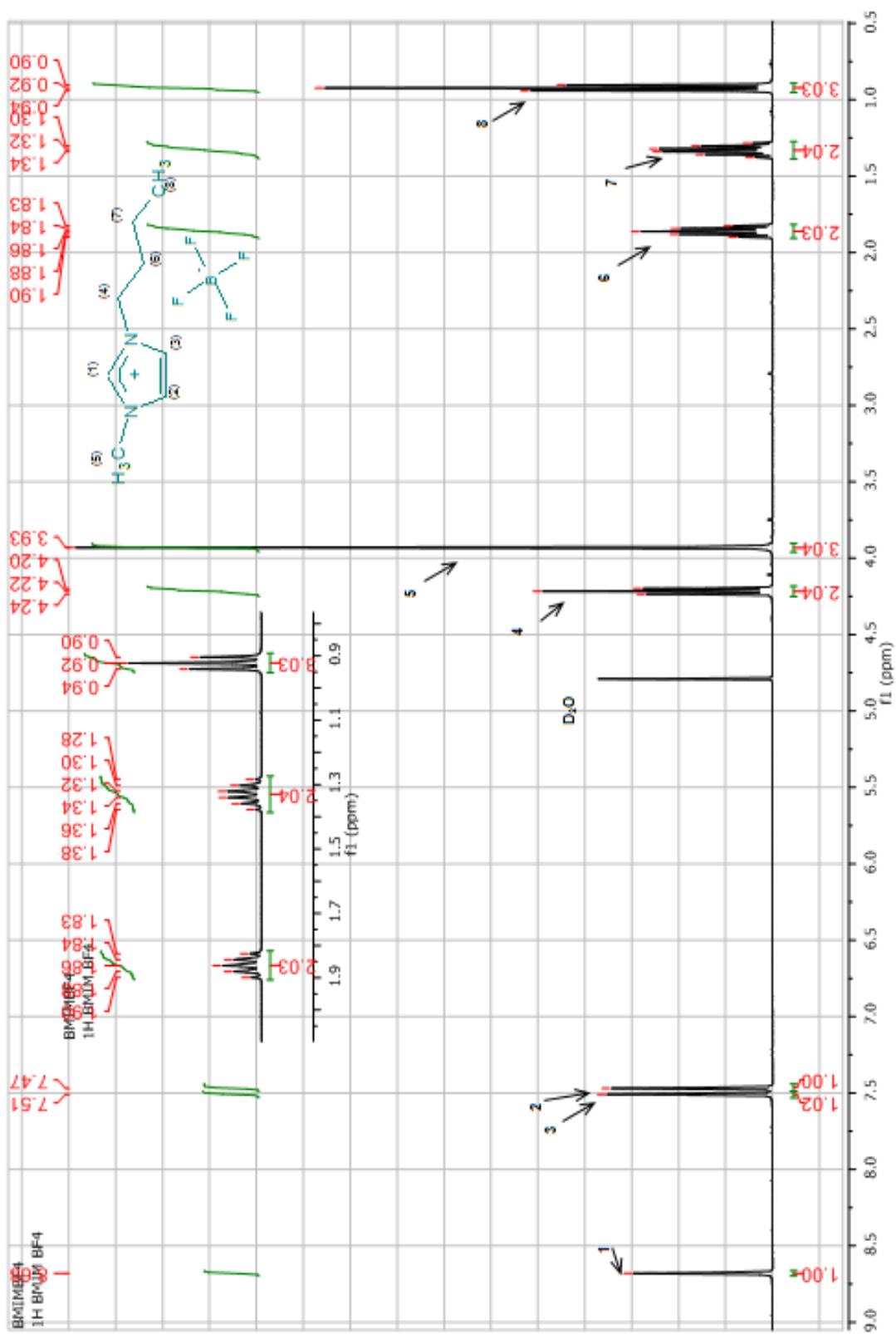
**ANEXO 6.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [emim][OAc].



ANEXO 7. Espectro <sup>1</sup>H-RMN Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][Cl].



**ANEXO 8. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][BF $_4$ ]**



**ANEXO 9.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio [omim][BF<sub>4</sub>].

