

**DESULFURIZACIÓN DE GASOLINA COLOMBIANA A TRAVÉS DE UN  
PROCESO QUÍMICO VERDE UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO  
TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF<sub>4</sub>]  
INMOVILIZADO EN UNA MATRIZ DE CARBÓN ACTIVADO**

**MISAEI DAVID COGOLLO VALDÉS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2016**

**DESULFURIZACIÓN DE GASOLINA COLOMBIANA A TRAVÉS DE UN  
PROCESO QUÍMICO VERDE UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO  
TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF<sub>4</sub>]  
INMOVILIZADO EN UNA MATRIZ DE CARBÓN ACTIVADO**

**MISAEI DAVID COGOLLO VALDÉS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de  
Químico**

**Directora**

**LUZ ÁNGELA CARREÑO DÍAZ, Ph.D.**

**Codirectora**

**MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS, M.Sc.**

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

**2016**

## *Dedicatoria*

*A Dios por darme la sabiduría necesaria para cumplir cada una de mis metas y aspiraciones.*

*A mis padres Esilda Valdés de León y Argenol Cogollo Mejía y mi hermano Elías Ricardo Cogollo Valdés, por creer en mí, brindarme su incondicional apoyo y regalarme las mieles del amor más puro.*

*A mi novia Ana Angulo M. por ser siempre mi motivo de inspiración y compartir a mi lado cada logro y cada reto que nos pone la vida, luchando con perseverancia y mucho amor.*

*A mis amigos Berman, Cristian, Erick, Jorge Luis, Richard, Luis Carlos, Kevin, Fonro, Fernando e Isaac por hacer de cada momento un momento único, irrepetible y siempre especial.*

*A la familia Carrillo García por abrirme las puertas de su hogar y permitirme compartir con ustedes momentos maravillosos.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco enormemente a la Profesora LUZ ÁNGELA CARREÑO por la orientación y el acompañamiento en el desarrollo de este proyecto y por permitirme aprender y conocer aún más el amplio mundo de la química.

A mi codirectora y compañera MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS, por guiarme en cada paso de este largo camino y por siempre adornar cada momento con sus grandiosas ideas.

Al Laboratorio de Polímeros por los análisis termogravimétricos.

Al Laboratorio de Superficies por los análisis de fisisorción de nitrógeno.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X por el apoyo en la cuantificación del azufre total en las muestras de gasolina.

A Lucia por la permanente colaboración en la toma de los espectros infrarrojos y ultravioleta.

A mi compañero Jefersson López J. por aportar y brindarme su ayuda la realización del proyecto.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	23
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	26
2. JUSTIFICACIÓN .....	30
3. OBJETIVOS .....	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
4. MARCO REFERENCIAL .....	33
4.1 QUÍMICA VERDE .....	33
4.2 DEFINICIÓN Y PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS .....	33
4.3 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA QUÍMICA DEL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF <sub>4</sub> ]..	35
4.4 CARBÓN ACTIVADO .....	36
4.5 GASOLINA.....	36

<b>4.6 EXTRACCIÓN CON LÍQUIDOS IÓNICOS .....</b>	<b>37</b>
<b>4.7 INMOVILIZACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS .....</b>	<b>38</b>
<b>4.8. ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>39</b>
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1 REACTIVOS .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2 EQUIPOS.....</b>	<b>42</b>
<b>5.3 METODOLOGÍA DE LA OXIDACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO .....</b>	<b>42</b>
<b>5.4 CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE CARBÓN ACTIVADO .....</b>	<b>43</b>
<b>5.5 CONDICIONES DE OXIDACIÓN .....</b>	<b>44</b>
<b>5.6 ESTABILIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OXIDADO .....</b>	<b>44</b>
<b>5.7 DETERMINACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS FORMADOS.....</b>	<b>45</b>
<b>5.8 METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS ÁCIDOS</b>	<b>45</b>
<b>5.8.1 Cuantificación de grupos ácidos totales sintetizados.....</b>	<b>46</b>
<b>5.8.2 Seguimiento espectroscópico del proceso de oxidación .....</b>	<b>46</b>

<b>5.9 CÁLCULO DE LA RELACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO-LÍQUIDO IÓNICO PARA LA INMOVILIZACIÓN SOBRE LA MATRIZ. ....</b>	<b>47</b>
<b>5.10 METODOLOGÍA PARA LA INMOVILIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO .....</b>	<b>47</b>
<b>5.11 SEGUIMIENTO ESPECTROSCÓPICO DEL PROCESO DE INMOVILIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO .....</b>	<b>48</b>
<b>5.12 ESTABILIDAD POR SOLVENTES DEL MATERIAL SINTETIZADO .....</b>	<b>49</b>
<b>5.12.1 Cálculo de las pérdidas de líquido iónico.....</b>	<b>50</b>
<b>5.13 CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS DE LÍQUIDO IÓNICO POR MÉTODO ESPECTROSCÓPICO.....</b>	<b>50</b>
<b>5.14 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DEL COMPOSITO PREPARADO .....</b>	<b>51</b>
<b>5.15 ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES.....</b>	<b>51</b>
<b>5.16 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO .....</b>	<b>52</b>
<b>5.17 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES AZUFRADOS .....</b>	<b>53</b>

<b>5.18 DESULFURACIÓN DE MUESTRAS MODELO DE COMBUSTIBLE UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO INMOVILIZADO SOBRE LA MATRIZ DE CARBÓN ACTIVADO .....</b>	<b>54</b>
<b>5.19 ENSAYOS PRELIMINARES DE DESULFURACIÓN .....</b>	<b>55</b>
<b>5.20 VARIACIÓN DEL FLUJO DE GASOLINA SINTÉTICA EN EL MÉTODO DE DESULFURACIÓN.....</b>	<b>56</b>
<b>5.21 VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL MÉTODO DE REMOCIÓN DE AZUFRE .....</b>	<b>56</b>
<b>5.22 REPRODUCCIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>57</b>
<b>5.23 ANÁLISIS DE LA REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE .....</b>	<b>58</b>
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
<b>6.1 CUANTIFICACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS SOBRE EL CARBÓN ACTIVADO OXIDADO .....</b>	<b>59</b>

<b>6.2 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO CON EL LÍQUIDO IÓNICO INMOVILIZADO.....</b>	<b>62</b>
<b>6.2.1 Resultados de la caracterización por espectroscopia infrarroja.....</b>	<b>62</b>
<b>6.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....</b>	<b>64</b>
<b>6.4 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES.....</b>	<b>66</b>
<b>6.5 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD POR SOLVENTES ...</b>	<b>67</b>
<b>6.6 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN PORCENTUAL CORRESPONDIENTE AL LÍQUIDO IÓNICO SOBRE EL MATERIAL SINTETIZADO.....</b>	<b>69</b>
<b>6.7 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO .....</b>	<b>70</b>
<b>6.7.1 Curva de calibración para la cuantificación de tiofeno.. .....</b>	<b>70</b>
<b>6.7.2 Curva de calibración para la cuantificación de benzotiofeno.....</b>	<b>72</b>
<b>6.8 ENSAYOS PRELIMINARES .....</b>	<b>73</b>
<b>6.9 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO DE LA SOLUCIÓN AZUFRADA.....</b>	<b>77</b>

<b>6.10 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DESULFURIZACIÓN.....</b>	<b>78</b>
<b>6.11. VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE ADSORBENTE A LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL MÉTODO.....</b>	<b>81</b>
<b>6.12 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE.....</b>	<b>83</b>
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>85</b>
<b>8. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>87</b>
<b>CITAS .....</b>	<b>88</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>96</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Estructura del líquido iónico -butill-3-metilimidazolio [BMIM][BF <sub>4</sub> ].	35
<b>Figura 2:</b> Compuestos azufrados presentes en la gasolina.	38
<b>Figura 3:</b> a) Carbón activado en presentación granular, b) carbón activado molturado y tamizado.	43
<b>Figura 4:</b> a) Oxidación del carbón activado, b) carbón oxidado.	44
<b>Figura 5:</b> Reacciones de oxidación del carbón activado e inmovilización del líquido iónico sobre la superficie de la matriz carbonacea.	48
<b>Figura 6:</b> a) Inmovilización del líquido iónico sobre la matriz de carbón activado, b) Carbón con el líquido iónico inmovilizado.	48
<b>Figura 7:</b> a) Analizador termogravimétrico TA serie DISCOVERY, b) Analizador y caracterizador de superficies Micrometrics serie 3Flex.	52
<b>Figura 8:</b> Cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID.	53
<b>Figura 9:</b> a) Montaje desulfurización, b) Carbón con el líquido iónico inmovilizado (adsorbente).	55
<b>Figura 10.</b> Montaje de desulfurización con variación de temperatura.	57

<b>Figura 11:</b> Numero de equivalentes-gramo ácidos por gramo de carbón activado oxidado.....	<b>61</b>
<b>Figura 12:</b> a) Espectro IR carbón activado Sigma Aldrich, b) Espectro IR líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, c) Carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.....	<b>63</b>
<b>Figura 13:</b> Resultados análisis termogravimétrico aplicado al carbón con el líquido iónico.....	<b>65</b>
<b>Figura 14:</b> Porcentajes de pérdidas de masa en el carbón con el líquido iónico debido al ataque con solventes.....	<b>68</b>
<b>Figura 15:</b> Cromatograma mezcla de patrones de tiofeno y benzotiofeno en isooctano. 1) Pico cromatográfico correspondiente al tiofeno, 2) pico cromatográfico correspondiente al benzotiofeno.....	<b>73</b>
<b>Figura 16:</b> Comparación por ciclos de extracción de las concentraciones finales de las soluciones pasadas por el filtro de carbón activado.....	<b>75</b>
<b>Figura 17:</b> Comparación por ciclos de extracción de las concentraciones finales de las soluciones pasadas por el filtro de carbón activado con el líquido iónico.....	<b>76</b>
<b>Figura 18:</b> Variación de la concentración de azufre total después de cada ciclo de desulfurización.....	<b>78</b>
<b>Figura 19:</b> Concentraciones finales después de cada ciclo de extracción al variar la temperatura del método.....	<b>80</b>

**Figura 20:** Resultados de la duplicación del material adsorbente en el método de desulfurización..... **82**

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas y químicas [BMIM][BF <sub>4</sub> ].....	<b>35</b>
<b>Tabla 2:</b> Resumen de las pruebas de desulfurización. Los experimentos con CA hacen referencia al uso de solo Carbón Activado.....	<b>58</b>
<b>Tabla 3:</b> Resultados de la cuantificación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón oxidado.....	<b>60</b>
<b>Tabla 4:</b> Análisis del área superficial de los materiales.....	<b>66</b>
<b>Tabla 5:</b> Curva de calibración para la cuantificación del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en solución acuosa.....	<b>69</b>
<b>Tabla 6:</b> Ecuación para la cuantificación de [BMIM][BF <sub>4</sub> ] en solución.....	<b>70</b>
<b>Tabla 7:</b> Datos correspondientes a la curva de calibración de tiofeno.....	<b>71</b>
<b>Tabla 8:</b> Ecuación para la cuantificación del azufre derivado del tiofeno.....	<b>71</b>
<b>Tabla 9:</b> Datos correspondientes a la curva de calibración de benzotiofeno.....	<b>72</b>
<b>Tabla 10:</b> Ecuación para la cuantificación del azufre derivado del benzotiofeno.....	<b>72</b>
<b>Tabla 11:</b> Resultados desulfurización de 5 mL de solución azufrada utilizando el carbón activado a un flujo de 0,5 mL/min y a una temperatura de 25 °C.....	<b>74</b>

<b>Tabla 12:</b> Resultados desulfuración de 5 mL de solución azufrada utilizando el composito con un flujo de alimentación de 0,5 mL/min y a una temperatura de 25°C.....	<b>75</b>
<b>Tabla 13:</b> Resultados de la Variación del flujo en el método de desulfurización.....	<b>77</b>
<b>Tabla 14:</b> Resultados de la variación de la temperatura en el método de desulfurización.....	<b>79</b>
<b>Tabla 15:</b> Desulfurización de 5 mL de solución con 500 ppm de azufre total con 0,300g de carbón activadon con líquido iónico.....	<b>81</b>
<b>Tabla 16.</b> Resultados de reutilización del carbón activado con el líquido iónico.....	<b>83</b>

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo 1:</b> Espectro carbón activado Sigma Aldrich.....	<b>98.</b>
<b>Anexo 2:</b> Carbón oxidado por 3 horas en ácido nítrico concentrado.....	<b>98</b>
<b>Anexo 3:</b> Carbón oxidado por 6 horas en ácido nítrico concentrado.....	<b>99</b>
<b>Anexo 4:</b> Carbón oxidado por 8 horas en ácido nítrico concentrado.....	<b>99</b>
<b>Anexo 5:</b> Análisis Termogravimétrico del carbón activado Sigma Aldrich.....	<b>100</b>
<b>Anexo 6:</b> Análisis Termogravimétrico del carbón activado oxidado por 8h.....	<b>100</b>
<b>Anexo 7:</b> Análisis Termogravimétrico del carbón activado oxidado con líquido iónico después de lavado con agua destilada.....	<b>101</b>
<b>Anexo 8:</b> Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> del carbón activado Sigma Adrich.....	<b>101</b>
<b>Anexo 9:</b> Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> del carbón activado oxidado.....	<b>102</b>
<b>Anexo 10:</b> Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> del carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.....	<b>102</b>
<b>Anexo 11:</b> Resultados estabilidad por solventes.....	<b>103</b>
<b>Anexo 12:</b> Espectro UV-VIS del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolío.....	<b>104</b>

<b>Anexo 13:</b> Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en los ensayos preliminares con carbón activado.....	<b>104</b>
<b>Anexo 14:</b> Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en los ensayos preliminares con carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.....	<b>105</b>
<b>Anexo 15:</b> Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en la variación de los flujos del método de desulfurización con carbón activado con líquido iónico inmovilizado.....	<b>106</b>
<b>Anexo 16:</b> Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en la variación la temperatura en el método de desulfurización con carbón activado con líquido iónico inmovilizado.....	<b>106</b>
<b>Anexo 17:</b> Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en la desulfuración a una relación de 0,300g de carbón activado con líquido por 5 mL de solución azufrada.....	<b>107</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

**BDC:** Barriles por día calendario.

**HDS:** Hidrodesulfurización.

**SO<sub>x</sub>:** Óxidos de azufre.

**NO<sub>x</sub>:** Óxidos de nitrógeno.

**ECOPETROL:** Empresa colombiana de petróleos.

**LIQS:** Laboratorio de Investigación en Química Sostenible.

**[BMIM][BF<sub>4</sub>]:** Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.

**TGA:** Thermogravimetric Analysis.

**UV-VIS:** Ultravioleta – Visible.

**CA:** Carbón activado.

**ppm:** Partes por millón.

**Tr:** Tiempo de retención.

**IR:** Infrarrojo.

## RESUMEN

**TITULO: DESULFURIZACIÓN DE GASOLINA COLOMBIANA A TRAVÉS DE UN PROCESO QUÍMICO VERDE UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF<sub>4</sub>] INMOVILIZADO EN UNA MATRIZ DE CARBÓN ACTIVADO\***

**AUTOR: MISAEL DAVID COGOLLO VADÉS\*\***

**Palabras claves:** Desulfurización, líquidos iónicos, inmovilización, gasolina.

Las consecuencias ambientales del alto consumo de combustibles fósiles que contienen cantidades significativas de compuestos azufrados han promovido el estudio y la investigación de nuevas alternativas que permitan eliminar estos componentes mejorando la calidad de los hidrocarburos en Colombia para que estos generen el menor impacto ambiental. Actualmente, el proceso de desulfurización implementado en el refinamiento de los combustibles es el conocido como hidrodesulfurización, este proceso aunque ha mostrado buenos resultados en la reducción de organoazufrados alifáticos posee dificultades para el tratamiento de compuestos azufrados aromáticos que son esencialmente los más abundantes en combustibles como la gasolina.

Con el objetivo de proponer una alternativa de apoyo al hidrot ratamiento, en este proyecto de investigación se estudió la desulfuración de un combustible modelo y la aplicación en gasolina comercial a través de la remoción de tiofeno y benzotiofeno (compuestos azufrados presentes en la gasolina resistente al hidrot ratamiento) de muestras patrones con una concentración de 500 ppm de azufre.

Para la desulfuración de las muestras se preparó un composito selectivo a moléculas azufradas, compuesto del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio inmovilizado en una matriz de carbón activado y se caracterizó por FTIR, TGA y BET. El uso de este nuevo material permitió reducir la concentración de azufre en las muestras estudiadas de 500 ppm a 98 ppm utilizando 0,300 g del sólido por cada 5 mL de gasolina modelo.

Mediante el uso del material sólido que contiene un líquido iónico selectivo inmovilizado sobre carbón activado es posible remover hasta un 80% de compuestos aromáticos azufrados con ventajas adicionales de reciclado, reutilización, menor inversión de tiempo y significativamente menos cantidades de líquido iónico.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora, Luz Ángela Carreño Díaz. Codirectora, Marisol Fernández Rojas.

## ABSTRACT

**TITLE: DESULFURIZATION OF COLOMBIAN GASOLINE THROUGH A GREEN CHEMICAL PROCESS USING THE IONIC LIQUID 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM TETRAFLUOROBORATE [BMIM][BF<sub>4</sub>] IMMOBILIZED IN A MATRIX OF ACTIVATED\*.**

**AUTHOR:** MISAEL DAVID COGOLLO VALDÉS\*\*

**KEYWORDS:** Desulfurization, ionic liquids, immobilization, gasoline.

Environmental consequences of high consumption of fossil fuels containing significant amounts of sulfur compounds have promoted the study and research of new alternatives to remove these components in order to improve the quality of fuels in Colombia and generate least environmental impact. Nowadays, the most widely used process for removing sulfur compounds during refining is known as hydrodesulfurization, this process although has shown good results in the reduction of aliphatic organosulfur has drawbacks for removal of aromatic sulfur compounds.

With the aim of proposing a treatment to be applied after the hydrotreating, in this research desulphurization with an immobilized ionic liquid on active carbon has been tested on model mixes and enriched real commercial gasoline. The model mixes containing thiophene and benzothiophene at concentration of 500 ppm of sulfur were passed through a fix bed reactor containing the composite.

The sulfur selective ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate was immobilized on a solid matrix of activated carbon. Characterization of the material has been performed by FTIR, TGA, and BET. Desulfurization has shown that by using the composite is possible to reduce the sulfur concentration from 500 to 98 ppm using 0,300 g of solid per 5 ml of model gasoline.

By using a solid material containing a selective ionic liquid immobilized on carbon active it is possible removal percentages of up to 80% of aromatic sulfur compounds with additional advantages of recyclability, reuse, less time consuming, and significantly less amount of IL.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Sciences. School of Chemical. . Directora, Luz Ángela Carreño Díaz. Codirectora, Marisol Fernández Rojas.

## INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial y económico global ha impulsado ampliamente la demanda nacional de combustibles fósiles, los cuales en su composición contienen cantidades significativas de compuestos azufrados. Estos compuestos azufrados existentes en los diferentes hidrocarburos comerciales son transformados a SO<sub>x</sub> después de la combustión causando un gran impacto en la salud humana y en el medio ambiente en general, debido a que la producción de SO<sub>x</sub> es responsable de la lluvia ácida, el agotamiento de la capa de ozono y la insuficiencia respiratoria en los seres humanos, <sup>1</sup> provocando enfermedades cardiovasculares y respiratorias como el asma y la bronquitis crónica. Por lo tanto, la desulfuración de los combustibles es extremadamente importante para las industrias de energía y en general para la salud humana.<sup>2</sup>

Combustibles como la gasolina y el diésel, ampliamente usados a nivel global, contienen concentraciones de compuestos azufrados en el rango de 10.000 a 30.000 ppm en el petróleo crudo, por lo tanto eliminar estos agentes contaminantes implica un esfuerzo financiero importante. La creciente y actual preocupación ambiental por la regulación de contaminantes, que cada vez es más estricta, ha promovido el desarrollo de plantas y métodos con el fin de eliminar los efectos causados por compuestos basados en azufre, que paralelamente generan problemas en las refinerías y en el funcionamiento de plantas tales como el envenenamiento de catalizadores, aceleración de corrosión y las altas emisiones de dióxido de azufre, producto de la combustión en vehículos automotores, barcos, hornos etc.<sup>3</sup>

En Colombia, la venta de gasolina ha aumentado a un valor promedio de 80.421 BDC (barriles por día calendario), este aumento del consumo ha impulsado la construcción de reglamentos sobre la calidad del combustible en términos de la cantidad de azufre, esencial causante de contaminación atmosférica.

En Colombia las empresas comercializadoras de gasolina deben cumplir las especificaciones legales enmarcadas en la Resolución 1180 del 21 de julio de 2006 expedida por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y el Ministerio de Minas y Energía, en la que se establece que la gasolina para su comercialización debe contener una cantidad máxima en contenido de azufre de 300 ppm.<sup>4-5</sup>

Actualmente, el proceso de desulfuración empleado por la empresa ECOPETROL es la Hidrodesulfuración Catalítica, un método reductivo que consiste en causar la ruptura de los enlaces carbono-azufre en la superficie de un catalizador (cobre, níquel, molibdeno) en presencia de hidrógeno generando continuamente  $H_2S$ , el cual posteriormente es separado para obtener un combustible de alta calidad debido a que este gas corroe las superficies metálicas de contenedores y ductos metálicos<sup>3</sup>. Este procedimiento es efectivo para compuestos azufrados sencillos (dimetilsulfuro, butilmercaptano, etilmetilsulfuro) a diferencia de compuestos más complejos presentes en la gasolina como son el tiofeno, benzotiofeno y derivados sustituidos los cuales se resisten a la reducción debido al impedimento estérico entre las moléculas y el catalizador. La hidrodesulfuración es un método costoso a causa de la necesidad de inversión continua en la producción de hidrógeno y a las pérdidas del índice de octanaje del combustible por la saturación de olefinas.<sup>6</sup>

Una propuesta para afrontar esta problemática es el uso de métodos químicos verdes alternativos que permitan la reducción del contenido de compuestos azufrados, disminuyendo costos de producción y la presencia de subproductos no deseados para de esta manera generar un producto más limpio con menores costos en el proceso de producción y menor impacto ambiental.

Una opción interesante y atractiva es el uso de líquidos iónicos como medio extractivo, estos, son compuestos que están formados exclusivamente por iones y se encuentran en estado líquido a temperaturas moderadas (considérese un límite superior del orden de los 100°C). Los líquidos iónicos poseen excelentes propiedades como, una baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, alta solubilidad para compuestos orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos, amplio rango de puntos de fusión y la posibilidad de modificar sus propiedades al variar la estructura de los iones. La implementación de líquidos iónicos como medio extractivo permitirá reducir la contaminación ambiental generada por la quema del combustible debido que algunos poseen selectividad por los compuestos azufrados, favoreciendo la producción de combustibles más acorde a parámetros ambientales.<sup>7</sup>

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La creciente demanda de combustibles fósiles ha generado problemas ambientales como lo es la contaminación de aire, agua y suelos, así como los problemas que acarrea esta misma. Esto se debe a que los combustibles utilizados para la producción de energía contienen cantidades significativas entre otros de compuestos azufrados que al entrar en combustión se oxidan transformándose en óxidos de azufre, los cuales son liberados a la atmósfera.<sup>8</sup>

Entre las grandes consecuencias de la contaminación se encuentra la lluvia ácida. La lluvia ácida, es un término muy amplio que se refiere a una mezcla de sedimentación húmeda y seca (materiales depositados) de la atmósfera que contienen cantidades más altas de las normales de ácidos nítrico y sulfúrico. Los precursores químicos de la formación de la lluvia ácida provienen de fuentes naturales, como los volcanes y la vegetación en descomposición, y de fuentes antropogénicas, principalmente las emisiones de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) que resultan de la quema de los combustibles fósiles.<sup>9</sup> La lluvia ácida causa la acidificación de lagos, arroyos y contribuye a dañar los árboles en terrenos elevados y muchos suelos sensibles de bosques. Además, la lluvia ácida acelera el deterioro de los materiales de construcción y las pinturas, incluyendo edificios, estatuas y esculturas irremplazables que son parte de nuestra herencia cultural.<sup>10</sup> La lluvia ácida también repercute en la salud de las personas puesto que los contaminantes que interactúan en la atmósfera forman partículas finas de sulfato y nitrato que pueden ser transportadas por el viento a grandes distancias y ser inhaladas profundamente hasta llegar dentro de los pulmones de las personas. Muchos estudios científicos han establecido una relación entre los niveles elevados de partículas finas y el aumento de las enfermedades y las muertes

prematuras provocadas por problemas cardíacos y pulmonares, tales como el asma y la bronquitis.<sup>11</sup>

Uno de los combustibles con mayor demanda sobre el territorio nacional es la gasolina, esta mezcla compleja de hidrocarburos destilados del petróleo en la fracción de 40°C a 140° tiene en Colombia un valor de consumo promedio que se sitúa alrededor de los 80.000 BDC de los cuales el 91,9% es usado como combustible en el sector de transporte<sup>3</sup>. Las fracciones de gasolina recién destilada del petróleo comprenden valores importantes de compuestos azufrados (tiofenos, sulfuros cíclicos, disulfuros y mercaptanos) que oscilan entre los 10.000 y 30.000 ppm, por lo que al relacionar el alto consumo social de este combustible con las altas concentraciones de azufre y la relación directa que poseen estos componentes químicos con la contaminación atmosférica, es importante determinar la eliminación de la mayor cantidad posible de los diversos compuestos azufrados presentes en los derivados del petróleo.

A nivel industrial los compuestos azufrados presentes en los combustibles destilados generan otros problemas económicos a parte de la contaminación atmosférica, entre estos se destaca que los organoazufrados promueven la corrosión debido su afinidad por los metales, siendo necesario la reposición de estructuras y maquinaria corroídas, o sus partes, tales como tubos condensadores, silenciadores de tubos de escape, conductos y tuberías, el repintado periódico de estructura cuyo motivo principal es evitar la corrosión, o el costo de adquisición y mantenimiento de las tuberías con protección catódica<sup>3</sup>.

Actualmente, para desulfurar la gasolina empresas como ECOPETROL emplean un proceso reductivo denominado “hidrodesulfuración (HDS)” para poder producir

un combustibles con menores concentraciones de azufre. Aunque el proceso de hidrotratamiento ha sido muy eficaz para la reducción de los niveles de azufre, seguir mejorando la eficiencia de la hidrosulfuración se limita a condiciones de funcionamiento cada vez más severas con un aumento proporcional de los costos. Por otra parte, cuando se necesita la hidrosulfuración profunda de combustibles de motor, no sólo la energía y el consumo de hidrógeno aumenta, también las reacciones secundarias no deseadas (como la saturación de las olefinas y la generación de H<sub>2</sub>S). Tales reacciones secundarias resultan en una disminución en el número de octano de la gasolina y el aumento de la corrosión en los equipos metálicos.<sup>12</sup>

Un ejemplo muy significativo de la importancia de la eliminación de productos secundarios como H<sub>2</sub>S de los combustibles se plantea sobre el gas natural, esta fuente de energía también derivada del petróleo maneja concentraciones de sulfuro de hidrógeno relativamente pequeñas (aproximadamente 60 ppm). En el año 2000 la empresa Atkins Consultants Ltd.<sup>13</sup> realizó un estudio para la empresa ECOPETROL (empresa extractora de gas natural en Colombia) en donde destacó la presencia de H<sub>2</sub>S en el gas natural (concentraciones mayores a 15 ppm), el cual, al entrar en contacto con el metal de los gasoductos y en presencia de agua, genera aceleración local de la corrosión en la tubería por presencia de sulfuro de hierro. Así mismo mencionó, que durante la combustión se facilita la formación de dióxidos de azufre (SO<sub>2</sub>), que a su vez constituyen un ácido al entrar en contacto con agua generando un amplio impacto de acidificación en el suelo, en las aguas superficiales, en los organismos vivos y en las estructuras o edificaciones, todo esto justifica la necesidad de implementar un alto control en la producción secundaria de H<sub>2</sub>S en el proceso de hidrosulfuración.

A pesar de que el procedimiento de hidrodeshulfurización se ha mostrado como un método eficiente, el problema trascendental del hidrotratamiento es la dificultad que presenta al tratar de reducir compuestos azufrados como el Tiofeno y el Benzotiofeno presentes en la gasolina debido a la resistencia a la reducción o hidrogenación a causa del impedimento estérico entre estos analitos y el catalizador. Por esta razón, es importante implementar un método de desulfurización de gasolina eficaz que ayude a reducir las emisiones de agentes químicos contaminantes al ambiente, pero que a su vez proyecte acompañar la técnica de hidrotratamiento con el gran propósito de reducir costos y efectos secundarios en la calidad del producto terminado.<sup>14</sup>

## 2. JUSTIFICACIÓN

Para dar solución a estos problemas ambientales se ha trabajado en diferentes métodos de desulfurización de combustibles, adicionales a la hidrodeshulfuración entre los que destacan: la desulfurización oxidativa<sup>14</sup>, la desulfurización por adsorción<sup>16</sup> y la extracción con líquidos iónicos<sup>17-19</sup>. De las técnicas anteriores la extracción con líquidos iónicos además de ser el método más limpio proporciona mejores resultados, esto se debe a que los demás procesos presentan dificultades tales como, el impedimento estérico entre el catalizador y los reactivos<sup>15</sup>, uso de solventes orgánicos volátiles y, la costosa regeneración de compuestos adsorbentes<sup>20</sup>.

Las propiedades de los líquidos iónicos se pueden variar diseñándolo específicamente para cada aplicación. En general, se caracterizan por tener bajas presiones de vapor, alta estabilidad térmica y no inflamabilidad.<sup>21</sup>

Estudios recientes sobre la desulfurización de combustibles utilizando como medio extractivo líquidos iónicos se han desarrollado en el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible (LIQS) de la Universidad Industrial de Santander denominados “*Optimización de un proceso limpio para la desulfurización de combustible Diesel colombiano utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]*” y “*Desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF<sub>4</sub>] y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] como medio extractivo*” en los que se realizaron extracciones líquido-líquido de compuestos azufrados (Tiofeno, Benzotiofeno, Dibenzotiofeno y

Difenilsulfuro) logrando remociones del 61,2% y 69.8% para tiofeno y dibenzotiofeno.<sup>22-23</sup>

Basados en los resultados obtenidos en las investigaciones antes mencionadas, en este trabajo de investigación se buscaba estudiar y determinar las condiciones óptimas de extracción de tiofeno y benzotiofeno presentes en la gasolina colombiana a través del estudio del proceso de desulfuración mediante la preparación de un composito conformado por el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] inmovilizado en una matriz de carbón activado aplicado a muestras sintéticas. Asimismo, evaluar la estabilidad mecánica y térmica del nuevo material sintetizado y su efectividad para reducir la concentración de azufre en muestras reales de gasolina extra enriquecida a valores menores de 300 ppm, generando un combustible de mejor calidad.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Utilizar un proceso químico limpio empleando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] soportado en una matriz de carbón activado para desulfurar gasolina favoreciendo la reducción de emisión de gases tóxicos al medio ambiente.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Inmovilizar el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] en una matriz de carbón activado.
- Caracterizar el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] soportado en la matriz de carbón activado.
- Preparar muestras sintéticas de gasolina con tiofeno y benzotiofeno con el propósito de evaluar el proceso de desulfurización utilizando el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] soportado.
- Estudiar y establecer las condiciones óptimas del método de desulfurización utilizando el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] sobre el carbón activado mediante la cuantificación por cromatografía de gases.
- Aplicar las condiciones óptimas establecidas experimentalmente para la desulfurización de muestras reales de gasolina enriquecida con tiofeno y benzotiofeno.

## **4. MARCO REFERENCIAL**

### **4.1 QUÍMICA VERDE**

El concepto de química verde está íntimamente asociado con la prevención de la contaminación ambiental mediante el diseño de procesos y productos químicos que no posean efectos desfavorables al medio ambiente. La misión de la química verde viene definida como “promover el desarrollo y uso de tecnologías químicas innovadoras que reduzcan o eliminen el uso o generación de sustancias dañinas en el diseño, manufactura y uso de productos químicos”.<sup>24</sup>

Los objetivos de la química verde han sido definidos de manera más específica como “el establecimiento de los principios para la síntesis y aplicación de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen completamente el uso y producción de materiales que sean dañinos al medio ambiente”.<sup>24</sup>

### **4.2 DEFINICIÓN Y PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS**

Los líquidos iónicos (LI) son una clase de nuevos disolventes con propiedades muy interesantes que están atrayendo la atención de un ascendente número de científicos e ingenieros, como es demostrado por el creciente número de trabajos publicados en los últimos años. “Líquido iónico” es ahora el término comúnmente aceptado para sales de bajo punto de fusión (punto de fusión normalmente <100°C) obtenidos por la combinación de grandes cationes orgánicos con una variedad de aniones. Aunque las estimaciones varían, no hay que dudar de que el número de combinaciones de aniones y cationes que pueden dar lugar a LI potenciales sean enormes.<sup>25</sup>

El catión, en general es una estructura orgánica con baja simetría. Los más populares hasta ahora se basan en cationes amonio, sulfonio, fosfonio, imidazolio, piridinio, picolinio, pirrolidinio, tiazolio, oxazolio, cationes pirazolio y diferentemente sustituciones alquílicas de estos mismos. Mientras que, los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos, de los que se resaltan el hexafluorofosfato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y el ión cloruro.<sup>28</sup>

Desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que los convierte en realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas.

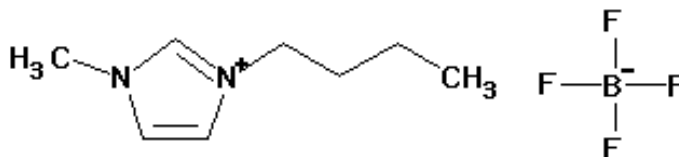
Los líquidos iónicos en general presentan propiedades como:<sup>28</sup>

- Baja presión de vapor.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica (entre 350 y 400°C).
- Estabilidad química (compuestos no inflamables dependiendo de la naturaleza de los iones que lo conforman).
- Bajo punto de fusión.
- Densidad superior a la del agua.
- Buenas propiedades electroquímicas.
- pH variable.
- Elevado poder de disolución.
- Baja toxicidad

### 4.3 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA QUÍMICA DEL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF<sub>4</sub>]

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] posee propiedades características específicas como son: buen solvente para compuestos orgánicos, inorgánicos y poliméricos,<sup>7</sup> presenta una alta conductividad, posee un amplio rango de estabilidad electroquímica y propiedades extractivas de compuestos azufrados. Estas características hacen del tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] una gran opción para aplicaciones como síntesis, catálisis, extracciones, entre otras.<sup>29</sup>

**Figura 1.** Estructura del líquido iónico -butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>28</sup>



**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas [BMIM][BF<sub>4</sub>]<sup>28</sup>.

NÚMERO DE CAS	174501-65-6
MASA MOLAR	226.02 g/mol
DENSIDAD	1.20 g/cm <sup>3</sup>
PUNTO DE FUSIÓN	-71 °C
pH (H <sub>2</sub> O, 20°C)	5
OLOR	AGRADABLE

#### **4.4 CARBÓN ACTIVADO**

El carbón activo es un material en forma de polvo muy fino que presenta un área superficial excepcionalmente alta y se caracteriza porque contiene una gran cantidad de microporos (poros inferiores a 2 nm de diámetro). El carbón activo puede tener un área superficial entre 500 y 2500 m<sup>2</sup>/g. El carbón activo presenta una capacidad de adsorción elevada y se utiliza para la purificación de líquidos y gases. Aunque se conoce desde la antigüedad, la primera aplicación industrial del carbón activo tuvo lugar en 1794 en Inglaterra, donde se utilizó como agente decolorante en la industria azucarera.<sup>29</sup>

La química superficial de los materiales carbonosos está principalmente determinada por el carácter ácido o básico de la superficie, y puede ser cambiada mediante tratamientos con agentes oxidantes ya sean en fase gaseosa o en fase líquida. Los átomos de carbono ubicados en la superficie del carbón activado tienen una valencia insaturada, lo cual hace que éstos actúen como sitios activos con una fuerte tendencia a quimisorber elementos como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre, para crear varios tipos de especies e interacciones químicas con heteroátomos, ya que estos heteroátomos se ubican en la superficie del carbón.

#### **4.5 GASOLINA**

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos procedentes de la fracción destilada del petróleo con punto de ebullición en el rango de 40 °C a 180 °C. Se usa como combustible en motores de combustión interna con ignición por chispa, generalmente en medios de transportes. En el proceso de la ignición de la gasolina ejecutada en el motor requiere que la gasolina no detone o se encienda

antes de que se dispare una chispa electrónica controlada, por lo que las características de ignición de la gasolina son importantes.

El octanaje es una escala arbitraria que se inventó para tener idea de lo bien que puede esperarse que determinada gasolina funcione durante la combustión, la cual consiste en la comparación de la eficiencia relativa de las gasolinas con la eficiencia de la combustión del isooctano (valor de referencia: 100) que muestra ser uno de los más eficaces. El proceso de combustión depende en gran medida de la presencia de radicales libres debido a que reaccionan muy fácilmente con el oxígeno. Los alcanos ramificados forman radicales libres mucho más fácil que los alcanos con cadenas lineales, así cuanto mayor sea la proporción de alcanos ramificados en la gasolina, mayor es el número de octano y mejores serán las características de combustión <sup>31</sup>.

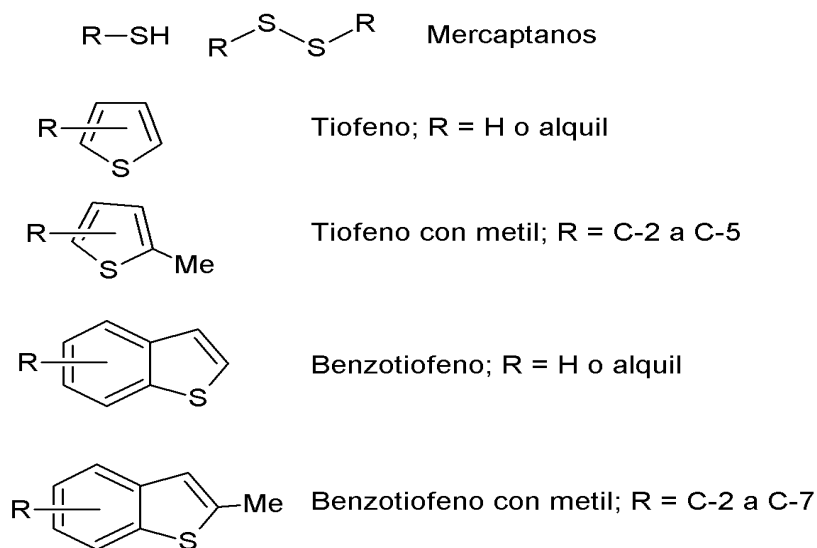
La gasolina comercial posee diferentes concentraciones de azufre debido a la presencia de moléculas azufradas como son los mercaptanos, tiofeno, benzotiofeno y sustituciones alquílicas de estos como se muestra en la **figura 2**, estas moléculas deben ser eliminadas del combustible debido a que en la combustión son transformados a óxidos de azufre contaminante <sup>32</sup>.

#### **4.6 EXTRACCIÓN CON LÍQUIDOS IÓNICOS**

Los líquidos iónicos han sido muy estudiados para aplicaciones relacionadas a los procesos químicos verdes, como extracciones líquido-líquido, separaciones de gases, entre otras aplicaciones. En general, los líquidos iónicos al poseer una mayor densidad que los compuestos orgánicos y el agua, son muy utilizados para la separación de fases, tanto orgánicas como acuosas. A su vez, esta

característica hace que sea posible el reciclar los líquidos iónicos para múltiples extracciones sin preocupaciones ambientales adicionales.<sup>32</sup>

**Figura 2:** Compuestos azufrados presentes en la gasolina.



#### 4.7 INMOVILIZACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS

El uso en procesos catalíticos y extractivos de líquidos iónicos presenta ventajas significativas debido a sus propiedades, pero su alto costo y las grandes cantidades utilizadas hacen inviable o muy poco probable su aplicación a nivel industrial; Adicionalmente el hecho de que los valores de viscosidad de los LI, sean mayores de 30 cP, hablar de LI con bajas viscosidades es un término relativo, estos valores altos de viscosidad son una ventaja cuando se usan como lubricantes, como fase estacionaria para columnas cromatográficas entre otras aplicaciones pero para procesos de extracción estos altos valores contribuyen a que haya una pobre penetración en los poros de materiales sólidos y restringen los procesos de transferencia de masas en las interfaces de los solventes. Para

intentar compensar estos inconvenientes se han propuesto varias alternativas encaminadas a la disminución de la cantidad del líquido iónico empleado. Una de estas alternativas es la inmovilización, el anclaje o el funcionalizar el líquido iónico a un soporte sólido poroso que facilite la remoción de compuestos de interés y el flujo de la muestra.<sup>33-34</sup>

#### **4.8. ESTADO DEL ARTE**

El primer material que encajaría con la definición actual de líquido iónico se observó a mediados del Siglo XIX, en una reacción de Friedel-Crafts, siendo una interfase líquida de aspecto oleaginoso que acabó designándose “red oil”. Más adelante, con el desarrollo de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, se determinó que aquello denominado “red oil” era un compuesto iónico.<sup>35</sup>

En 1914 Walden<sup>36</sup> reportó la síntesis de nitrato de etilamonio ( $[\text{EtNH}_3^+][\text{NO}_3^-]$ ), este material simplemente se formó mediante una reacción entre etilamina y ácido nítrico concentrado, pero su descubrimiento no atrajo ningún interés en ese momento. Posteriormente, en el año de 1948 surgió el desarrollo de líquidos iónicos conformados por iones cloroaluminatos por parte de Hurley y Wier.<sup>37</sup> Sin embargo, estos sistemas lograron ser conocidos a un nivel más global de investigación solo hasta finales de 1970 cuando los grupos de trabajo de Osteryoung y Wilkes<sup>38-40</sup> los redescubrieron generando una síntesis exitosa de sales líquidas a temperatura ambiente. Durante ese tiempo, la investigación y el desarrollo se centraron principalmente en aplicaciones electroquímicas. A mediados de 1967, una publicación realizada por Swain et al.<sup>41</sup> modificó la dirección de las aplicaciones mediante la descripción y el empleo de benzoato de tetra-n-hexilamonio como solvente para estudios cinéticos.<sup>40</sup>

En 1984 los derivados de imidazolio generaron interés por ser los primeros medios completamente iónicos a temperatura ambiente, y muchas combinaciones variando la longitud de las cadenas alquílicas en mezclas de imidazolio con  $\text{AlCl}_3$  fueron probadas buscando mejorar sus propiedades. No obstante, el trabajo con ellos debía realizarse en ambientes cerrados, debido a su rápida descomposición al ser puestos en contacto con el agua. Fue hasta 1992, cuando Wilkes y Zawarotko<sup>40</sup> dan el gran paso con el desarrollo de los modernos líquidos iónicos que no se descomponen en presencia de agua, sustituyendo los cloroaluminatos por aniones como el  $\text{PF}_6^-$ , el  $\text{BF}_4^-$ , el  $\text{NO}_3^-$  y otros.<sup>41</sup>

La facilidad con la que las propiedades de los líquidos iónicos pueden ser diseñadas, eligiendo la estructura del catión, del anión o de ambos, para que cumplan los requisitos de una determinada aplicación es un buen motivo para abordar una química benigna con el ambiente. Un indicador del interés por explorar las posibilidades de estos compuestos iónicos a temperatura ambiente como disolventes para procesos de separación y de reacciones químicas es el aumento en el número de publicaciones que han aparecido en los últimos años.<sup>7</sup>

El elevado poder como solvente y la capacidad de ajustar fácilmente la hidrofobicidad en los líquidos iónicos han hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales, en absorción de gases, extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases.

Actualmente, la implementación de los líquidos iónicos en técnicas de extracción para desulfurar combustibles se ha mostrado como un método atractivo debido a su eficacia y su aporte a la química verde, reduciendo el uso de solventes orgánicos volátiles y a su vez proporcionando un combustible limpio de agentes contaminantes <sup>42, 43, 44, 45</sup>.

## **5. PARTE EXPERIMENTAL**

### **5.1 REACTIVOS**

En el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizaron los siguientes reactivos: Isooctano, tiofeno, 1-benzotiofeno, tetrahidrofurano (reactivos Merck), carbón activado 8-20 mesh, ácido nítrico 1M (Sigma Aldrich). El líquido iónico inmovilizado fue el Tetrafluoroborato de 1-butil-3metilimidazolio (reactivo Merck). Los gases utilizados en el funcionamiento del cromatógrafo fueron nitrógeno, helio, hidrógeno y aire (gases Cryogas).

### **5.2 EQUIPOS**

Durante el desarrollo de este proyecto se utilizaron los siguientes equipos: espectrómetro infrarrojo BRUKER Tensor-27, cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID, analizador termogravimétrico TA serie DISCOVERY, bomba peristáltica Pro-Spense con reductor de flujo easy-load MASTERFLEX, reactor tubular en cuarzo, horno marca Thermo Scientific serie Lindberg Blue M, bomba de vacío THOMAS 115V, balanza analítica OHAUS Explorer-PRO, baño de agua LAUDA, mangueras MASTERFLEX 14.

### **5.3 METODOLOGÍA DE LA OXIDACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO**

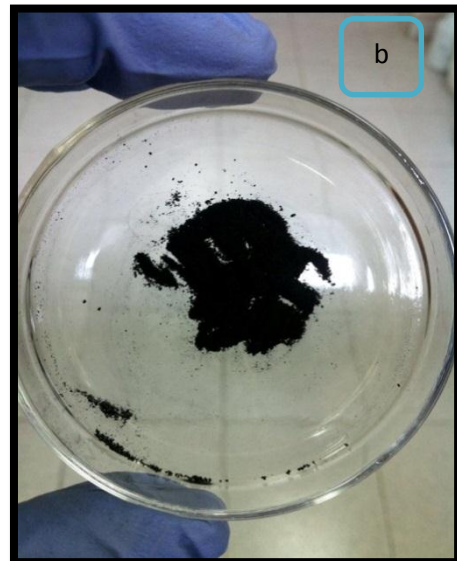
La inmovilización del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio sobre la matriz de carbón activado se realizó a través de la síntesis de grupos de ácidos carboxílicos sobre la mayor cantidad del área superficial del carbón activado. Para la síntesis de los grupos ácidos el carbón activado fue oxidado utilizando como agentes oxidantes el ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno bajo diferentes tiempos y temperaturas de oxidación con el fin de determinar las

condiciones óptimas a las cuales se obtiene el mayor número de equivalentes ácidos.

#### 5.4 CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado adquirido para la realización de este proyecto fue suministrado en un estado granular, por ende, fue necesario molturar el sólido y con la ayuda de un tamiz separar el carbón activado con un tamaño máximo de 300 micras mucho más práctico de utilizar en los sistemas de desulfuración.

**Figura 3:** a) Carbón activado en presentación granular, b) carbón activado molturado y tamizado.



## **5.5 CONDICIONES DE OXIDACIÓN**

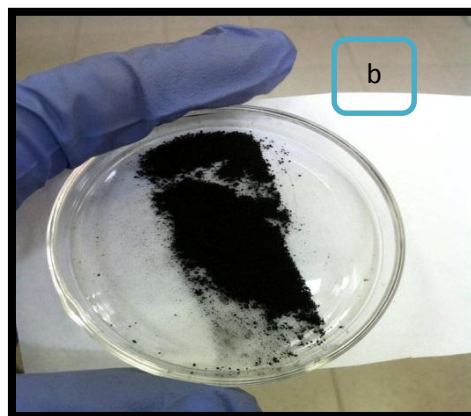
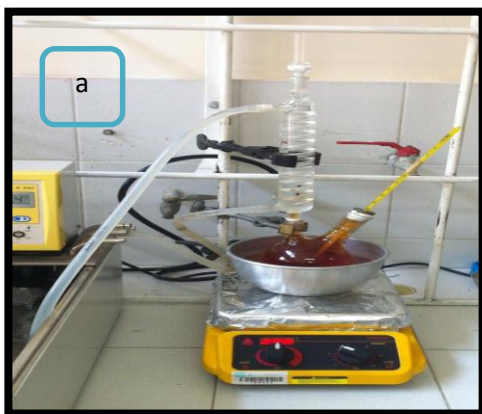
El proceso de oxidación fue evaluado utilizando una relación de 40 mL de ácido nítrico concentrado y peróxido de hidrógeno por 1 g de carbón activado. La oxidación con ácido nítrico se realizó a 65 °C para tiempos de oxidación de 3, 6, 8 y 10 horas utilizando un montaje de reflujo, de igual forma se estudió la oxidación con ácido a temperatura ambiente y tiempos de oxidación de 18 y 24 horas. La oxidación con peróxido de hidrógeno se realizó a temperatura ambiente bajo agitación suave a tiempos de contacto de 6 y 8 horas.

## **5.6 ESTABILIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO OXIDADO**

Las muestras de carbón terminado el proceso de oxidación con los respectivos agentes oxidantes fueron filtradas al vacío y lavadas con agua destilada para retirar cualquier subproducto de la reacción y más específicamente, retirar todo el agente oxidante residual sobre el material carbonado. Este proceso fue controlado determinando cualitativamente el pH utilizando papel indicador con el propósito de garantizar una total neutralidad y estabilidad del pH.

Después del lavado y estabilización, el sólido se agregó sobre una placa de petri y se secó dentro de una estufa a una temperatura de 115 °C por 24 horas.

**Figura 4:** a) Oxidación del carbón activado, b) carbón oxidado.



## 5.7 DETERMINACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS FORMADOS

El proceso de cuantificación de los grupos ácidos sintetizados se llevó a cabo utilizando el fundamento teórico-práctico comprendido en el método de Bohem, el cual fundamenta la cuantificación de grupos carboxílicos presentes en diferentes carbones a través de la reacción de los protones ácidos con una base fuerte, en este caso se utilizó una solución de hidróxido de sodio 0,044 N (solución estandarizada utilizando una solución de biftalato de potasio).

## 5.8 METODOLOGÍA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS GRUPOS ÁCIDOS

Para la cuantificación se pesó aproximadamente 0,050 g de carbón activado previamente oxidado utilizando la balanza analítica y se agregó en un Erlenmeyer, inmediatamente se añadieron 40 mL de solución de hidróxido de sodio 0,044N y seguidamente el espacio de cabeza del Erlenmeyer se purgó con nitrógeno gaseoso para desplazar el oxígeno presente y evitar posibles interferencias. A continuación el sistema se selló herméticamente utilizando una película de

*parafilm* seguida de una capa de papel aluminio y se dejó en reposo por 7 días con una agitación de 5 minutos por día.

**5.8.1 Cuantificación de grupos ácidos totales sintetizados.** Los ácidos carboxílicos presentes en el carbón activado oxidado se cuantificaron filtrando la mezcla de carbón oxidado y solución de hidróxido de sodio anteriormente preparada y titulando por retroceso el filtrado empleando como titulante ácido clorhídrico con una concentración de 0,045 N y fenolftaleína como indicador.

El número de equivalentes por cantidad en gramo de carbón oxidado se calculó por la diferencia de equivalentes entre los totales agregados con los 40 mL de hidróxido de sodio y los equivalentes que no reaccionaron (exceso) valorados con el ácido clorhídrico.

De este análisis se pudo concluir que el ácido nítrico concentrado es un mayor agente oxidante comparado con el peróxido de hidrógeno.

**5.8.2 Seguimiento espectroscópico del proceso de oxidación.** La síntesis de los grupos carboxílicos sobre la superficie del carbón activado fue monitoreada mediante el uso de la técnica analítica de espectroscopia infrarroja la cual permitió eficazmente evidenciar el aumento de la cantidad de especies oxigenadas ácidas en el carbón activado como una función directamente relacionada con el tiempo de oxidación del carbón utilizando como agente oxidante el ácido nítrico concentrado a una temperatura de 65 °C.

## **5.9 CÁLCULO DE LA RELACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO-LÍQUIDO IÓNICO PARA LA INMOVILIZACIÓN SOBRE LA MATRIZ.**

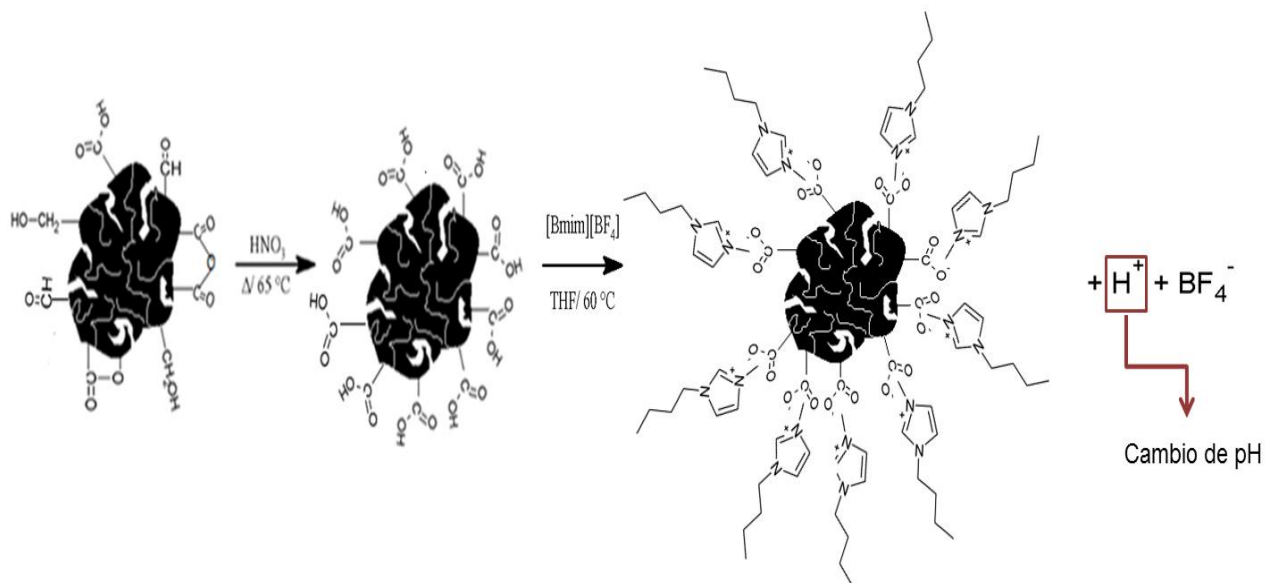
El cálculo de la relación carbón oxidado-líquido iónico para la inmovilización se realizó evaluando una relación 1:1 en equivalentes de grupos ácidos presentes por gramo de carbón oxidado y equivalentes del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, este análisis permitió calcular la menor cantidad de líquido iónico que se puede inmovilizar por gramo de carbón activado oxidado.

## **5.10 METODOLOGÍA PARA LA INMOVILIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO**

Con base en la relación carbón activado-líquido iónico calculada a través del análisis anterior, utilizando un montaje para reflujo se agregó el carbón oxidado en un balón junto con la cantidad respectiva del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio disuelto en una solución compuesta por tetrahidrofurano y agua en relación 10:1. El inicio de la reacción entre el carbón oxidado y el líquido iónico se pudo confirmar por el cambio de pH de un valor de neutro a un pH 4 a causa de la desprotonación de los grupos carboxílicos.

La mezcla se llevó a 60°C en reflujo por 4 horas, después de lo cual se evaporó la mezcla de solventes y se retiró el sólido del balón transfiriéndolo a un sistema de filtrado por gravedad. El sólido obtenido se lavó con isooctano y tetrahidrofurano, estos solventes ayudaron a remover la mayor cantidad del líquido iónico embebido y a retirar cualquier impureza persistente que pudiera existir como subproducto de la reacción que posteriormente consiguiera ingresar al cromatógrafo de gases generando falsos positivos y contaminación del sistema de separación.

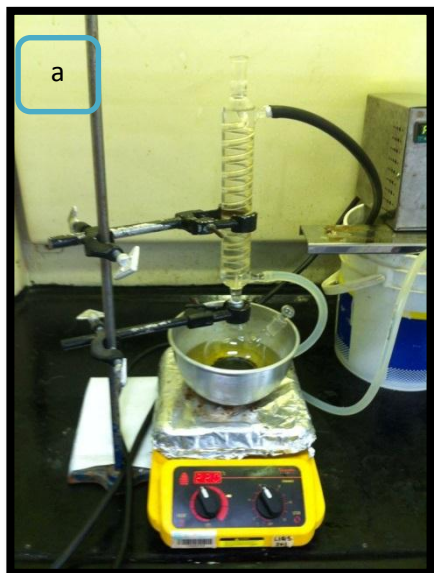
**Figura 5:** Reacciones de oxidación del carbón activado e inmovilización del líquido iónico sobre la superficie de la matriz de carbón activado.



### 5.11 SEGUIMIENTO ESPECTROSCÓPICO DEL PROCESO DE INMOVILIZACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO

La conjugación del líquido iónico con el carbón activado oxidado fue monitoreada utilizando las técnicas analíticas de espectroscopia infrarroja y espectroscopia ultravioleta-visible. Estas técnicas permitieron identificar señales significativas del líquido iónico en el carbón activado y a su vez relacionar los resultados obtenidos por éstos métodos con la relación en peso carbón activado oxidado-líquido iónico.

**Figura 6:** a) Inmovilización del líquido iónico sobre la matriz de carbón activado, b) Carbón con el líquido iónico inmovilizado.



### 5.12 ESTABILIDAD POR SOLVENTES DEL MATERIAL SINTETIZADO

Una medida relativa de la estabilidad del sólido por ataques de solventes se realizó tomando aproximadamente 0,05 g del material con el líquido iónico inmovilizado el cual se lavó con 4 porciones de 3 mL de agua destilada, tetrahidrofurano e isooctano. La mezcla heterogénea se filtró por gravedad después de cada lavado con el respectivo solvente utilizando papel filtro franja azul como medio de separación y por diferencia de pesado se calculó la pérdida de masa por acción de cada disolvente.

**5.12.1 Cálculo de las pérdidas de líquido iónico.** El sólido lavado y filtrado se secó dentro de una estufa a 115 °C durante de 60 minutos después de cada lavado, pasado el tiempo de secado este se pesó utilizando la balanza analítica y se registró el peso final tras cada uno de los lavados haciendo un seguimiento continuo del efecto del solvente sobre el líquido iónico inmovilizado en la matriz de carbón activado.

### **5.13 CÁLCULO DE LAS PÉRDIDAS DE LÍQUIDO IÓNICO POR MÉTODO ESPECTROSCÓPICO.**

El tratamiento del material preparado con los diferentes solventes dejó ver como resultado que el proceso de lavado utilizando agua destilada disolvía el líquido iónico que anteriormente se había inmovilizado. Esta propiedad del material permitió cuantificar la cantidad de líquido iónico que se puede soportar sobre el carbón activado oxidado.

La cuantificación se realizó utilizando la técnica analítica de espectroscopia UV-VIS aprovechando la absorción del anillo imidazol a 213 nm. Para este propósito se preparó una curva de calibración que permitió la cuantificación del líquido iónico presente en la soluciones del lavado con agua destilada y se calculó el porcentaje de líquido iónico sobre el material sintetizado.

La disolución del líquido iónico inmovilizado en el tratamiento con agua destilada se debió a que el enlace existente entre el carbón oxidado y el líquido iónico es de carácter iónico, razón por la cual es fácilmente solubilizable con el solvente polar prótico.

#### **5.14 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DEL COMPOSITO PREPARADO**

La estabilidad térmica del material sintetizado se estudió a través del análisis de la pérdida de masa en función de la temperatura utilizando un analizador termogravimétrico TA serie DISCOVERY con una programación del horno de 10 °C/min desde una temperatura de 40 °C hasta una temperatura de 500 °C. Este análisis permitió determinar el rango de temperatura a la cual el líquido iónico soportado en la matriz de carbón se descompone por efecto de la temperatura.

#### **5.15 ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES**

Una de las características propias del carbón activado es su amplia área superficial debido a la alta porosidad que posee este tipo de sólido, por lo tanto, para el estudio de la distribución del líquido iónico sobre la superficie del carbón activado se realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno a las muestras de carbón activado Sigma Aldrich, al carbón oxidado por 8 horas con ácido nítrico concentrado y al carbón activado con el líquido iónico inmovilizado utilizando un analizador y caracterizador de superficies Micrometrics serie 3Flex que permitió obtener resultados exactos del área superficial de cada una de las muestras carbonadas y así poder caracterizar el sólido anteriormente preparado en el laboratorio.

Las muestras antes de ser analizadas fueron desgasificadas utilizando un desgasificador marca Micrometrics serie Vacprep con bomba de vacío.

**Figura 7:** a) Analizador termogravimétrico TA serie DISCOVERY, b) Analizador y caracterizador de superficies Micromeritics serie 3Flex.



## 5.16 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

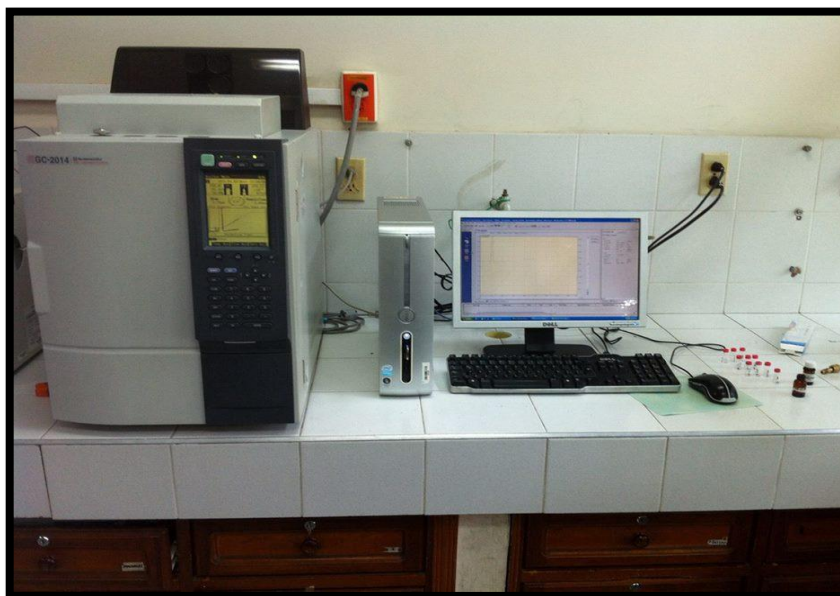
El estudio de la capacidad de desulfuración del sólido se realizó a través de la separación y cuantificación de los analitos azufrados utilizando un cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID y una columna capilar apolar compuesta de una fase estacionaria 100% polidimetilsiloxano marca SGE. Las condiciones experimentales del método cromatográfico utilizado fueron las siguientes:

- ❖ Puerto de Inyección a 250 °C, en modo Split 30.
- ❖ Columna capilar BP1, SGE, 30m x 0,32 mm x 0,5 µm. helio como gas de arrastre.
- ❖ Programación del horno: 40 °C (3 min), 20°C/min hasta 170 °C (0,50 min).
- ❖ Presión gas de arrastre: 98.4 KPa.
- ❖ Flujo Total: 50 mL/min.
- ❖ Flujo en la columna 3,50 mL/min.

- ❖ Flujo de purga 3 mL/min.
- ❖ Temperatura del detector FID: 250 °C.

Las condiciones cromatográficas utilizadas proporcionan una excelente separación de los picos cromatográficos y una alta reproducción de los datos obtenidos en la cuantificación de los analitos azufrados.

**Figura 8:** Cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID.



### **5.17 CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES AZUFRADOS**

Con el objetivo de cuantificar las cantidades presentes de tiofeno y benzotiofeno en las soluciones después de los diferentes tratamientos de desulfuración se prepararon dos curvas de calibración, una para cuantificar tiofeno y otra para la cuantificación del benzotiofeno. La preparación de las curvas de calibración se llevó a cabo inyectando 1  $\mu$ L de las soluciones de los azufrados en isooctano por

triplicado y se registró el tiempo de retención y el área bajo los picos (cuentas) de cada punto de curva.

#### **5.18 DESULFURACIÓN DE MUESTRAS MODELO DE COMBUSTIBLE UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO INMOVILIZADO SOBRE LA MATRIZ DE CARBÓN ACTIVADO**

El proceso de desulfuración de muestras modelo consistió esencialmente en la preparación de soluciones patrón de combustible azufrado utilizando como disolvente isooctano (representación de condiciones ideales) y disolviendo en este mismo 250 ppm de azufre provenientes de la adición de tiofeno y 250 ppm de azufre proveniente de la adición de benzotiofeno para una concentración final de 500 ppm de azufre en la solución. A continuación, se prepararon las columnas de desulfuración que consistieron en tubos de vidrio con un diámetro de 0.2 cm y una longitud de 15 cm donde se introdujo el sólido con el líquido iónico inmovilizado y se fijó dentro del interior con lana de vidrio inerte, resultando una columna compacta rellena del sólido previamente preparado.

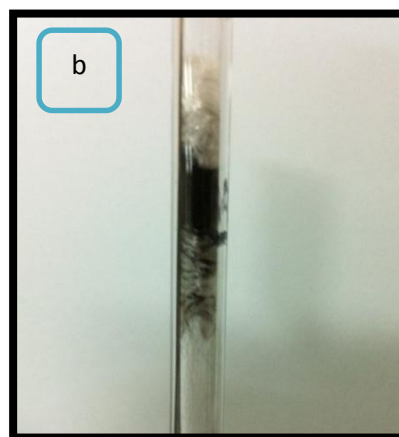
Dispuestas las soluciones y las columnas, se utilizó un soporte universal y pinzas para sostener las columnas empacadas y conectar en los extremo de entrada y salida a unas mangueras *Masterflex 14* que consecutivamente se añadieron a una bomba peristáltica que permitió el transporte de la solución de combustible modelo a diferentes flujos desde un recipiente de partida, llegando al contacto físico con el sólido y finalmente a un recipiente de recolección.

Las soluciones implementadas en el proceso de desulfuración fueron estudiadas todas a tres ciclos de desulfuración, es decir, una solución determinada fue

pasada tres veces por un mismo sólido con el propósito de analizar los resultados obtenidos en cada paso de la solución por el carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.

Después de la desulfuración las muestras recogidas en cada ciclo fueron inyectadas por triplicado al cromatógrafo y se calculó la cantidad de azufre removido y la concentración de salida interpolando los valores de las áreas bajo los picos cromatográficos con los datos de la curva de calibración previamente preparada.

**Figura 9:** a) Montaje para desulfuración, b) Carbón con el líquido iónico inmovilizado (adsorbente).



### 5.19 ENSAYOS PRELIMINARES DE DESULFURACIÓN

Los primeros ensayos del método de desulfuración de una mezcla ideal de gasolina se realizaron a través del análisis de 5 mL de solución con 500 ppm de azufre a un flujo constante de 0.5 mL/min variando la cantidad de sólido

adsorbente entre valores aproximados de 0,050 g, 0,100 g y 0,150 g y tres ciclos de desulfuración. Este procedimiento permitió cuantificar la cantidad de azufre removido por ciclo de extracción y a su vez determinar la variación de los porcentajes de desulfuración como una función de la cantidad de sólido utilizado en el proceso.

En los análisis se utilizaron como sólidos adsorbentes el carbón activado Sigma Aldrich y el carbón con el líquido iónico inmovilizado para generar un análisis comparativo entre la materia prima y el producto.

## **5.20 VARIACIÓN DEL FLUJO DE GASOLINA SINTÉTICA EN EL MÉTODO DE DESULFURACIÓN**

El flujo al cual se hacen pasar una muestra determinada por la columna es una variable sumamente importante ya que está ligada directamente al tiempo de contacto entre la solución y el sólido adsorbente. Teniendo en cuenta su relevancia se estudió la variación de los resultados en la desulfuración manteniendo constante una cantidad definida de sólido sobre la columna y se varió la velocidad lineal de la solución en el proceso. En este análisis se utilizó un volumen de 5 mL de solución con 500 ppm de azufre total, flujos de 0,5 mL/min, 1,5 mL/min y 3,0 mL/min y una cantidad constante de carbón activado con el líquido iónico, aproximadamente 0,150 g en tres ciclos de desulfuración.

## **5.21 VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN EL MÉTODO DE REMOCIÓN DE AZUFRE**

El efecto de la temperatura sobre el proceso de desulfuración se estudió variando la temperatura del sistema utilizando un reactor tubular donde fue introducida la columna con el composito. Las temperaturas utilizadas para el estudio fueron de

45°C, 60°C y 75°C con cantidad constante de sólido adsorbente de aproximadamente 0,150 g en los tres ciclos de extracción. El uso de temperatura en el proceso de remoción permite suministrar la energía necesaria para disminuir las interacciones de Van Der Waals de tipo Fritz London entre el solvente y los analitos azufrados.

**Figura 10.** Montaje de desulfuración con variación de temperatura.



## 5.22 REPRODUCCIÓN DE RESULTADOS

Todas las pruebas de remoción de azufre realizadas bajo las diferentes condiciones se realizaron por duplicado. Las muestras recogidas después de cada ciclo fueron inyectadas por triplicado utilizando el cromatógrafo de gases. El resumen de pruebas realizadas es el descrito en la **tabla 2** para un total de 24 experimentos.

**Tabla 2:** Resumen de las pruebas de desulfuración. Los experimentos con CA hacen referencia al uso de solo Carbón Activado.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Flujo de la solución</b>	<b>Cantidad de adsorbente</b>	<b>Volumen de solución</b>
1	25 °C	0,5 mL/min	0,050 g	5 mL
2	25 °C	0,5 mL/min	0,100 g	5 mL
3	25 °C	0,5 mL/min	0,150 g	5 mL
4	25 °C	0,5 mL/min	0,050 g CA	5 mL
5	25 °C	0,5 mL/min	0,100 g CA	5 mL
6	25 °C	0,5 mL/min	0,150 g CA	5 mL
7	25 °C	0,5 mL/min	0,150 g	5 mL
8	25 °C	1,5 mL/min	0,150 g	5 mL
9	25 °C	3,0 mL/min	0,150 g	5 mL
10	45 °C	0,5 mL/min	0,150 g	5 mL
11	60 °C	0,5 mL/min	0,150 g	5 mL
12	75 °C	0,5 mL/min	0,150 g	5 mL

### **5.23 ANÁLISIS DE LA REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE**

La renovación del sólido se estudió implementando un método de desorción térmica que consistió en someter el sólido saturado a una temperatura de 100 °C por un tiempo de 24 horas. Pasado el tiempo se volvió a pasar sobre el sólido un volumen de 5 mL de solución a las mismas condiciones (temperatura ambiente y flujo 0,5 mL/min) a una temperatura de 45 °C y se cuantificaron los porcentajes de remoción de azufrados utilizando el cromatógrafo de gases, se compararon los resultados obtenidos y se concluyó sobre la posibilidad de reutilizar el material.

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1 CUANTIFICACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS SOBRE EL CARBÓN ACTIVADO OXIDADO

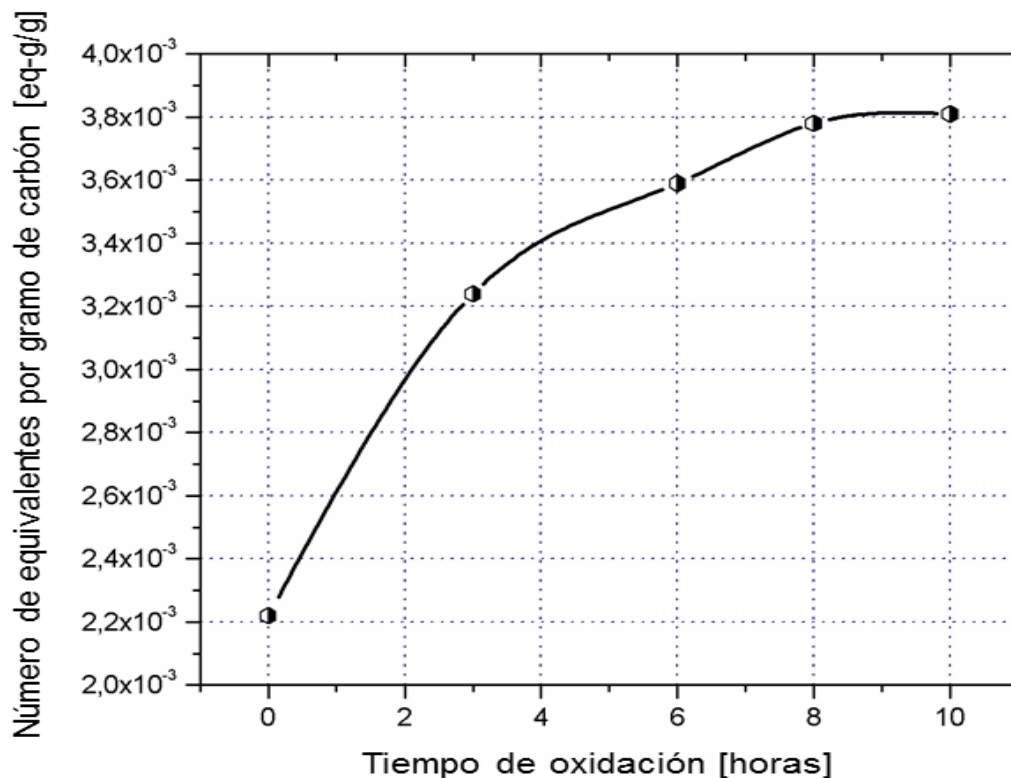
El carbón activado y tamizado a 600 micras después del proceso de oxidación con ácido nítrico concentrado fue sometido al método de cuantificación de grupos ácidos, los cuales fueron los puntos de anclaje del líquido iónico. Los resultados obtenidos en la oxidación del carbón utilizando los diferentes agentes oxidantes y condiciones fueron calculados en la **tabla 3**.

**Tabla 3:** Resultados de la cuantificación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón oxidado.

Tiempo de Oxidación	Agente oxidante	Temperatura de oxidación	Numero de equivalentes por gramo promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
0 horas	-----	-----	2,22E-03	1,38E-04	6,2
3 horas	HNO <sub>3</sub>	65 °C	3,24E-03	7,27E-05	2,2
6 horas	HNO <sub>3</sub>	65 °C	3,59E-03	1,21E-04	3,4
8 horas	HNO <sub>3</sub>	65 °C	3,78E-03	2,95E-04	7,8
10 horas	HNO <sub>3</sub>	65 °C	3,81E-03	2,83E-04	7,4
18 horas	HNO <sub>3</sub>	25 °C	2,62E-03	2,21E-04	9,9
24 horas	HNO <sub>3</sub>	25 °C	2,83E-03	2,31E-0,4	8,4
3 horas	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25 °C	2,25E-03	2,01E-04	8,9
6 horas	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25 °C	2,44E-03	2,44E-0,4	8,2

El tratamiento del carbón activado con ácido nítrico concentrado a una temperatura de 65 °C presentó el mayor número de equivalentes ácidos por gramo de carbón activado frente a los tratamientos a temperatura ambiente con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. La **figura 6** muestra los números de equivalentes ácidos formados sobre el área del carbón oxidado en función de la temperatura, exponiendo una relación creciente hacia las 8 horas de oxidación y una estabilización de la función para tiempos posteriores de 8 horas.

**Figura 11:** Número de equivalentes-gramo ácidos por gramo de carbón activado oxidado.



La técnica analítica de espectroscopia infrarroja permitió evidenciar efectivamente de una forma cualitativa el aumento de los grupos ácidos como función del tiempo de oxidación. Los espectros infrarrojos tomados a los sólidos oxidados por 0, 3, 6

y 8 horas permitieron identificar bandas significativas pertenecientes a los grupos ácidos formados y coherentemente el aumento de intensidad de dichas bandas.

Las bandas de absorción características de los grupos son: la banda cercana a los 1700 cm<sup>-1</sup> perteneciente a la tensión del doble enlace del carbonilo del grupo ácido y la banda entre los 1000 y 1100 cm<sup>-1</sup> que es correspondiente a la flexión fuera del plano del enlace C-O del hidroxilo de los grupos carboxílicos.

Los **Anexos 1, 2, 3 y 4** muestran el seguimiento espectroscópico infrarrojo realizado al proceso de oxidación.

La cuantificación de los equivalentes ácidos en la matriz del carbón activado permitió calcular la cantidad del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio que se puede inmovilizar sobre el carbón oxidado. Dado que pasado 8 horas de oxidación con ácido nítrico concentrado se produce el máximo número de grupos carboxilo, se realizó el cálculo de la relación Carbón oxidado-Líquido iónico con base en los equivalentes cuantificados a este tiempo de oxidación obteniendo la siguiente relación:

$$\text{Líquido iónico máximo inmovilizable} = \frac{0,84g \text{ de [BMIM][BF}_4\text{]}}{1 g \text{ de carbón activado oxidado}}$$

De esta manera se calculó la cantidad de líquido iónico que se puede soportar sobre el área superficial del material y no embebido dentro de los poros del carbón activado.

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO CON EL LÍQUIDO IÓNICO INMOVILIZADO

Después de la funcionalización del carbón activado oxidado con el líquido iónico, el sólido preparado se caracterizó utilizando la técnica analítica de espectroscopia infrarroja, esta técnica permitió observar en los espectros las bandas significativas pertenecientes a los grupos asociados al catión imidazolio.

### 6.2.1 Resultados de la caracterización por espectroscopia infrarroja.

En la caracterización del carbón activado con el líquido iónico soportado se tomaron los espectros del líquido iónico puro del carbón funcionalizado que se presentan en la Figura 12.

**Figura 12:** a) Espectro IR carbón activado Sigma Aldrich, b) Espectro IR líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, c) Carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.

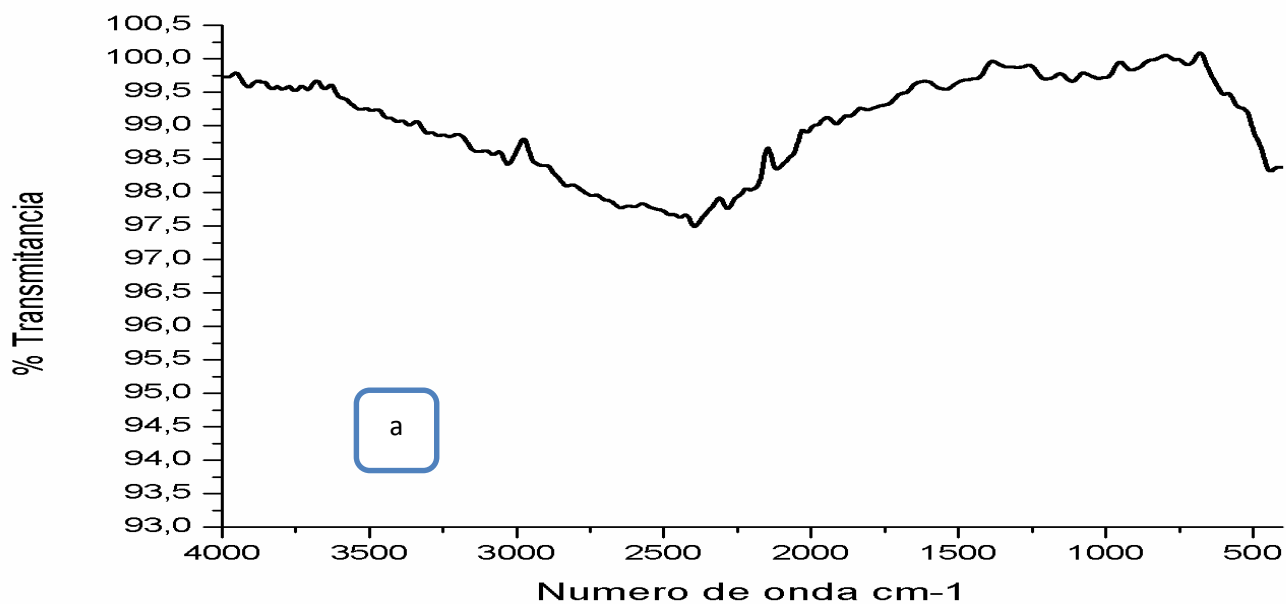
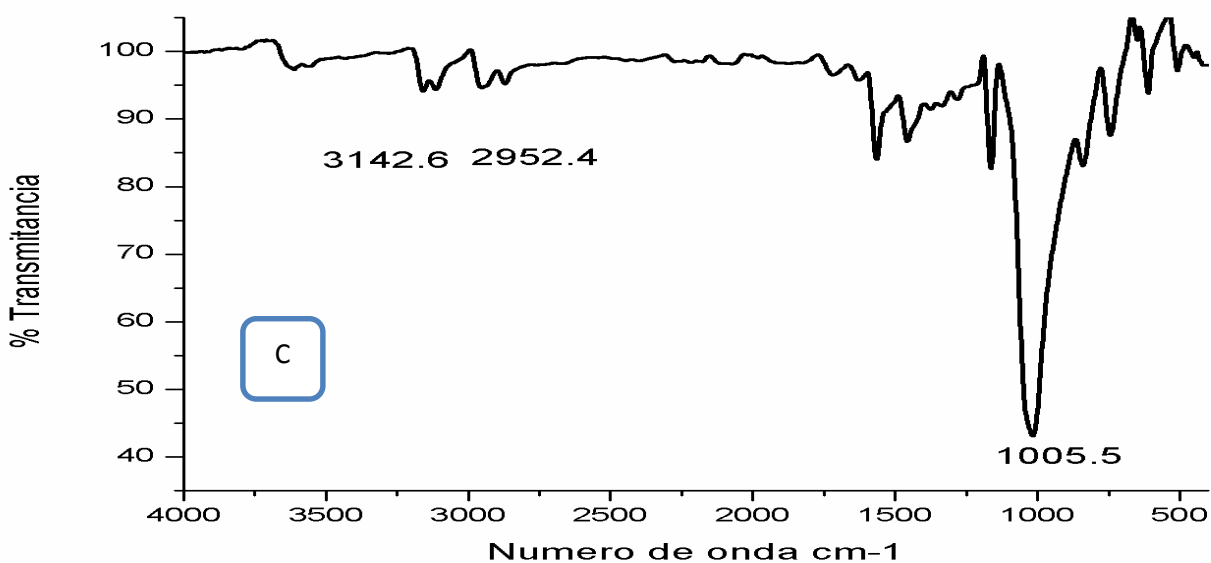
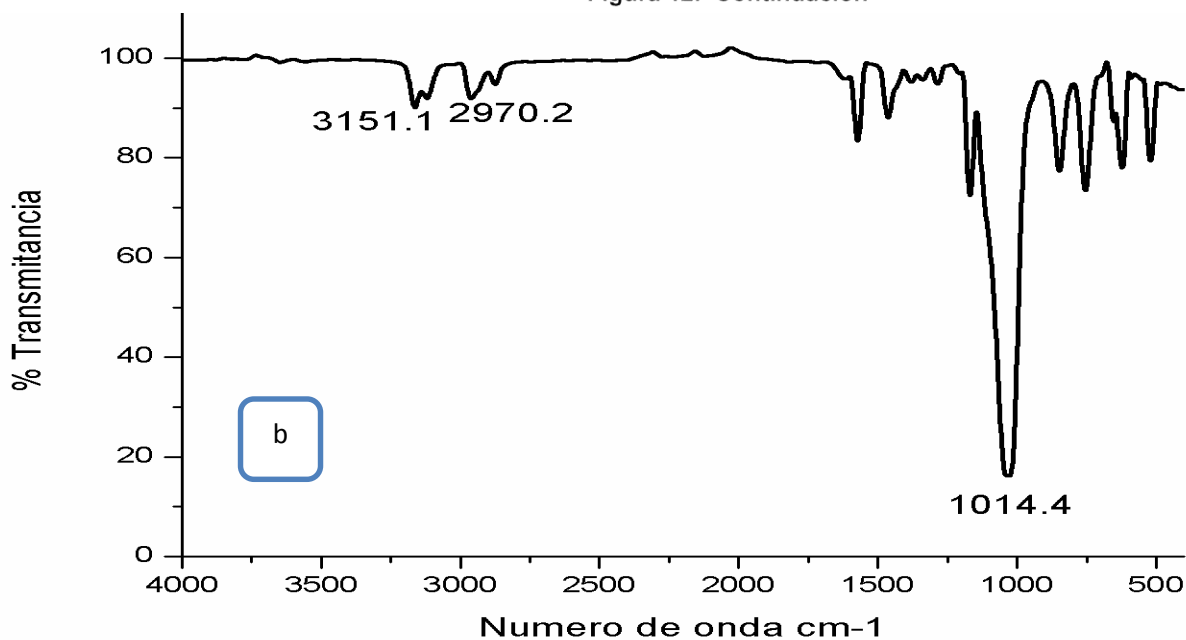


Figura 12. Continuación



De los tres espectros se resaltan bandas significativas comunes entre ellos, estas bandas son: la banda ubicada cercana a los 3100 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la tensión C-H en anillo heterociclo, la banda ubicada cerca a los 2900 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento C-H de carbonos alifáticos, las señales ubicadas en 1500 y 1400 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la flexión asimétrica de los grupos metilos y

a la flexión simétrica de los grupos metilos respectivamente y la señal más significativa encontrada alrededor de los  $1000\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la deformación del anillo imidazol.

El análisis espectroscópico permitió confirmar la distribución de los cationes del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio sobre el área superficial del carbón activado. De esta forma se confirmó que se preparó el sólido adsorbente y que el área superficial de este mismo se modificó con el claro propósito de hacer de la matriz un adsorbente selectivo a los compuestos azufrados.

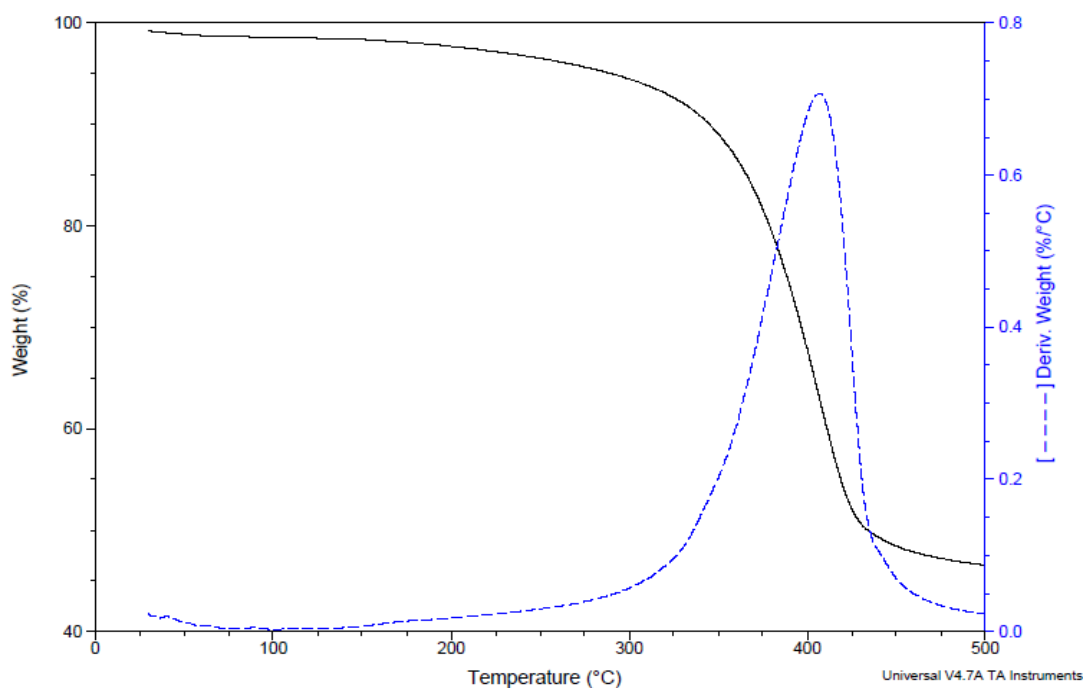
### **6.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

El composito se caracterizó adicionalmente mediante un análisis termogravimétrico que permitió evaluar la estabilidad térmica del sólido bajo el fundamento de la pérdida de masa como función de la temperatura. El resultado de este análisis se puede observar en la **Figura 13** donde se muestra el comportamiento de 0,093179g del material a medida que aumenta la temperatura a una relación de  $10\text{ °C/min}$  en una atmósfera de nitrógeno desde una temperatura inicial de  $40\text{ °C}$  hasta una temperatura máxima de  $500\text{ °C}$ .

Se realizó un análisis comparativo sobre las estabilidades térmicas de la matriz de carbón activado y el sólido con el líquido iónico soportado, en estos resultados se logra denotar que las pérdidas de masa correspondientes al carbón activado se realizan en una etapa continua (**Anexo 5**), diferente a las pérdidas de masa del carbón con el líquido iónico que se ejecutan en una etapa definida en un intervalo de temperatura de  $288\text{ °C}$  a  $487\text{ °C}$ , pérdidas que corresponden al líquido iónico inmovilizado.

En forma continua se cuantificaron las pérdidas a causa del efecto de la temperatura, siendo éstas de un 48,2 % en masa, es decir que la composición porcentual de líquido iónico sobre el sólido preparado es del 48,2 % (pérdidas asociadas al intervalo de temperatura de 288 a 487 °C).

**Figura 13:** Resultados análisis termogravimétrico aplicado al carbón con el líquido iónico.



La primera derivada de la curva del carbón activado con el líquido iónico expone explícitamente la pérdida del líquido iónico en una banda ancha debido al carácter amorfo de la matriz del carbón activado que concede un ambiente químico diferente para cada molécula procedente del líquido iónico.

#### 6.4 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES

La técnica de fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de los sólidos permitió en principio determinar el área superficial de los materiales demostrando la alta mesoporosidad y microporosidad del carbón activado y a su vez permitió relacionar los cambios en los valores de área superficial con los diferentes tratamientos químicos realizados al carbón activado.

La cuantificación del área superficial se ejecutó utilizando el método BET obteniendo los resultados mostrados en la **tabla 4**.

Los **Anexos 8, 9 y 10** permiten observar y comparar las curvas isotérmicas de cada material analizado.

**Tabla 4:** Análisis del área superficial de los materiales.

Muestra	Área Superficial
Carbón activado	662.0570 m <sup>2</sup> /g
Carbón activado oxidado	676.8104 m <sup>2</sup> /g
Carbón + Líquido iónico	1.7998 m <sup>2</sup> /g

Estos resultados permiten concluir que el catión imidazol así como la fracción de líquido iónico embebido dentro de los poros del carbón oxidado disminuye notablemente el área superficial del material debido a que los mesoporos y microporos se encuentran en su mayoría saturados por el líquido iónico. El área superficial mostrada por el carbón con líquido iónico con base en los resultados y las isothermas de adsorción se debió exactamente a la macroporosidad del carbón activado, mostrando un diámetro promedio de los macroporos de 50 nm.

## **6.5 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD POR SOLVENTES**

Una vista esencial sobre la estabilidad del carbón activado con el líquido iónico se realizó utilizando tres diferentes solventes, agua, tetrahidrofurano e isooctano. Cada solvente con propiedades particulares, se utilizó para someter al sólido a 4 lavados y determinar la pérdida de masa por efecto del solvente, esto con el objetivo de evidenciar el efecto de dichas propiedades sobre el sólido y elucidar el tipo de enlace entre el líquido iónico y la matriz.

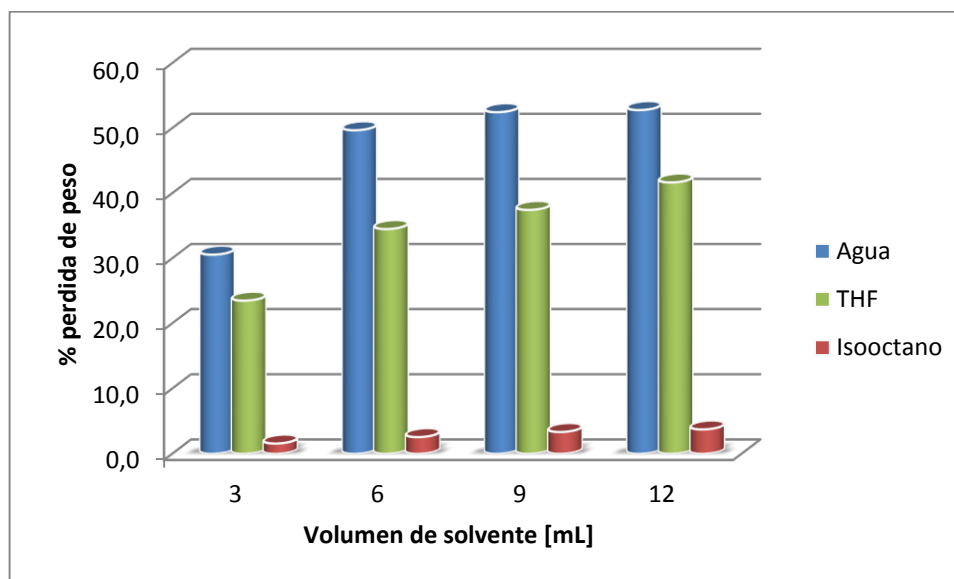
Los sólidos sometidos a 4 lavados con porciones de 3 mL fueron pesados inmediatamente después de cada fracción de solvente y después del tiempo de secado. Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 14**.

Estos resultados muestran el porcentaje de pérdida de masa del sólido al ser atacado con un solvente polar prótico (agua), un solvente polar aprótico (tetrahidrofurano) y un solvente de baja polaridad (isooctano). Los resultados resaltan una característica importante del enlace líquido iónico – carbón activado, dejando ver que la susceptibilidad a los solventes polares y polares próticos corresponde a que el líquido iónico se encuentra enlazado iónicamente a la estructura oxidada del carbón activado explicando sin problema alguno la pérdida

de masa por el efecto de dichos solventes. Esto se vio sustentado en la baja pérdida de masa cuando el ataque fue efectuado con un solvente poco polar como el isooctano (**ver anexo 11**).

El lavado con agua destilada permitió calcular que el 52 % de la masa del composito sintetizado correspondió al líquido iónico inmovilizado sobre el carbón activado. Este valor calculado es congruente con la relación de equivalentes ácidos – equivalentes de líquido iónico la cual posibilitó definir una relación de 0,84 g de [Bmim][BF<sub>4</sub>] inmovilizable por gramo de carbón oxidado, correspondiente a un porcentaje del 46 % de líquido iónico en el composito.

**Figura 14:** Porcentajes de pérdidas de masa en el carbón con el líquido iónico debido al ataque con solventes.



## 6.6 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN PORCENTUAL CORRESPONDIENTE AL LÍQUIDO IÓNICO SOBRE EL MATERIAL SINTETIZADO.

Conociendo que el enlace existente entre el carbón activado y el líquido iónico es de carácter iónico se tomó una muestra de 0,105 g y se lavó con 20 mL de agua destilada y se extrajo una alícuota para ser analizada y cuantificada por espectroscopia UV-VIS aprovechando la absorción del anillo imidazol en la región ultravioleta a una longitud de onda máxima de 213 nm (**ver anexo 12**).

Para cuantificar el líquido iónico presente en la solución de lavado se preparó una curva de calibración empleando como patrón soluciones de concentración conocida de Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio disueltas en agua destilada. La curva de calibración construida para la cuantificación es la expuesta en la **tabla 5**.

**Tabla 5.** Curva de calibración para la cuantificación del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio en solución acuosa. Donde A equivale a la absorbancia y C a la concentración de [BMIM][BF<sub>4</sub>] en g/mL.

Concentración [g/mL]	Absorbancia	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación
2,57E-3 g/mL	0,749	0,748	0,00153	0,204
	0,748			
	0,746			
3,41E-3 g/mL	0,754	0,756	0,002	0,204
	0,76			
	0,756			
4,25E-3 g/mL	0,763	0,763	0,000577	0,076
	0,763			
	0,764			
5,25E-3 g/mL	0,77	0,773	0,004359	0,564
	0,771			
	0,778			

**Tabla 6:** Ecuación para la cuantificación de [BMIM][BF<sub>4</sub>] en solución.

<i>Valor de la pendiente</i>	<i>Punto de corte</i>	<i>Coefficiente de correlación</i>
9,3864	-0,7237	0,9995
$A = 9,3864C - 0,7237$		

Con la ecuación de la **tabla 6** se calculó que un promedio del 49,3 % del peso del sólido sintetizado corresponde al líquido iónico inmovilizado y extraído en el lavado con agua destilada, este valor es muy cercano con el obtenido por el análisis termogravimétrico en el que se observó una pérdida del 48,2 % por efecto de la temperatura y con el valor obtenido en el análisis de la estabilidad por solventes con un porcentaje promedio 52,8 % por efecto del ataque con agua.

## 6.7 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

**6.7.1 Curva de calibración para la cuantificación de tiofeno.** La curva de calibración de tiofeno fue construida utilizando cinco puntos correspondientes a 25, 50, 100, 200 y 300 ppm de azufre total presente en los patrones. Esta curva se preparó para el análisis de muestras sintéticas de gasolina con 500 ppm de azufre total de las cuales 250 ppm corresponden al azufre aportado por las moléculas de tiofeno. La **tabla 7** muestra los datos tomados experimentalmente utilizando el cromatógrafo de gases en la respectiva cuantificación de tiofeno.

**Tabla 7:** Datos correspondientes a la curva de calibración de tiofeno.

Patrón	Concentración (ppm de S)	Tr (min)	Área (cuentas)	Promedio		Desviación	
				Tr	Área	Tr	Área
Patrón 1	25	1,93	35126	1,93	28906	0,005	5490
		1,92	24736				
		1,93	26856				
Patrón 2	50	1,93	72504	1,93	73268	0,005	3123
		1,92	76703				
		1,93	70599				
Patrón 3	100	1,93	154988	1,93	136855	0,002	21007
		1,93	154343				
		1,93	153015				
Patrón 4	200	1,93	333284	1,93	315420	0,001	26383
		1,96	285117				
		1,93	327861				
Patrón 5	300	1,93	498089	1,94	511712,0	0,001	11805
		1,93	518940				
		1,93	518107				

Con los valores promedio de las áreas correspondientes a la concentración respectiva de azufre se calculó la ecuación lineal que modeló los datos de la curva de calibración para el tiofeno. La ecuación que permitió calcular las concentraciones de tiofeno en las diferentes muestras es la expuesta en la **tabla 8**:

**Tabla 8:** Ecuación para la cuantificación del azufre derivado del tiofeno. Siendo A el área bajo el pico cromatográfico y C la concentración en ppm de azufre.

<i>Valor de la pendiente</i>	<i>Punto de corte</i>	<i>Coefficiente de correlación</i>
1744,9	-22336	0,9962
<b><math>A = 1744,9C - 22336</math></b>		

**6.7.2 Curva de calibración para la cuantificación de benzotiofeno.** De igual forma que con la curva de calibración para tiofeno en la construcción de la curva de calibración de benzotiofeno se utilizaron cinco puntos correspondientes a 25, 50, 100, 200 y 300 ppm de azufre total procedente de las moléculas de benzotiofeno. La **tabla 9** muestra los valores experimentales para la cuantificación de benzotiofeno.

**Tabla 9:** Datos correspondientes a la curva de calibración de benzotiofeno.

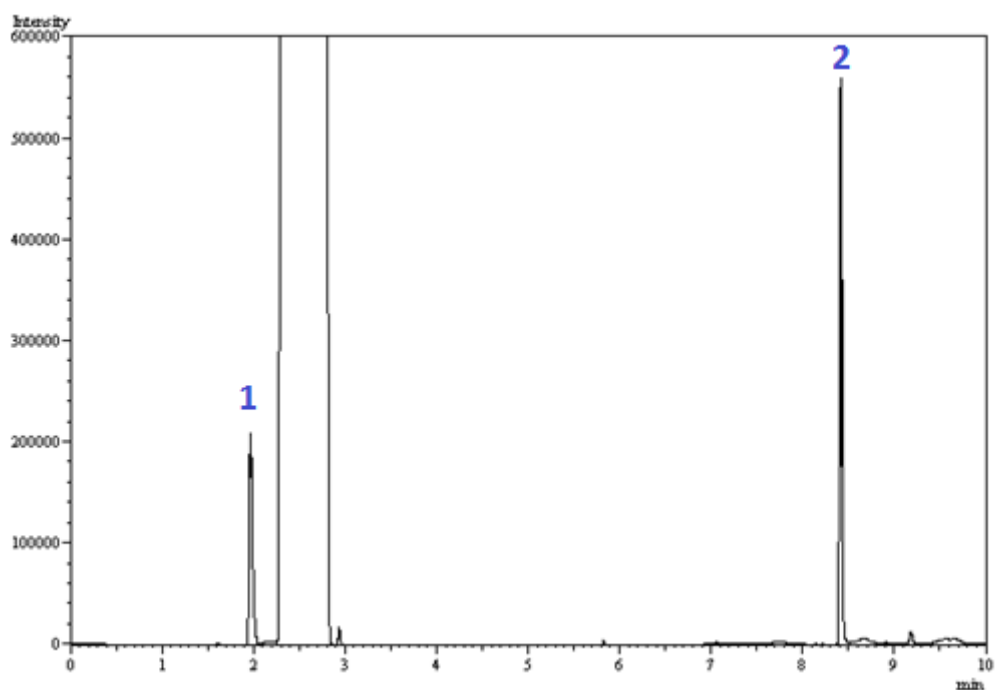
Patrón	Concentración (ppm de S)	Tr (min)	Área (cuentas)	Promedio		Desviación	
				Tr	Área	Tr	Área
Patrón 1	25	8,406	48466	8,41	47537	0,000	47537
		8,406	46608				
		8,406	47537				
Patrón 2	50	8,401	133337	8,40	128058	0,001	128059
		8,399	128058				
		8,401	122780				
Patrón 3	100	8,397	242525	8,40	245509	0,001	245509
		8,399	248493				
		8,399	245509				
Patrón 4	200	8,396	635723	8,40	562886	0,003	562886
		8,401	475292				
		8,399	577643				
Patrón 5	300	8,396	900197	8,40	927558	0,004	927558
		8,403	898439				
		8,404	984040				

**Tabla 10:** Ecuación para la cuantificación del azufre derivado del benzotiofeno.

Valor de la pendiente	Punto de corte	Coefficiente de correlación
3171,7	-45868	0,9957
<b><math>A = 3171,7C - 45868</math></b>		

En la **Figura 15** se adjunta el cromatograma obtenido para una solución con 250 ppm de azufre procedente de tiofeno y 250 ppm procedente de benzotiofeno.

**Figura 15:** Cromatograma mezcla de patrones de tiofeno y benzotiofeno en isooctano. 1) Pico cromatográfico correspondiente al tiofeno, 2) pico cromatográfico correspondiente al benzotiofeno.



## 6.8 ENSAYOS PRELIMINARES

La primera evaluación del sólido como un material adsorbente selectivo a moléculas azufradas consistió en la variación de la cantidad de sólido utilizado para el proceso de desulfuración con relación a un volumen constante de solución con patrones azufrados próximos a desulfurizar. En el análisis se utilizaron dos tipos de sólidos, el primero fue la matriz de carbón activado y segundo el carbón activado con el líquido iónico, esto con el objetivo de comparar la eficiencia en la desulfuración de la matriz y del sólido modificado.

Los parámetros para estas pruebas de desulfuración fueron: Flujo de solución constante (0,5 mL/min), volumen de solución azufrada constante (5 mL) con una concentración de 500 ppm relación 1:1 tiofeno-benzotiofeno y variación de la cantidad de material de prueba entre los valores 0,050 g, 0,100g, 0,150g.

Los resultados obtenidos después en el proceso de desulfuración utilizando como adsorbente la matriz de carbón activado y el carbón activado con el líquido iónico se exponen en las **tablas 11 y 12**.

**Tabla 11:** Resultados desulfuración de 5 mL de solución azufrada utilizando el carbón activado a un flujo de 0,5 mL/min y a una temperatura de 25 °C.

<b>Wg Sólido</b>		<b>área de pico Tiofeno promedio</b>	<b>% remoción</b>	<b>Área de pico Benzotiofeno promedio</b>	<b>% remoción</b>
<b>0,052</b>	ciclo 1	310376	33,97	821632	2,16
	ciclo 2	297830	36,85	796262	5,36
	ciclo 3	289185	38,83	750876	11,09
<b>0,105</b>	ciclo 1	281244	40,65	812346	3,34
	ciclo 2	260933	45,30	787098	6,52
	ciclo 3	258931	45,76	731289	13,56
<b>0,150</b>	ciclo 1	269452	43,35	780306	7,38
	ciclo 2	244538	49,06	761456	9,75
	ciclo 3	227573	52,95	703457	17,07

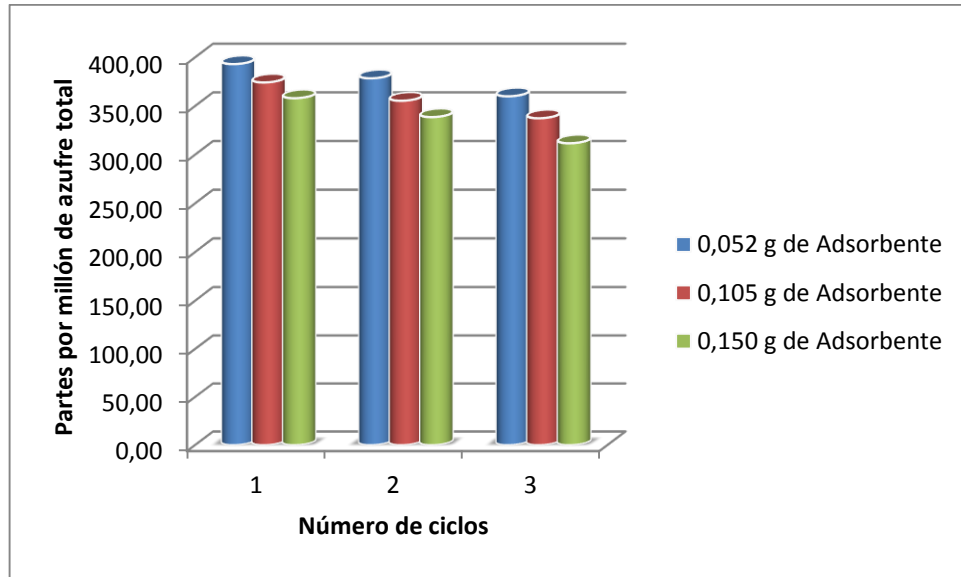
**Tabla 12:** Resultados desulfuración de 5 mL de solución azufrada utilizando el composito con un flujo de alimentación de 0,5 mL/min y a una temperatura de 25°C.

Wg Sólido		área de pico Tiofeno promedio	% remoción	Área de pico Benzotiofeno promedio	% remoción
<b>0,052</b>	ciclo 1	310376	43,85	805463	21,99
	ciclo 2	297830	46,30	776311	24,98
	ciclo 3	289185	47,98	703290	32,48
<b>0,109</b>	ciclo 1	310925	43,74	784202	24,17
	ciclo 2	281378	49,50	642072	38,77
	ciclo 3	247379	56,13	637716	39,22
<b>0,152</b>	ciclo 1	268241	52,07	573752	45,79
	ciclo 2	180292	69,21	559168	47,28
	ciclo 3	170109	71,19	542554	48,99

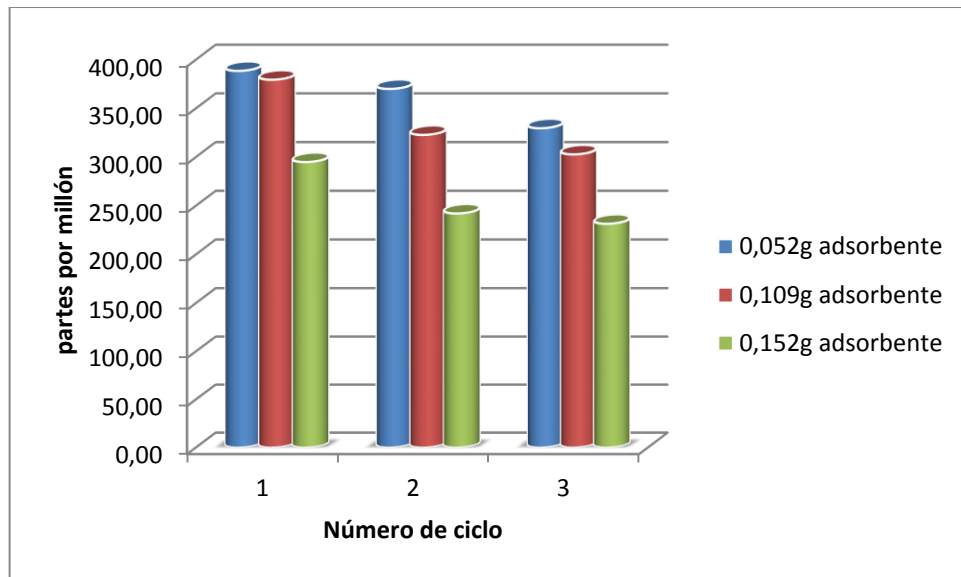
Estos resultados permitieron comparar los porcentajes de desulfuración de la matriz de carbón activado frente al material compuesto por el carbón activado con el líquido iónico, de donde se pudo confirmar que efectivamente el líquido iónico sobre el área superficial del carbón activado le da un carácter selectivo a las moléculas azufradas, evidenciándose en el aumento de los porcentajes de desulfuración del carbón con el líquido iónico frente a la matriz de carbón activado.

Una mejor perspectiva a estos resultados se puede estudiar en las **Figuras 16 y 17** en las que se muestra las concentraciones finales de las muestras después del contacto con los sólidos. Estas gráficas permiten ver los valores de las concentraciones finales de las soluciones tratadas en partes por millón de azufre total después de cada ciclo.

**Figura 16:** Comparación por ciclos de extracción de las concentraciones finales de las soluciones pasadas por el filtro de carbón activado.



**Figura 17:** Comparación por ciclos de extracción de las concentraciones finales de las soluciones pasadas por el filtro de carbón activado con el líquido iónico.



## 6.9 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO DE LA SOLUCIÓN AZUFRADA

El efecto del flujo de la solución sobre el material adsorbente se muestra en la **tabla 13**, en esta se puede observar que al aumentar el flujo los porcentajes de desulfuración disminuyen indicando que un mayor tiempo de contacto entre las moléculas azufradas y el sólido favorecen la adsorción de éstas mismas.

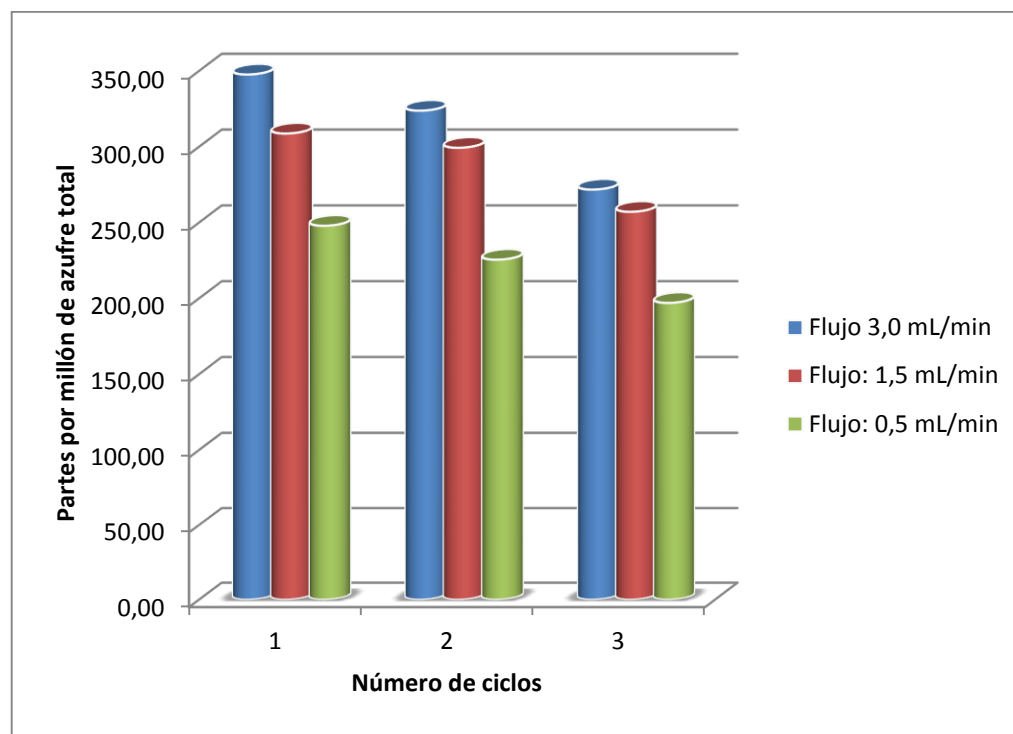
Para este análisis se utilizó una relación de 0,150g del carbón activado con líquido iónico para 5 mL de solución con 500 ppm de azufre, flujos de 0,5 mL/min, 1,5 mL/min y 3,0 mL/min a una temperatura de 25 °C.

**Tabla 13:** Resultados de la Variación del flujo en el método de desulfurización.

Flujo		área de pico Tiofeno promedio	% remoción	Área de pico Benzotiofeno promedio	% remoción
0,5 mL/min	ciclo 1	273579	46,67	485064	50,01
	ciclo 2	213915	56,08	485881	49,92
	ciclo 3	172009	65,69	465881	52,19
1,5 mL/min	ciclo 1	328791	34,95	604836	36,38
	ciclo 2	305615	35,06	571324	40,19
	ciclo 3	266245	44,09	496096	48,75
3,0 mL/min	ciclo 1	401134	19,60	612398	35,52
	ciclo 2	366489	26,95	589691	38,10
	ciclo 3	300676	40,92	521929	45,81

En la **Figura 18** se muestran la variación de la concentración de azufre total en ppm pasado cada ciclo de desulfuración.

**Figura 18:** Variación de la concentración de azufre total después de cada ciclo de desulfuración.



#### 6.10 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DESULFURIZACIÓN

Las interacciones hidrofóbicas entre las moléculas de isooctano y las moléculas de tiofeno y benzotiofeno juegan un papel importante en la extracción de estos componentes debido a que al ser estas muy significativas reducen el rendimiento de la remoción a causa de que las fuerzas de interacción entre los analitos y el solvente son mayores que las interacciones entre los analitos y el líquido iónico. Para reducir estas desventajas se evaluó la eficiencia del método de desulfuración a diferentes temperaturas, los resultados obtenidos se exponen en la **tabla 14**.

**Tabla 14:** Resultados de la variación de la temperatura en el método de desulfurización.

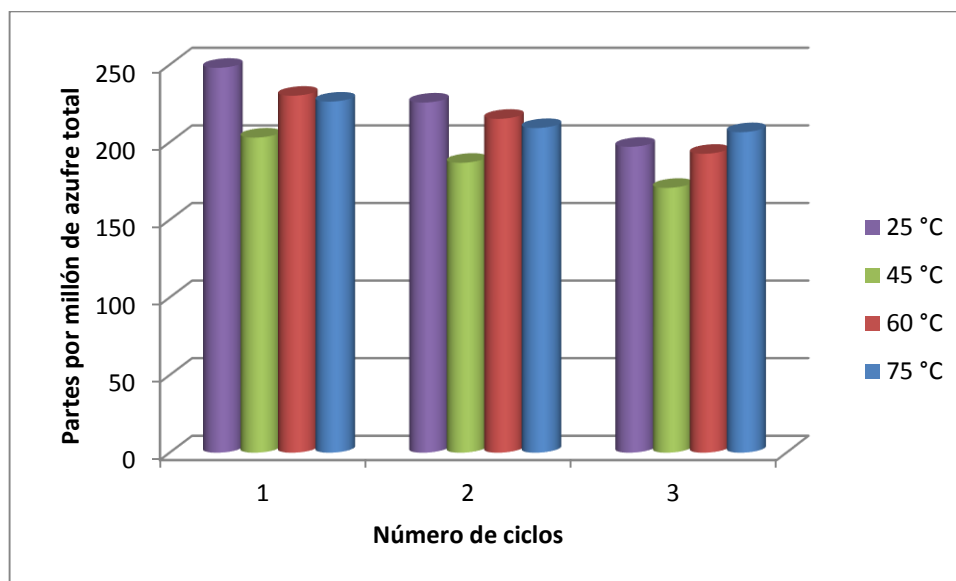
Temperatura		Tabla 14. Continúa área de pico Tiofeno promedio	% remoción	Área de pico Benzotiofeno promedio	% remoción
25 °C	ciclo 1	273579	46,67	485064	50,01
	ciclo 2	213915	56,08	485881	49,92
	ciclo 3	172009	65,69	465881	52,19
45 °C	ciclo 1	185334	65,40	485064	50,01
	ciclo 2	154248	72,00	483581	50,18
	ciclo 3	132038	76,71	465881	52,19
60 °C	ciclo 1	174808	67,64	603409	36,54
	ciclo 2	162028	70,35	572808	40,02
	ciclo 3	122012	78,84	564993	40,91
75 °C	ciclo 1	159308	70,93	618495	34,82
	ciclo 2	145478	73,86	581918	38,99
	ciclo 3	138964	75,24	584309	38,71

Como se puede apreciar en la tabla para el tiofeno la extracción a 45 °C produjo mejores resultados en comparación con los obtenidos a temperatura ambiente y temperaturas mayores en el primer ciclo de desulfurización, esto se debió a que a 45 °C se reduce las interacciones específicamente entre el isooctano y las moléculas de tiofeno aumentando su remoción, a diferencia de los porcentaje de remoción de benzotiofeno que a medida que se aumentó la temperatura estos se redujeron a causa de que las altas temperaturas favorecen la desorción y

reducción de las interacciones entre el benzotiofeno y los anillos de imidazol presentes en el área superficial del carbón activado.

Aumentar la temperatura de 25 °C a 45 °C en el método de desulfurización implica una inversión energética adicional que se ve fundamentada en la remoción de aproximadamente 44 ppm en el primer ciclo de extracción a 45 °C esta diferencia con respecto a la temperatura ambiente se puede observar en la **figura 19** donde se exponen las concentraciones finales de azufre después de cada tratamiento.

**Figura 19:** Concentraciones finales después de cada ciclo de extracción al variar la temperatura del método.



### 6.11. VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE ADSORBENTE A LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL MÉTODO

Luego de haber experimentado y determinado las condiciones óptimas de flujo y temperatura se realizó un ensayo duplicando la cantidad de carbón activado para desulfurar 5 mL de solución con 500 ppm de azufre total. Las condiciones en la aplicación del método fueron: Un flujo de 0,5 mL/min a una temperatura de 45 °C y 0,300g de carbón con el líquido iónico. Los resultados obtenidos en esta prueba se muestran en la **tabla 15**.

**Tabla 15:** Desulfurización de 5 mL de solución con 500 ppm de azufre total con 0,300g de carbón activado con líquido iónico

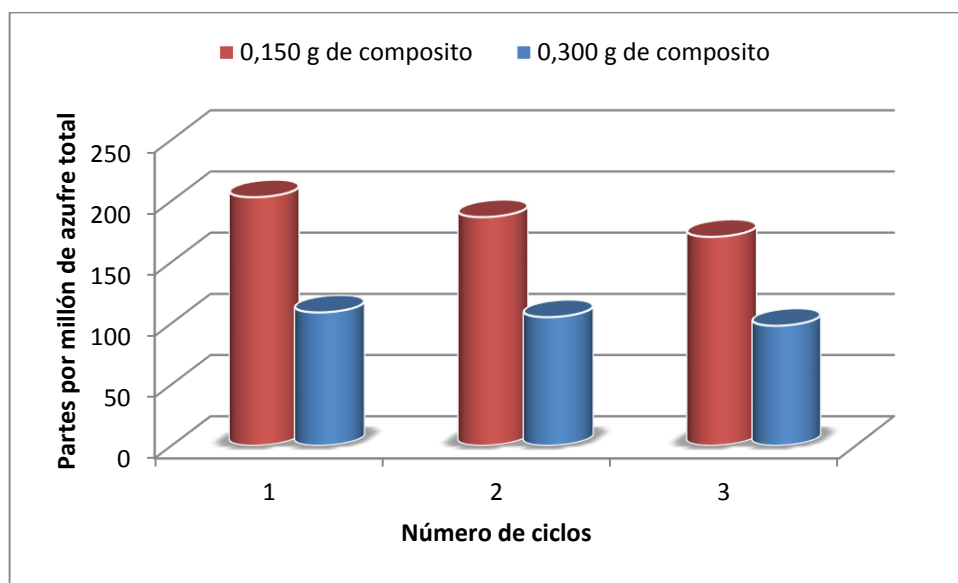
Condiciones		área de pico Tiofeno promedio	% remoción	Área de pico Benzotiofeno promedio	% remoción
Temp: 45 °C Flujo:0,5 mL/min	ciclo 1	120477	79,17	217047	80,52
	ciclo 2	119720	79,33	205974	81,78
	ciclo 3	109346	81,53	202356	82,19

De estos resultados se pudo deducir que al duplicar la cantidad de material adsorbente a las mejores condiciones experimentales en el caso del tiofeno hubo un aumento en el % de extracción de 8,65 y para el benzotiofeno se logró obtener un aumento del 30,71%. La aplicación del método de extracción con una mayor cantidad de carbón activado con líquido iónico favoreció una mayor remoción de benzotiofeno que en todos los experimentos previos mostró menores resultados

en comparación al tiofeno. Lo que podría explicarse considerando una competencia entre los sitios activos que tienen mayor afinidad por el tiofeno y en menor medida por el benzotiofeno.

En la **Figura 20** se puede ver como al duplicar la cantidad del carbón activado con el líquido iónico dentro de las columnas de adsorción se partiendo de una solución de 500 ppm se llega a obtener una mezcla modelo con una concentración de 97,96 ppm en azufre total, muy por debajo de los parámetros legales establecidos en Colombia .

**Figura 20:** Resultados de la duplicación del material adsorbente en el método de desulfurización a una temperatura de 45 °C y un flujo de 0,5 mL/min.



## 6.12 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE

El alto costo de los líquidos iónicos hace que su aplicación en métodos de extracción a gran escala se consideren inviables económicamente, es por esa razón que se decidió funcionalizar el líquido iónico con una matriz de soporte que permita obtener un material sólido más fácilmente manejable, removible, regenerable y reutilizable reduciendo de esta manera los costos en las diferentes áreas de aplicación. Con este propósito los sólidos implementados en la desulfuración de muestras azufradas a 45 °C se introdujeron a una estufa a 100 °C por un tiempo de 24 horas. Pasado el tiempo de desorción se hizo pasar por los mismos sólidos 5 mL de solución azufrada con 500 ppm para evaluar la capacidad de regeneración y reuso del material, los resultados de exponen en la **tabla 16**.

**Tabla 16.** Resultados de reutilización del carbón activado con el líquido iónico.

Tipo de muestra		área de pico Tiofeno promedio	% remoción	Área de pico Benzotiofeno promedio	% remoción
Primer uso	ciclo 1	185334	65,40	485064	50,01
	ciclo 2	154248	72,00	483581	50,18
	ciclo 3	132038	76,71	465881	52,19
Reutilización	ciclo 1	151172	72,65	606686	36,17
	ciclo 2	142823	74,43	580593	39,14
	ciclo 3	139876	75,05	574899	39,78

Los resultados muestran que es posible desorber los analitos azufrados del composito preparado utilizando un método térmico, demostrando que es viable regenerar el material adsorbente para continuamente ser reutilizado.

## 7. CONCLUSIONES

Se preparó un composito compuesto de una matriz de carbón activado con el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio inmovilizado, este es un material selectivo a moléculas azufradas. El material sólido se evaluó para determinar su eficiencia en la remoción de tiofeno y benzotiofeno de muestras sintéticas y comerciales de gasolina a través de un proceso de desulfurización. Las pruebas realizadas sobre 5 mL de mezcla modelo conteniendo tiofeno y benzotiofeno en concentración total de 500 ppm de S permitieron obtener luego de la extracción muestras con una concentración de 170 ppm cuando se emplearon 0,150 g de composito y con una concentración de 98 ppm utilizando 0,300g del sólido a las condiciones óptimas establecidas en esta investigación.

El proceso de oxidación del carbón activado permitió obtener una cantidad considerable de equivalentes ácidos pertenecientes a los grupos carboxílicos sobre el área de superficial del la matriz porosa empleada y consecuentemente inmovilizar sobre su superficie el líquido iónico. La técnica analítica de espectroscopia infrarroja permitió observar cualitativamente el aumento de los grupos ácidos y realizar un seguimiento espectroscópico del método oxidativo.

Se logró soportar sobre una la matriz de carbón activado el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio y caracterizar la presencia de este mismo en el carbón activado empleando las técnicas analíticas: Espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y de fisisorción de nitrógeno.

Se consiguió cuantificar la cantidad de líquido iónico soportado sobre el carbón activado oxidado obtenido un rango corto entre 48% y 52% en peso a través de la aplicación de la espectroscopia UV-VIS, el análisis termogravimétrico y por diferencia de peso.

El material sintetizado se utilizó como adsorbente de tiofeno y benzotiofeno y se diseñó el montaje necesario para la realización del estudio de desulfurización. En ensayos preliminares se demostró que el carbón con el líquido iónico es más selectivo que la matriz de partida (carbón activado) en la remoción de tiofeno y benzotiofeno reduciendo la concentración de 500 ppm de azufre (250 ppm azufre proveniente del tiofeno y 250 ppm de azufre proveniente del benzotiofeno) a 191 ppm comparado con una reducción de 500 ppm a 312 ppm de azufre por el carbón activado cuando se trató 5 mL de solución azufrada con 0,150 g de los adsorbentes.

El estudio de la variación de parámetros permitió determinar que el método produce los valores máximos de desulfuración a un flujo de solución azufrada de 0,5 mL/min y una temperatura de 45 °C. Los porcentajes de desulfuración son mayores si se emplea una relación mayor de material adsorbente por volumen de solución.

## 8. RECOMENDACIONES

La microporosidad y mesoporosidad del carbón activado son propiedades ventajosas en la interacción del material adsorbente y los azufrados, por ende si se controla efizcamente la inmovilización de tal manera que el área superficial del carbón activado sea mucho mayor, el método de desulfurización puede llegar a ser mucho mas eficiente debido a que las moléculas azufradas tendrán un mayor tiempo de contacto con el líquido iónico sobre el área del carbón activado.

La desorción térmica demostró que los componentes azufrados se pueden extraer y vaporizar regenerando el sólido después de saturado. Esta propiedad se puede aprovechar condensando los gases desprendidos en el proceso de vaporización y purificarlos con el objetivo de extraer los azufrados removidos los cuales son muy útiles en la industria farmacéutica y de tintes.

## CITAS

[1] Ferreira, A. R., Freire, M. G., Ribeiro, J. C., Lopes, F. M., Crespo, J. G., & Coutinho., J. A. (11 March 2014). Ionic liquids for thiols desulfurization: Experimental liquid–liquid. *FUEL*, 314-329.

[2] Srivastava, V. C. (October 2011). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid. *RCS ADVANCE*, 759-783.

[3]Franklin Alexander Reinel Cardenas; Jairo Martínez Consuegra. (s.f.). LA HIDRODESULFURACIÓN PREVIA AL REFORMADO CATALITICO COMO METODO PARA DISMINUIR LOS EFECTOS DE LA CORROSIÓN ASOCIADOS A LOS COMPUESTOS AZUFRADOS PRESENTES EN EL DIESEL Y SUS MEZCLAS. *Universidad San Buenaventura*, 1-8.

[4] Subdirección de Planeación Energética. Grupo de Demanda Energética. (2012). Proyección de Demanda de Combustibles Líquidos y GNV en Colombia. *Ministerio de Minas y Energía*, 12-19.

[5] MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. (21 de Junio de 2006). Resolución No. 1190. 1-8.

[6] Chenhua Shu; Tonghua Sun; Hongbo Zhang; Jinping Jia; Ziyang Lou. (2013). A novel process for gasoline desulfurization based on extraction with ionic liquids and reduction by sodium borohydride. *Fuel*, 72-78

[7] SALVADOR, ARTURO ROMERO. (2008). LÍQUIDOS IÓNICOS ATEMPERATURA AMBIENTE: UN NUEVO. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.*, 79-90.

[8] Dawei Fang; Qiang Wang; Yu Liu; Lixin Xia; Shuliang Zang. (2014). High-Efficient Oxidation-Extraction Desulfurization Process by Ionic. *Energy & Fuels*, 6677-6682.

[9] AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS. (2012). EPA. Recuperado el 20 de Enero de 2016, de <http://www.epa.gov/acidrain/spanish/what/>

[10] AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS. (2012). APA. Recuperado el 20 de Enero de 2016, de <http://www.epa.gov/acidrain/spanish/effects/>

[11] AGENCIA DE PROTECCIÓN AMBIENTAL DE ESTADOS UNIDOS. (2012). EPA. Recuperado el 20 de Enero de 2016, de <http://www.epa.gov/acidrain/spanish/effects/health.html>

[12] Chongpin Huang; Biaohua Chen; Jie Zhang; Zhichang Liu; and Yingxia Li;. (2004). Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 1862-1864.

[13] Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas. (2013). *CALIDAD DEL GAS NATURAL*.

[14] Fa-tang Li a; Biao Wu a; Rui-hong Liu a; Xiao-jing Wang a; Lan-ju Chen a; Di-shun Zhao. (2015). An inexpensive N-methyl-2-pyrrolidone-based ionic liquid as efficient extractant and catalyst for desulfurization of dibenzothiophene. *Chemical Engineering Journal*, 192-199.

[15] Fang Wang; Zhiqing Zhang; Jie Yang; Liping Wang; Yan Lin; Ying Wei. (2012). Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel. *Fuel*, 394-399.

[16] Anton Koriakin; Yo-Han Kim; Chang-Ha Lee. (2012). Adsorptive Desulfurization of Natural Gas Using Lithium-Modified. *I&EC Research*, 14489-14495.

[17] Natalya V; Likhanova; Diego Guzmán-Lucero; Eugenio A. Flores; Paloma García; Marco A. Domínguez-Aguilar; Jorge Palomeque; Rafael Martínez-Palou. (2009). Ionic liquids screening for desulfurization of natural gasoline. *Springer Science+Business Media*, 777-787.

[18] Florian Kohler; Daniel Roth; Esther Kuhlmann; Peter Wasserscheid; and Marco Haumann. (2010). Continuous gas-phase desulfurisation using supported ionic liquid phase. *GREEN CHEMISTRY*, 979-984.

[19] Ferreira A.R; Nieves L.A; Ribeiro J.C Lopes F.M; Coutinho J.A.P; Coelho I.M; Crespo J;G. (2014) Removal of thiols from model jet-fuel streams assisted by ionic liquid membrane extraction. *Chemical Engineering Journal*, 144-154.

[20] Seol-Hee Lim; Eun-Ji Woo; Hyunjoo Lee; Chang-Ha Lee . (2008). Synthesis of magnetite–mesoporous silica composites as adsorbents for desulfurization from natural gas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71-76.

[21] Rafael Martínez-Paloua; Rafael Luqueb. (2014). Applications of Ionic liquids in contaminants removal from Refinery Feedstocks: an industrial perspective. *Energy & Environmental Science*, 1-55.

[22] Cely P., M. J.; Salazar V., M. A. (2012) Desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF<sub>4</sub>] y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] como medio extractivo. Universidad Industrial de Santander.

[23] ARDILA ANTOLINES J.; PINILLA TORRES A. (2013). Optimización de un proceso limpio para la desulfurización de combustible Diesel colombiano utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]. Universidad Industrial de Santander.

[24] MELÉNDEZ PIZARRO C.; CAMACHO DÁVILA A. (2008). QUÍMICA VERDE, la química del nuevo milenio. Universidad Autónoma de Chihuahua. Facultad de Ciencias, 1-5.

[25] Cinzia Chiappe; Daniela Pieraccini. (2005). Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *JOURNAL OF PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY*, 275-297.

[26] E. García Bernal; A.P. de los Ríos; F.J. Hernández Fernández; A. Larrosa-Guerrero; A. Ginestá; S. Sánchez Segado; L.J. Lozano; C. Godínez. (s.f.). *Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química*. Cartagena - España: Universidad Politécnica de Cartagena. Campus Muralla del Mar.

[27] Swapnil A. Dharaskar; Kailas L. Wasewar; Mahesh N. Varma; Diwakar Z. Shende a; ChangKyoo Yoo. (2013). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*.

[28] MERCK MILLIPORE. (2015). Recuperado el 22 de Enero de 2015, de [http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/1-Butil-3-metilimidazolio-tetrafluoroborato,MDA\\_CHEM-490049?CategoryName=0000000e0000b5eb00070023&CategoryDomainName=Merck-MerckMillipore](http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/1-Butil-3-metilimidazolio-tetrafluoroborato,MDA_CHEM-490049?CategoryName=0000000e0000b5eb00070023&CategoryDomainName=Merck-MerckMillipore)

[29] UNIVERSIDAD DE BARCELONA. Recuperado el 11 de marzo de 2015, de [http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/precipitacio\\_carbo.html](http://www.ub.edu/oblq/oblq%20castellano/precipitacio_carbo.html)

[30] Juan C. Cortés; Liliana Giraldo; Andrés A. García; César García; Juan C. Moreno. (2008). OXIDACIÓN DE UN CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL Y CARACTERIZACIÓN DEL CONTENIDO DE GRUPOS ÁCIDOS SUPERFICIALES. *REVISTA COLOMBIANA DE QUÍMICA*. 55-65.

[31] tephén J. Weininger; Frank R. Stermitz; *Química orgánica*. Editorial Reverté S.A., 84-85.

[32] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. (2003). *Catalysis Today*, 211-263.

[33] Shuguang Zhang; Qinglin Zhang; Z. Conrad Zhang. (2004). Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic. *American Chemical Society*, 614-622.

[34] M.H. Valkenberg; C. deCastro; W.F. Hölderich. (2001). Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials. *Topics in Catalysis*.

[35] Yi Zhang; Ping Yu; Yunbai Luo. (2012). Absorption of CO<sub>2</sub> by amino acid-functionalized and traditional dicationic ionic liquids: Properties, Henry's law constants and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 355-363.

[36] Molina, R. M. (s.f.). Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos Iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C. *Universidad Politécnica de Valencia - Departamento de Química*, 1-226.

[37] Sugden S; Wilkins H. The parachor and chemical constitution. part XII. fused metals and salts. *J. Chem. Soc.* 1929;1291-98.

[38] Hurley FH, Wier TP. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1951;98:207-12.

[39] Chum HL, Koch VR, Miler LL, Osteryoung RA. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J. Am. Chem. Soc.* 1975;97:3264-5.

[40] Robinson J, Osteryoung RA. An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-nbutylpyridinium chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 1979;101:323-37.

[41] Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorg. Chem.* 1982;21:1263-4.

[42] Swain CG, Ohno A, Roe DK, Brown R, Maugh T. Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25. degree. a solvent for kinetics or electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1967;89:2648-9.

[43] Yi Nie, Chunxi Li; Aijun Sun; Hong Meng; and Zihao Wang. (2006). Extractive Desulfurization of Gasoline Using Imidazolium-Based Phosphoric Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 2083-2087.

[44] Godwin Severa; Keith Bethune, Richard Rochelau; Scott Higgins. (2014). SO<sub>2</sub> sorption by activated carbon supported ionic liquids under simulated atmospheric condition. *Chemical Engineering Journal*, 249-258.

[45] M. Rufete-Benite; M.C Román-Marttínez; A. Linares-Solano. (2014). insight into the immobilization of ionic liquids on porous carbons. *Carbon*, 947-957.

## BIBLIOGRAFÍA

ARDILA, Jessica Viviana y PINILLA, Ana María. Optimización de un proceso limpio para la desulfurización de combustible Diesel colombiano utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]. . Trabajo de grado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Química. 2013. 107 p.

CELY, Melissa Julieth y SALAZAR, Magda Alejandra. Desulfurización de combustible diésel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF<sub>4</sub>] y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>] como medio extractivo. Trabajo de grado. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de Química. 2012. 121 p.

Chongpin H. *et al.* Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy & Fuels*. [online] N° 18, 2004 [cited: 15 abril 2015] p. 1862-1864.

Cortés Juan C. *et al.* Oxidación De Un Carbón Activado Comercial Y Caracterización Del Contenido De Grupos Ácidos Superficiales. *Revista Colombiana De Química*. [online] N° 37 [cited: 12 de Octubre 2015] p. 55-65.

FERREIRA, Ana R. *et al.* Ionic liquids for thiols desulfurization: Experimental liquid-liquid. *Fuel*. [online] N° 128, 2014 [cited: 3 Febrero 2016] p. 314-329.

Ministerio De Ambiente, Vivienda Y Desarrollo Territorial Y Ministerio De Minas Y Energía. Resolución No. 1190. [cited: 26 Abril 2015] p. 1-8.

Shuguang Z. Qinglin Z. Conrad Z. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic. American Chemical Society. [online] N° 43, 2004 [cited: 5 Abril 2015] p. 614-622.

Srivastava, V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid. *RCS ADVANCE*. [online] N° 3, 211 [cited: 17 Septiembre 2016] p. 759-783

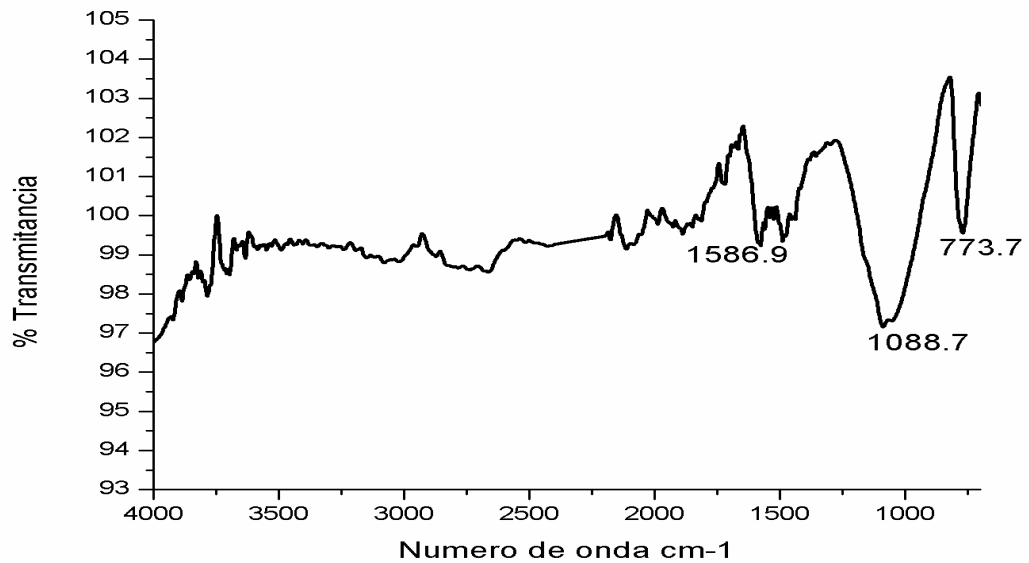
Swapnil A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*. [online] 2013 [cited: 22 de Junio 2015] p. 1-10.

## ANEXOS

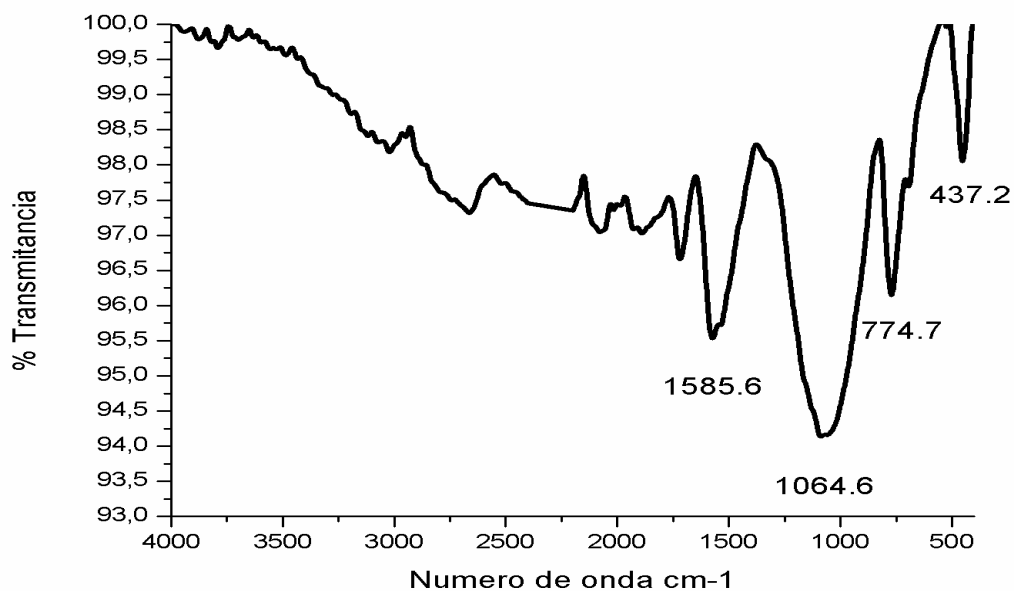
**Anexo 1:** Espectro carbón activado Sigma Aldrich.



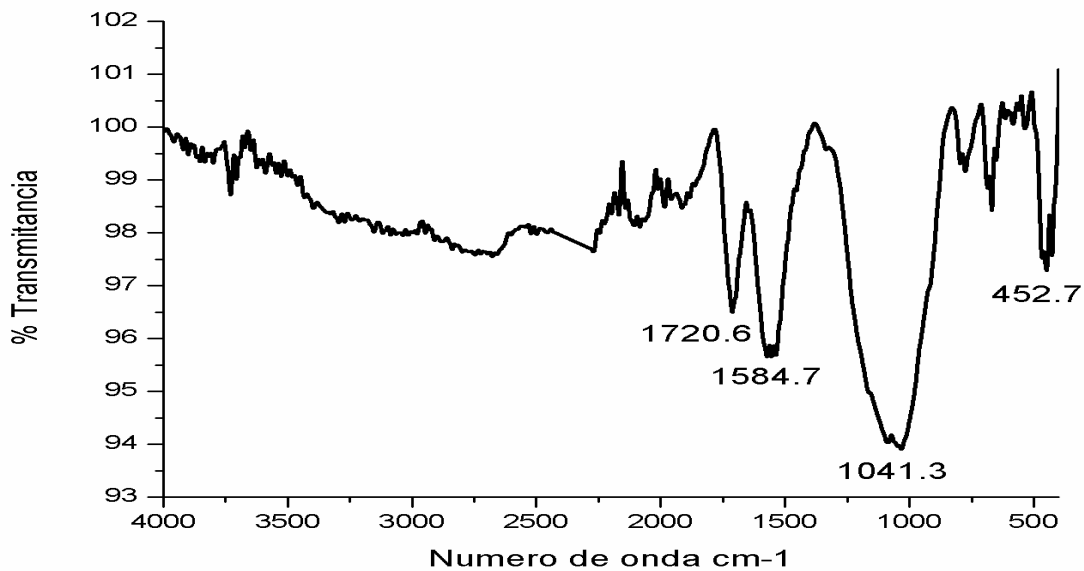
**Anexo 2:** Carbón oxidado por 3 horas en ácido nítrico concentrado.



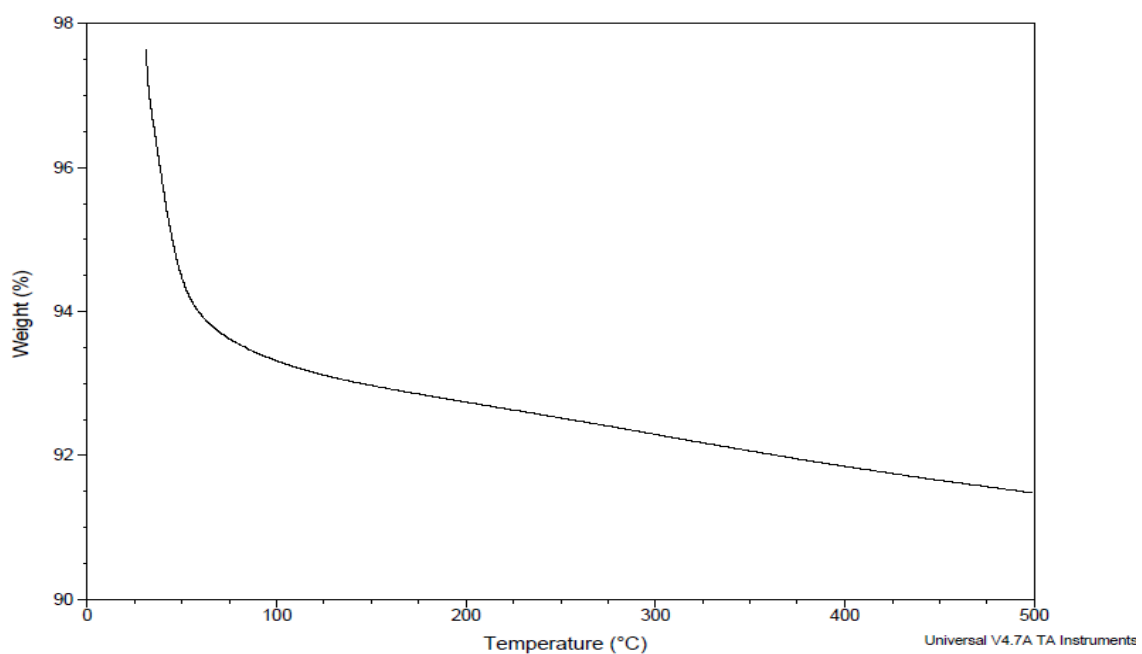
**Anexo 3:** Carbón oxidado por 6 horas en ácido nítrico concentrado.



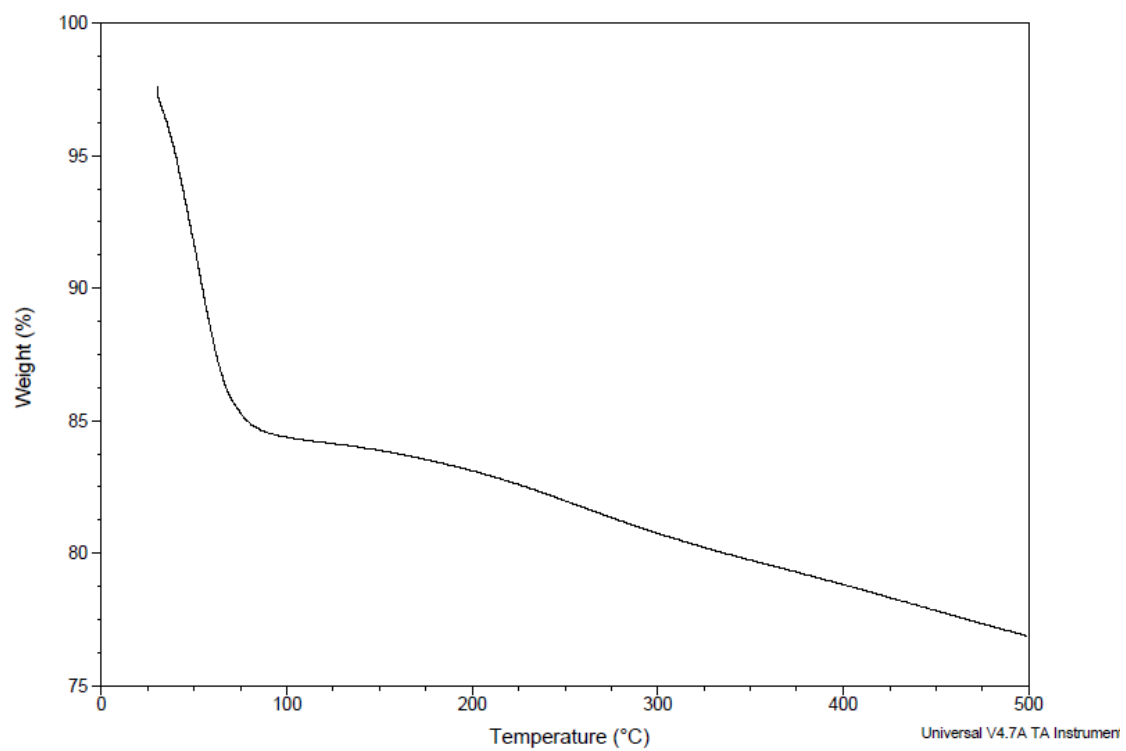
**Anexo 4:** Carbón oxidado por 8 horas en ácido nítrico concentrado.



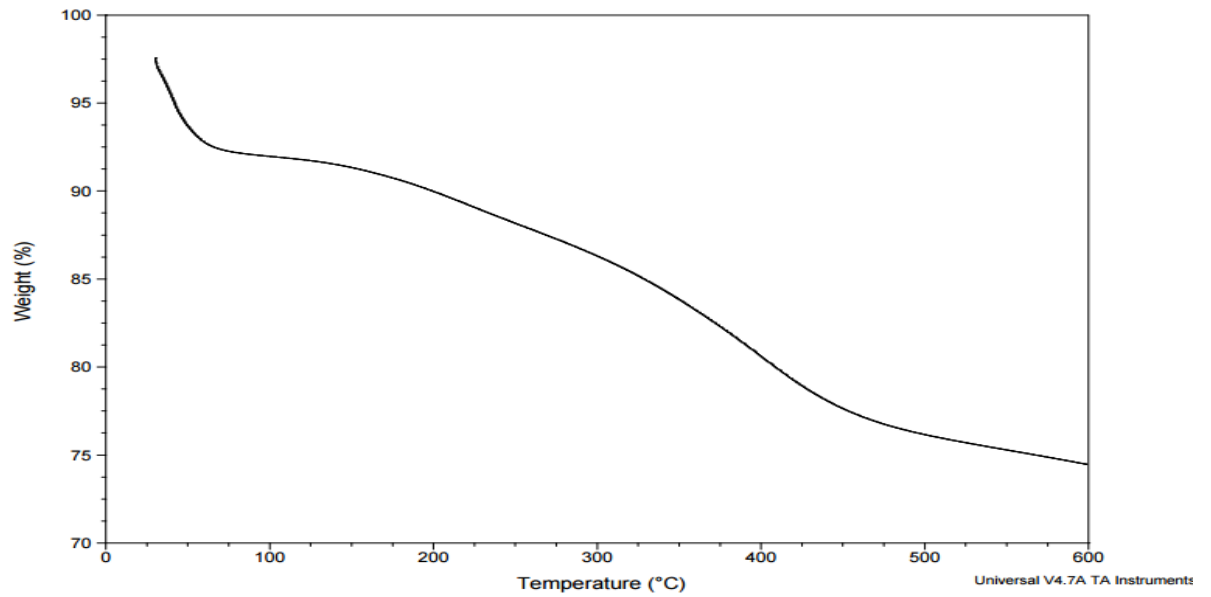
**Anexo 5:** Análisis Termogravimétrico del carbón activado Sigma Aldrich.



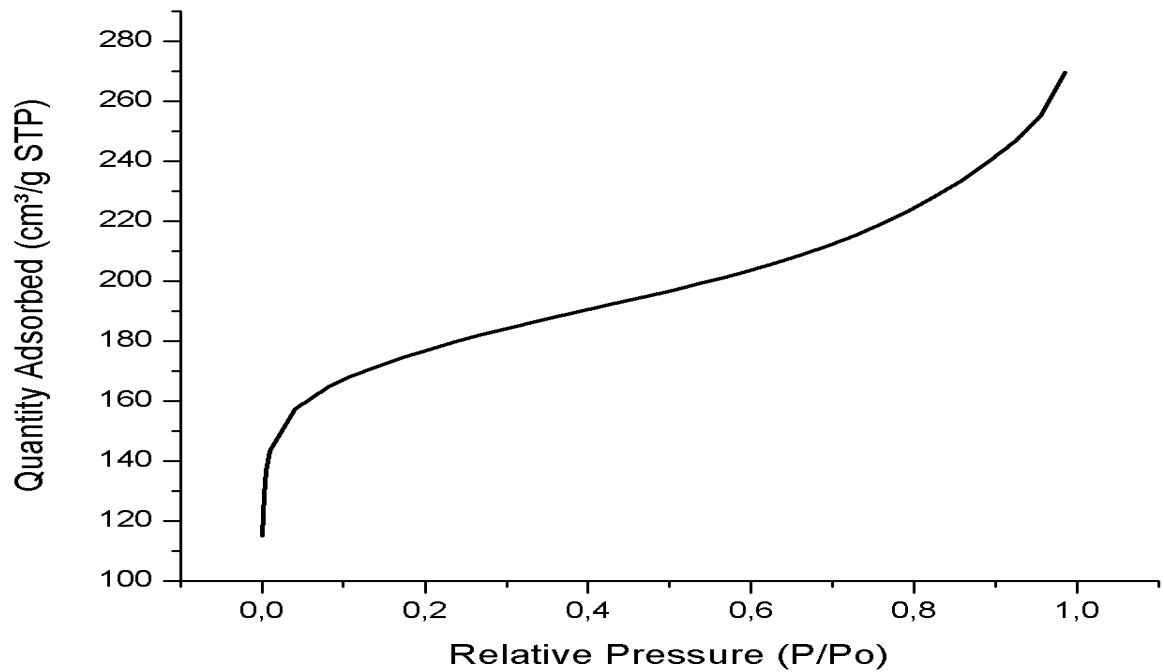
**Anexo 6:** Análisis Termogravimétrico del carbón activado oxidado por 8h.



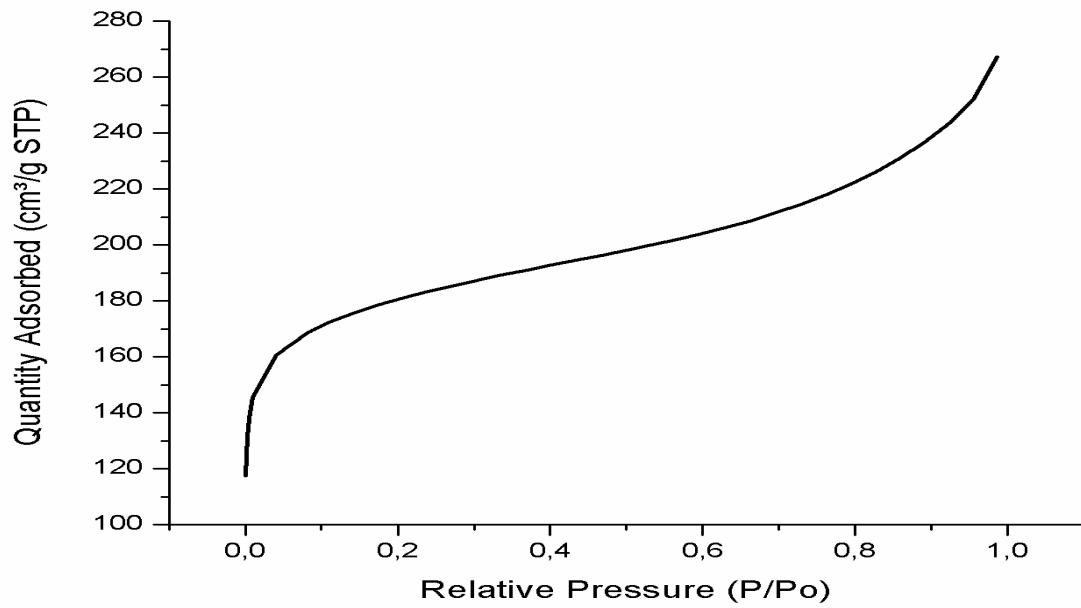
**Anexo 7:** Análisis Termogravimétrico del carbón activado oxidado con líquido iónico después de lavado con agua destilada.



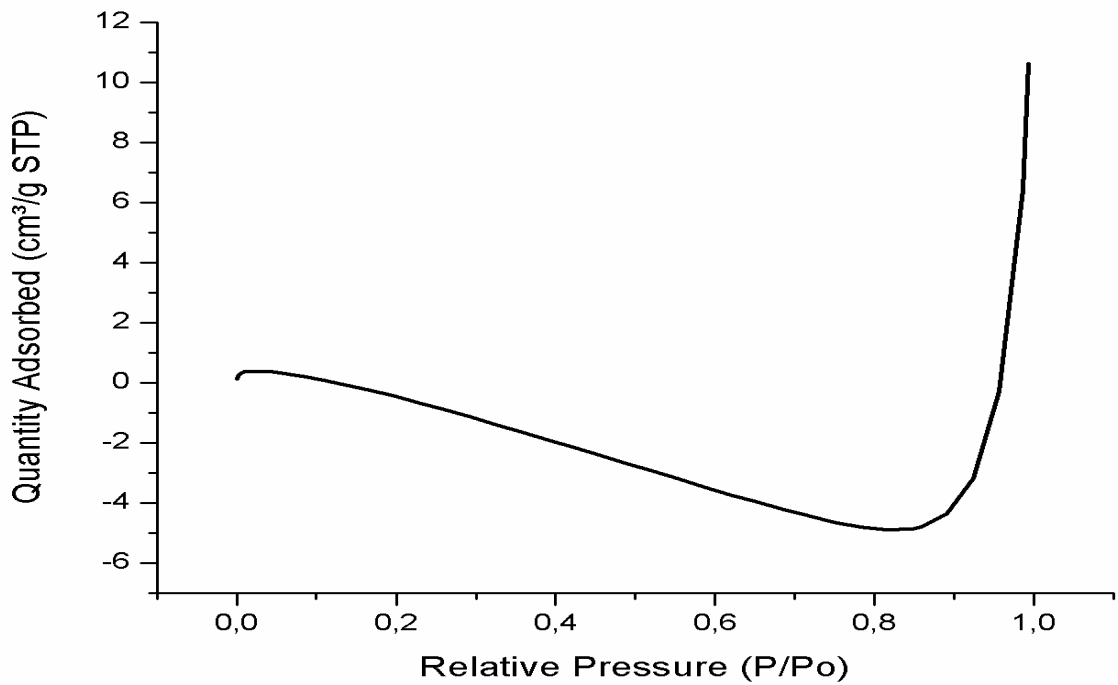
**Anexo 8:** Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> del carbón activado Sigma Adrich.



**Anexo 9:** Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> del carbón activado oxidado.



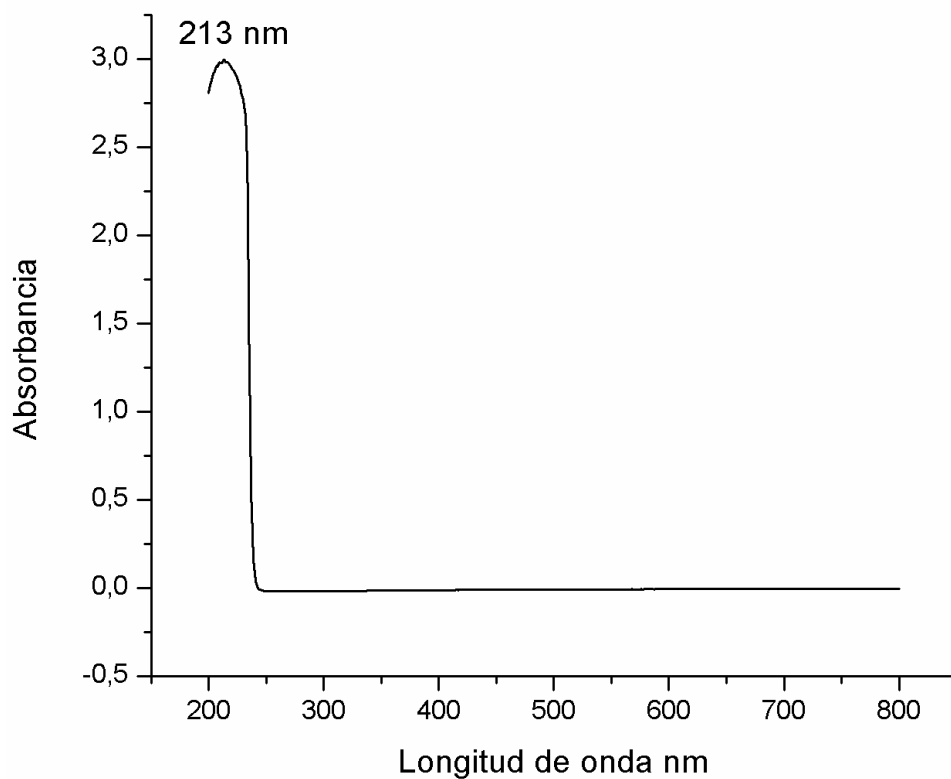
**Anexo 10:** Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> del carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.



**Anexo 11:** Resultados estabilidad por solventes.

Solvente	Volumen de lavado	Masa sólida	% pérdida de masa
H <sub>2</sub> O	0	0,0612	0,0
	3	0,0425	30,6
	6	0,0308	49,7
	9	0,0291	52,5
	12	0,0289	52,8
THF	0	0,0545	0,0
	3	0,0417	23,5
	6	0,0357	34,5
	9	0,0341	37,4
	12	0,0318	41,7
Isooctano	0	0,0509	0,0
	3	0,0501	1,6
	6	0,0496	2,6
	9	0,0492	3,3
	12	0,049	3,7

**Anexo 12:** Espectro UV-VIS del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio.



**Anexo 13:** Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en los ensayos preliminares con carbón activado.

<b>Wg Sólido</b>		<b>ppm de tiofeno</b>	<b>ppm de benzotiofeno</b>	<b>Concentración ppm de azufre total</b>
0,052	ciclo 1	158,47	234,81	393,28
	ciclo 2	151,57	227,13	378,70
	ciclo 3	146,81	213,39	360,20

0,105	ciclo 1	142,44	232,00	374,44
	ciclo 2	131,27	224,35	355,62
	ciclo 3	130,17	207,46	337,63
0,150	ciclo 1	135,96	222,30	358,25
	ciclo 2	122,25	216,59	338,84
	ciclo 3	112,92	199,04	311,95

**Anexo 14:** Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en los ensayos preliminares con carbón activado con el líquido iónico inmovilizado.

<b>Wg Sólido</b>		<b>ppm de tiofeno</b>	<b>ppm de benzotiofeno</b>	<b>Concentración ppm de azufre total</b>
0,052	ciclo 1	134,76	187,22	321,98
	ciclo 2	128,89	180,04	308,93
	ciclo 3	124,84	162,04	286,88
0,105	ciclo 1	135,01	181,98	317,00
	ciclo 2	121,19	146,95	268,14
	ciclo 3	105,28	145,88	251,16
0,150	ciclo 1	115,04	130,11	245,16
	ciclo 2	73,90	126,52	200,42
	ciclo 3	69,13	122,42	191,56

**Anexo 15:** Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en la variación de los flujos del método de desulfurización con carbón activado con líquido iónico inmovilizado.

<b>Flujo</b>		<b>ppm de tiofeno</b>	<b>ppm de benzotiofeno</b>	<b>Concentración ppm de azufre total</b>
<b>0,5 mL/min</b>	ciclo 1	192,97	154,76	347,73
	ciclo 2	175,32	148,56	323,88
	ciclo 3	141,79	130,05	271,84
<b>1,5 mL/min</b>	ciclo 1	156,11	152,70	308,81
	ciclo 2	155,85	143,54	299,39
	ciclo 3	134,19	122,99	257,18
<b>3,0 mL/min</b>	ciclo 1	127,99	119,98	247,97
	ciclo 2	105,40	120,20	225,60
	ciclo 3	82,35	114,74	197,08

**Anexo 16:** Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en la variación la temperatura en el método de desulfurización con carbón activado con líquido iónico inmovilizado.

<b>Temperatura</b>		<b>ppm de tiofeno</b>	<b>ppm de benzotiofeno</b>	<b>Concentración ppm de azufre total</b>
--------------------	--	-----------------------	----------------------------	--

<b>45 °C</b>	ciclo 1	83,03	119,98	203,01
	ciclo 2	67,20	119,57	186,77
	ciclo 3	55,88	114,74	170,62
<b>60 °C</b>	ciclo 1	77,67	152,31	229,98
	ciclo 2	71,16	143,95	215,11
	ciclo 3	50,78	141,81	192,59
<b>75 °C</b>	ciclo 1	69,78	156,43	226,20
	ciclo 2	62,73	146,43	209,17
	ciclo 3	59,41	147,09	206,50

**Anexo 17:** Concentraciones finales de las soluciones después de cada ciclo en la desulfuración a una relación de 0,300g de carbón activado con líquido por 5 mL de solución azufrada.

<b>Temperatura</b>		<b>ppm de tiofeno</b>	<b>ppm de benzotiofeno</b>	<b>Concentración ppm de azufre total</b>
<b>45 °C</b>	ciclo 1	56,24	52,61	108,85
	ciclo 2	55,81	49,20	105,01
	ciclo 3	49,87	48,09	97,96