

# ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN ETANOL-AGUA MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS

---

Proyecto fin de Máster en Ingeniería Ambiental  
y de Procesos Químicos y Biotecnológicos

Alumno: Magdalena Castilla Rodríguez

Directores: Francisco Hernández Fernández  
Antonia Pérez de los Ríos  
Patricio Zapata Henríquez

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

---

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>7</b>
3.1. <b>Producción de bioetanol</b> .....	<b>7</b>
3.2. <b>Extracción líquido-líquido</b> .....	<b>12</b>
3.3. <b>Líquidos iónicos</b> .....	<b>14</b>
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>21</b>
4.1. <b>Materiales</b> .....	<b>21</b>
4.1.1. Reactivos químicos y bioquímicos.....	<b>21</b>
4.1.2. Líquidos iónicos.....	<b>21</b>
4.1.3. Gases.....	<b>24</b>
4.2. <b>Descripción de instrumentación y equipos</b> .....	<b>25</b>
4.2.1. Equipos de solubilidad y extracción líquido-líquido.....	<b>25</b>
4.2.2. Equipos de análisis.....	<b>25</b>
4.3. <b>Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en agua</b> .....	<b>25</b>
4.4. <b>Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en soluciones acuosas de etanol</b> .....	<b>26</b>
4.5. <b>Estudio de la extracción líquido-líquido de etanol con líquidos iónicos</b> .....	<b>26</b>
4.6. <b>Técnica de análisis por cromatografía de gases</b> .....	<b>27</b>
4.6.1. Curva de calibrado del etanol.....	<b>27</b>
4.7. <b>Tratamiento de datos</b> .....	<b>28</b>
4.7.1. Coeficiente de distribución y selectividad.....	<b>28</b>
4.7.2. Porcentaje de extracción.....	<b>28</b>
<b>5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
5.1. <b>Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en agua</b> .....	<b>29</b>
5.2. <b>Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en soluciones acuosas de etanol</b> .....	<b>30</b>
5.3. <b>Puesta a punto del método cromatográfico para cuantificación de etanol</b> .....	<b>31</b>
5.4. <b>Concentración máxima de la solución de etanol 7% v/v</b> .....	<b>32</b>
5.5. <b>Estudio de la extracción líquido-líquido de etanol con líquidos iónicos</b> .....	<b>33</b>
<b>6. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DEL CATIÓN Y DEL ANIÓN EN LA EXTRACCIÓN DE ETANOL DE DISOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO LÍQUIDOSIÓNICOS</b> .....	<b>37</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	<b>38</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>39</b>

# 1.Introducción

El compuesto químico etanol, conocido como alcohol etílico, es un compuesto orgánico y su fórmula química es  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ). Se presenta como líquido en condiciones normales, es incoloro, de olor penetrante, miscible en agua en cualquier proporción, inflamable y volátil. Su temperatura de ebullición es a  $78,65^\circ\text{C}$  y su calor de vaporización es de  $38,56 \text{ KJ/mol}$  [1].

Desde la antigüedad se obtenía el etanol por fermentación anaeróbica de una disolución con contenido en azúcares con levadura y posterior destilación.

Además de usarse con fines culinarios (bebida alcohólica), el etanol se utiliza ampliamente en muchos sectores industriales. En el sector farmacéutico, se emplea como excipiente de algunos medicamentos y cosméticos. Es un buen disolvente, y puede utilizarse como anticongelante. También es un buen desinfectante, su mayor potencial bactericida se obtiene a una concentración de aproximadamente el 70%. La industria química lo utiliza como compuesto de partida en la síntesis de diversos productos, como el acetato de etilo (un disolvente para pegamentos, pinturas, etc.).

Pero quizás, el uso del etanol como biocombustible es en la actualidad uno de los usos más interesantes. El etanol ofrece diversas posibilidades de mezclas para la obtención de biocombustibles con los siguientes nombres y propiedades [2]:

E5: El Biocombustible E5 significa una mezcla del 5% de Bioetanol y el 95% de Gasolina normal. Esta es la mezcla habitual y mezcla máxima autorizada en la actualidad por la regulación europea, sin embargo, es previsible una modificación de la normativa europea que aumentará este límite al 10% (E10) ya que diferentes estudios constatan que los vehículos actuales toleran sin problemas mezclas hasta el 10% de Bioetanol y los beneficios para el medioambiente son significativos.

E10: El Biocombustible E10 significa una mezcla del 10% de Bioetanol y el 90% de Gasolina normal. Esta mezcla es la más utilizada en EEUU ya que hasta esta proporción de mezcla los motores de los vehículos no requieren ninguna modificación e incluso produce la elevación de un octano en la gasolina mejorando su resultado y obteniendo una notable reducción en la emisión de gases contaminantes.

E85: Mezcla de 85% de Bioetanol y 15 % de gasolina, utilizada en vehículos con motores especiales. En EEUU las marcas más conocidas ofrecen vehículos adaptados a estas mezclas. También se comercializan, en algunos países (EEUU, Brasil, Suecia,...) los llamados vehículos FFV (Flexible Fuel Vehicles) o Vehículos de Combustibles Flexibles con motores adaptados que permiten una variedad de mezclas.

E95 y E100: Mezclas hasta el 95% y 100% de Bioetanol son utilizados en algunos países como Brasil con motores especiales.

E-DIESEL: El Bioetanol permite su mezcla con gasoil utilizando un aditivo solvente y produciendo un biocombustible diesel el E-Diesel, con muy buenas características en cuanto a combustión y reducción de contaminación ofreciendo así otras alternativas al bioetanol en el campo de los vehículos Diesel. El E-Diesel ya se comercializa con éxito en EEUU y Brasil y pronto hará su aparición en España y Europa.

ETBE: No se comercializa como un biocombustible, sino que se utiliza como un aditivo de la gasolina. El ETBE (etil ter-butyl eter) se obtiene por síntesis del bioetanol con el isobutileno, subproducto de la destilación del petróleo. El ETBE posee las ventajas de ser menos volátil y más miscible con la gasolina que el propio etanol y, como el etanol, se aditiva a la gasolina en proporciones del 10-15%. La adición de ETBE o etanol sirve para aumentar el índice de octano de la gasolina, evitando la adición de sales de plomo.

En realidad, el origen del etanol como biocombustible parte desde muy lejos. Cuando Henry Ford hizo su primer diseño de su automóvil modelo T en 1908, esperaba que el combustible de mayor uso fuera el etanol, fabricado a partir de fuentes renovables [3]. De 1920 a 1924, la Standard Oil Company comercializó un 25% de etanol en la gasolina vendida en el área de Baltimore pero los altos precios del maíz, combinados con dificultades en el almacenamiento y transporte, hicieron concluir el proyecto. A finales de la década de 1920 y durante los 30 se hicieron subsecuentes esfuerzos para reavivar un programa de combustible con etanol, basado en legislación federal y estatal, particularmente en el Cinturón Maicero de los Estados Unidos, pero sin éxito. Entonces, Henry Ford y varios expertos unieron fuerzas para promover el uso del etanol; se construyó una planta de fermentación en Atchison, Kansas, para fabricar 38.000 litros diarios de etanol, específicamente para combustible de motores. Durante los 30, más de 2.000 estaciones de servicio en el Medio Oeste vendieron este etanol hecho de maíz y que llamaron "gasohol". Los bajos precios del petróleo llevaron al cierre de la planta de producción de etanol en los 40, llevándose consigo el negocio de los granjeros americanos; el gasohol fue reemplazado por el petróleo.

Hoy en día la situación podría decirse que se mantiene. Sin embargo los actuales problemas ambientales y la sobreexplotación petrolífera, ponen de manifiesto la necesidad de buscar combustibles más ecológicos y de producción natural. Es decir, volvemos un poco al principio y de nuevo cobra una gran importancia el etanol, que junto con el biodiesel son los biocombustibles más utilizados y desarrollados. En concreto el etanol es el más ampliamente utilizado hoy en día en los Estados Unidos. Más de 1.500 millones de galones (5.670 millones de litros aproximadamente) se agregan anualmente a la gasolina para mejorar el rendimiento de los vehículos y reducir la polución atmosférica. Cuando este etanol es fabricado a partir de materiales con biomasa celulósica en lugar de los forrajes tradicionales (cultivos ricos en almidones) tenemos bioetanol.

Por tanto vemos que el bioetanol es una apuesta fuerte para el futuro de los combustibles. Sin embargo podemos ir mucho más lejos con la cuestión para ver que se puede considerar claramente un tema económico, científico, medio ambiental y social.

**Economía:** La industria petrolera que económicamente resulta una de las mayores potencias mundiales se ve intimidada por las nuevas opciones aparentemente viables que ofrece el biocarburante, aunque no por ello deja de mirarlo con ojos escépticos. Si la investigación sigue adelante con buenos resultados, las posibilidades económicas de futuro del bioetanol son enormes. También pueden ser utilizados para la producción de electricidad, térmica y de frío.

**Científico:** Es a la ciencia, en concreto a la microbiología, a quien se debe el avance y estudio de la materia. Las nuevas líneas de investigación nos aportan nuevos derivados del propio bioetanol o procesos perfeccionados para la producción del mismo.

**Medio ambiental:** Los automóviles son una de las principales fuentes de contaminación. Los ecocarburantes podrían dar un respiro de aire limpio a las ciudades.

**Social:** La industria de los biocarburantes ofrece salidas a productos agrícolas que habían quedado estancados, podría favorecer especialmente a países en vías de desarrollo de la zona ecuatorial, donde el clima favorece especialmente los cultivos, crear nuevos puestos de trabajo e industrializar zonas eminentemente agrícolas. Además, con la fabricación del biocarburante se corta la dependencia con países productores de petróleo que varían el precio del crudo en función del estado del mercado mundial.

En el presente trabajo se pretende la separación de etanol-agua mediante el empleo de líquidos iónicos. La consecución con éxito de este objetivo permitiría conseguir con mayor facilidad las costosas separaciones de compuestos polares de agua, como por ejemplo la separación de etanol de fermentaciones alcohólicas.

## 2. Objetivo

La producción microbiológica de metabolitos polares de alto valor añadido en medios acuosos presenta el problema de la recuperación de los mismos del medio acuoso mediante extracción L-L. Para ello necesitaríamos un medio orgánico que forme un sistema bifásico con el agua y que sea capaz de extraer el compuesto polar. La capacidad de formar el sistema bifásico y la de extraer compuestos polares resulta normalmente ser dos propiedades contrapuestas, ya que la primera requiere de una sustancia apolar y la apolaridad de la misma resulta un inconveniente para extraer compuestos polares.

El objetivo general de este proyecto es encontrar sistemas bifásicos con agua que permitan la extracción de compuestos polares de los medios acuosos. El empleo de líquidos iónicos puede conseguir este propósito ya que pueden formar sistemas bifásicos y conseguir la extracción de compuestos polares debido a la naturaleza iónica de los líquidos iónicos. Como sistema modelo se va a considerar la extracción de etanol de disoluciones acuosas, que es el producto de la fermentación de azúcares por levaduras. La consecución de este objetivo general supone alcanzar los siguientes objetivos parciales:

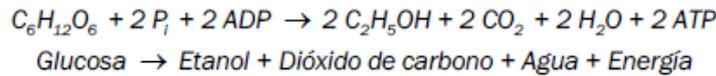
- Estudio sobre la formación de sistemas bifásicos líquido iónico/agua.
- Extracción de etanol de disoluciones acuosas mediante el empleo de líquidos iónicos.
- Análisis cualitativo de la influencia del catión y del anión del líquido iónico en la extracción de etanol de disoluciones acuosas.

De acuerdo con estos objetivos específicos, el trabajo realizado se va a resumir en los siguientes capítulos. En el Capítulo 3 se plantea el estado del arte en el estudio, desarrollo y tecnología del problema que se pretende abordar. En el Capítulo 4 se incluyen los materiales y métodos utilizados. En el Capítulo 5 se recogen los resultados del estudio. En el Capítulo 6 se realiza un análisis cualitativo de la influencia del catión y del anión en la extracción de etanol de una disolución acuosa con líquidos iónicos. En el Capítulo 7 se presentan las principales conclusiones extraídas de los capítulos anteriores.

### 3. Antecedentes

#### 3.1. Producción de bioetanol

La producción de etanol es llevada a cabo vía glucolítica, también conocida como la ruta de Embden Meyerhoff Parnas (EMP), en la cual la glucosa es transformada en etanol bajo condiciones anaeróbicas. Un esquema de esta ruta es presentado en la Figura 3.1.1 [4] y la Ecuación (3.1.1) expresa la producción de etanol a partir de glucosa por esta ruta.



(3.1.1)

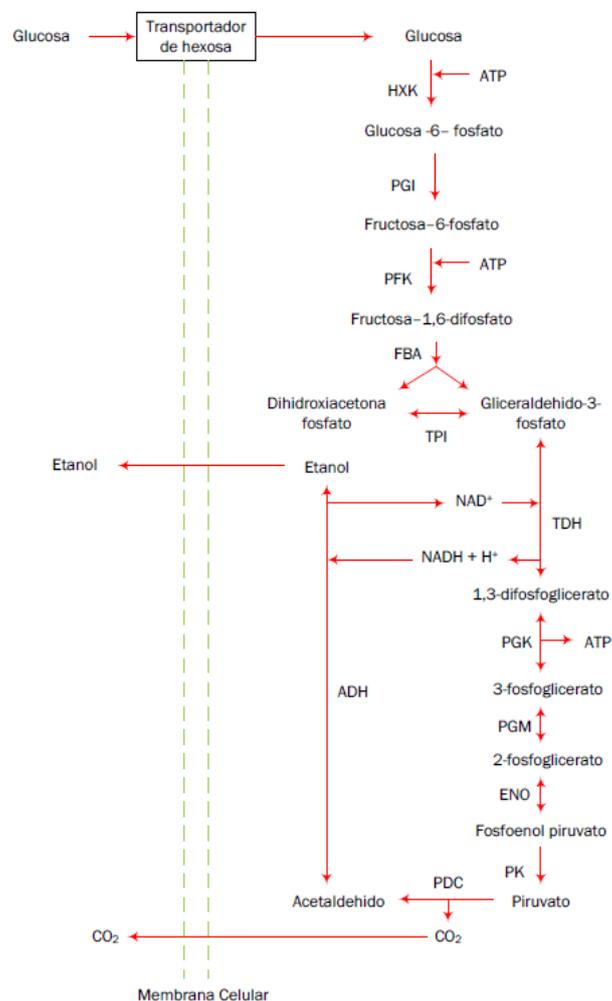


Figura 3.1.1: Ruta Embden Meyerhoff Parnas para la producción de etanol en *Saccharomyces cerevisiae* [4]

De acuerdo con la Ecuación 1, se determina que el rendimiento teórico alcanzado por esta ruta es de 0.51143 gramos de etanol por cada gramo de glucosa consumida. Pero este rendimiento teórico nunca es alcanzado en la práctica, debido principalmente a las siguientes razones:

- Los 2 ATP generados en la glucólisis son empleados de inmediato para la biosíntesis celular. De esta manera, el crecimiento está fuertemente ligado a la producción de etanol, por lo que la biomasa puede considerarse un subproducto de la fermentación generado a partir de glucosa.
- Intermediarios de la ruta glucolítica se desvían inevitablemente, generando otros subproductos como glicerol, ácidos orgánicos y alcoholes mayores [4].
- Durante la fermentación las levaduras nunca encuentran un ambiente fisiológicamente óptimo y están expuestas simultánea y secuencialmente a una serie de condiciones de estrés [5]. Estas condiciones impiden que los microorganismos se comporten normalmente y afecta su viabilidad, supervivencia y productividad.
- La contaminación bacteriana es la principal causa de la disminución del rendimiento de etanol. Bacterias, principalmente *Lactobacillus* sp. y *Bacillus* sp. además de consumir el sustrato, generan subproductos inhibitorios del crecimiento de la levadura.
- Bajo condiciones ideales, los rendimientos alcanzados normalmente a nivel industrial pueden oscilar entre 90 - 93% del rendimiento teórico reportado.

## MATERIAS PRIMAS Y SU IMPORTANCIA EN EL PROCESO FERMENTATIVO

El bioetanol puede ser producido a partir de materias primas que contienen azúcares fermentables tales como la caña de azúcar y la remolacha azucarera, materiales que son ricos en sacarosa. Otras materias primas incluyen algunos polisacáridos que pueden ser hidrolizados para obtener azúcares asimilables por microorganismos productores de etanol. El almidón es el principal polímero utilizado actualmente para la producción de etanol, mientras que la biomasa lignocelulósica es la materia prima más promisoría debido a su gran disponibilidad y bajo coste. Actualmente la producción de bioetanol a partir de residuos o materiales lignocelulósicos está lejos de alcanzar niveles comerciales debido a las limitaciones microbiológicas y tecnológicas [6, 7].

Se presentan a continuación las diferentes materias primas para la producción de etanol:

- Materiales portadores de azúcares simples que contienen carbohidratos como fuente de azúcares (tales como jugo de caña de azúcar, melazas, sorgo dulce, etc.)
- Materiales amiláceos los cuales contienen almidón como fuente de azúcares (tales como la yuca, maíz, papa, etc)

- Materiales celulósicos, que contienen celulosa, hemicelulosa, tales como el bagazo, la madera, residuos agrícolas, etc.

## MICROORGANISMOS UTILIZADOS EN LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

Las levaduras son los microorganismos más utilizados para la producción de etanol por la vía fermentativa, debido a su alta productividad en la conversión de azúcares a bioetanol y a que se separan mejor después de la fermentación. Además, la producción de toxinas es muy inferior a la de otros microorganismos.

La levadura *Saccharomyces cerevisiae*, es el organismo universal para la producción de bioetanol usando materias primas ricas en azúcar y almidón, razón por la cual esta levadura constituye uno de los más importantes microorganismos para el campo de la biotecnología [8]. Este microorganismo (el cual es usado actualmente para la producción de bioetanol en países como Brasil, Estados Unidos y Colombia) presenta grandes ventajas bioquímicas y fisiológicas, además de contar con miles de años de adaptación y domesticación.

Tabla 3.1.1: Principales microorganismos productores de etanol con aplicación o potencialidad industrial [12,4]

Microorganismo	Sustratos fermentables	Condiciones de fermentación
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Glucosa	Anaeróbico 30 - 37 °C
	Fructosa	
	Sacarosa	
	Maltosa	
	Maltotriosa	
	Galactosa	
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	Manosa	Anaeróbico 30 - 35 °C
	Glucosa	
	Fructosa	
<i>Kluyveromyces marxianus</i>	Maltosa	Anaeróbico 40 - 45 °C
	Sacarosa	
<i>Candida shehatae</i>	Glucosa	Microaerofílico 20 - 31 °C
	Xilosa	
<i>Pichia stipitis</i>	Glucosa	Microaerofílico 26 - 35 °C
	Xilosa	
<i>Pachisolen tannophilus</i>	Glucosa	Microaerofílico
	Xilosa	
<i>Zymomonas mobilis</i>	Glicerol	Anaeróbico 30 °C
	Glucosa	
	Fructosa	
<i>Clostridium thermocellum</i>	Sacarosa	Anaeróbico 55 - 65 °C
	Glucosa	
<i>Thermoanaerobacter thermosaccharolyticum</i>	Celulosa	Anaeróbico 60 °C
	Glucosa	
	Xilosa	

## CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS CULTIVOS MICROBIANOS UTILIZADOS EN LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

Diferentes investigadores han realizado evaluaciones de cepas alcoholeras de levadura atendiendo a varios aspectos tales como [5]:

- ✓ tolerancia al etanol
- ✓ tolerancia a las altas temperaturas
- ✓ tolerancia a altas concentraciones de azúcar
- ✓ rendimiento alcohólico, eficiencia en la fermentación y productividad

### *Tolerancia al alcohol*

La tolerancia al etanol es un elemento importante en la selección de una cepa de levadura, pues de su capacidad de mantenerse activa en condiciones crecientes de concentración alcohólica en el medio dependerá el rendimiento del proceso [4]. Estudios en cuanto a la tolerancia al etanol, usando concentraciones de etanol desde 0 a 12 % (V/V), reportan resultados en % alcohólico y eficiencia en la fermentación superiores a 70% - 80 % respectivamente. Las levaduras utilizadas fueron de la especie *S. Cerevisiae*.

### *Tolerancia a la alta temperatura*

Muchas levaduras son sensibles a la temperatura; si ésta se eleva, la productividad puede disminuir; los sistemas de enfriamiento son caros, por lo que hay una razón económica para desarrollar cepas termotolerantes, que trabajen a temperaturas por encima de 40°C sin pérdidas en la eficiencia, y que a la vez mantengan la estabilidad genética [9, 10].

### *Tolerancia a la alta concentración de azúcares*

Trabajar con altas concentraciones de azúcares produce mayor eficiencia y productividad del proceso fermentativo [11].

Se reporta que la cepa de levadura *S. Cerevisiae*, aislada del jugo de caña, posee alta tolerancia a la concentración de azúcares y a la temperatura, con elevada producción de bioetanol.

## PROCESO TECNOLÓGICO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL

El proceso para la producción de etanol por vía fermentativa tiene dos etapas fundamentales: la fermentación y la destilación.

La fermentación es la etapa principal del proceso, no solo porque en ella se produce el etanol, sino porque se reproduce la masa fundamental de levadura y además por formarse aquí los productos secundarios. En la etapa fermentativa se emplean diferentes tipos de nutrientes. Los más utilizados son la urea y sulfato de amonio como suministradores de nitrógeno; como aportador de fósforo se emplea fosfato de amonio.

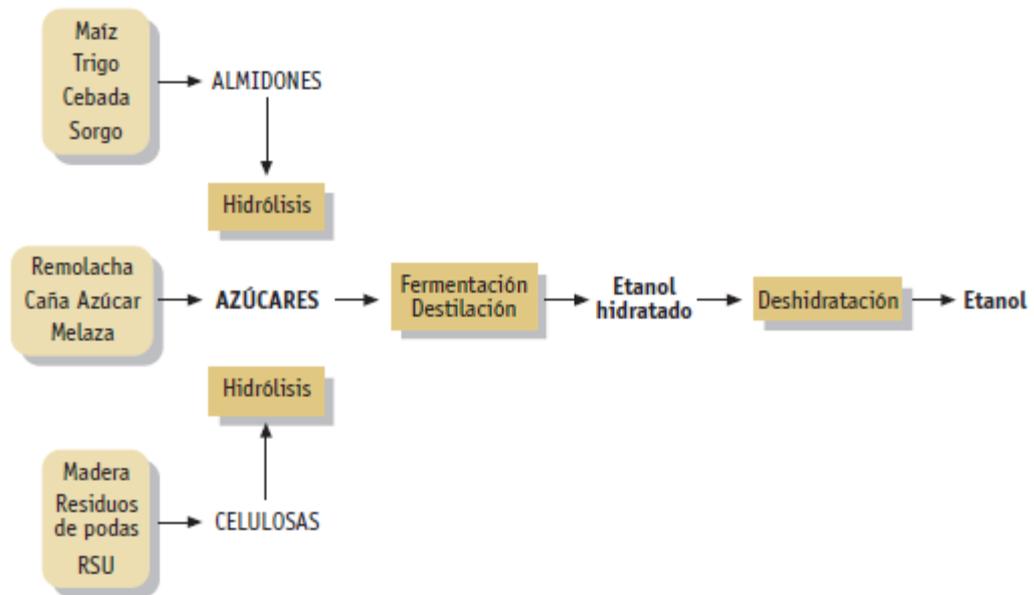


Figura 3.1.2: Proceso de producción de bioetanol.

La fermentación de estos licores se puede realizar de forma discontinua, semicontinua o con procesos en continuo [12].

*Procesos discontinuos:* El más empleado es el conocido como Melle – Boinot, en el cual se esteriliza el caldo de cultivo, se ajusta el pH con ácido sulfúrico y una vez acabada la operación el caldo se centrifuga y los microorganismos se recirculan a la etapa de fermentación para aumentar la concentración celular. Con este sistema se consiguen producciones de 80 – 100 g/L de etanol y rendimientos del orden del 85 – 90% del máximo teórico.

*Procesos semicontinuos:* Operan con bajas concentraciones de sustrato controlando el flujo de la corriente de alimentación, disminuyendo así el efecto inhibitorio de la alimentación, esto junto con la recirculación celular consigue producciones volumétricas muy elevadas. Aunque las concentraciones de etanol obtenidas (54 – 98 g/L) y el rendimiento (73 – 89%) son menores que en procesos discontinuos.

*Procesos continuos:* Presentan la ventaja de reducir costes de construcción de los bioreactores, disminuir los costes de mantenimiento y operación así como mejorar el control del proceso. Mediante sistemas de reactores en serie o bien mediante separación del alcohol producido mediante sistemas de vacío o separación por membranas, se disminuye la inhibición por etanol. Un inconveniente de estos sistemas es que cualquier perturbación que afecte a la estabilidad del sistema también provoca menores productividades y oscilaciones temporales.

Recientemente se están investigando procesos continuos con células inmovilizadas pero no resulta económico de ahí que se estén investigando sistemas de inmovilización pasiva con arena de río y serrín que facilitan el

anclaje de los microorganismos en cultivos sumergidos y estimulan la actividad metabólica.

Normalmente en los procesos de destilación, el vapor se hace progresivamente más rico en el componente más volátil en los sucesivos platos. Pero hay mezclas en las que este aumento constante en la concentración del más volátil no tiene lugar, o tiene lugar tan lentamente que se requiere un número de platos antieconómico

Al destilar una mezcla de alcohol etílico y agua, la concentración del alcohol aumenta constantemente hasta alcanzar el 96% en peso, momento en que la concentración del vapor es igual a la del líquido, y ya no tiene lugar ningún enriquecimiento posterior. Esta mezcla se denomina azeótropo, y no puede separarse por medio de una simple destilación [13].

Young, en 1902, observó que si se añadía benceno al azeótropo alcohol-agua, se formaba entonces un azeótropo ternario con un punto de ebullición de 338,0K, es decir, inferior al del azeótropo binario (351,3K). La producción industrial del alcohol etílico utilizando este principio fue descrita por Guinot y Clark en la que se requiere la utilización de tres columnas de fraccionamiento a presión atmosférica y un separador de dos fases líquidas continuo.

Los agentes de separación que inducen la formación de dos fases líquidas (mezclas heterogéneas) se utilizan para separar mezclas azeotrópicas. La efectividad de tales agentes está en el aprovechamiento de la separación de fases para lograr que la composición del alimento se encuentre en una región favorable para la operación de la columna.

El agente de separación se selecciona con criterios económicos, de baja toxicidad, de eficiencia en la separación y de conservación de energía. El pentano y el ciclohexano han demostrado tener los mejores rendimientos desde el punto de vista del consumo energético; sin embargo, industrialmente son muy utilizados el benceno y el dietil-éter.

## 3.2. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido/líquido es un método de separación muy eficaz para la recuperación y separación de compuestos orgánicos en la industria química. Tradicionalmente, la extracción por medio de un solvente implica la partición de un soluto entre dos fases inmiscibles, típicamente un disolvente orgánico y una solución acuosa. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos volátiles (VOS) en los procesos químicos tiene un impacto perjudicial sobre el medio ambiente y la salud humana, por lo que, se buscan nuevos disolventes sustitutos de los VOS, más limpios y respetuosos con el medio ambiente.

De esta manera, nuestro enfoque aquí es estudiar el uso potencial de los líquidos iónicos (LIs) para separar el etanol de las disoluciones acuosas con una simple extracción líquido-líquido.

Los LIs son sales orgánicas con bajos puntos de fusión (por debajo de 100°C), siendo muchos de ellos líquidos a temperatura ambiente. Típicamente se componen de un catión orgánico voluminoso débilmente coordinado, y un anión orgánico o inorgánico. Los LIs tienen muchas propiedades únicas e interesantes, entre las que se encuentra el tener una presión de vapor muy baja. En condiciones normales de operación del proceso, los LIs esencialmente no se evaporan; por lo cual, ha habido un interés considerable en el uso de líquidos iónicos como disolventes industriales para reemplazar a los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y, por esta vía, eliminar una fuente de contaminación del aire, así como los riesgos debido a la inhalación y explosión de estos disolventes [14, 15, 16]. Además, los LIs son estables en estado líquido en un rango muy amplio de temperaturas (por ejemplo, -70°C a 400°C)[17].

Ambas propiedades (presión de vapor despreciable y amplio rango de temperaturas en estado líquido) facilitarán la recuperación y reutilización de LIs en el contexto de la extracción líquido-líquido, y por lo tanto proporcionarán beneficios económicos. Por otro lado, al poder combinar los aniones y cationes constituyentes de los LIs, se puede diseñar un líquido iónico con las propiedades más adecuadas para una aplicación concreta. En este estudio, se evalúa la posibilidad de utilizar los líquidos iónicos como disolventes de extracción líquido-líquido para separar el etanol desde soluciones acuosas de etanol. Generalmente, se consideran dos magnitudes para evaluar el potencial de un disolvente como extractante; el coeficiente de distribución  $D$  y la selectividad  $S$ . En nuestro caso, el coeficiente de distribución ofrece la relación entre los moles de etanol (EtOH) en la fase rica en LI y los moles de etanol en la fase rica en agua. Esto es,

$$D = \frac{n_{EtOH}^{\beta}}{n_{EtOH}^{\alpha}} \quad (3.2.1)$$

donde el superíndice  $\beta$  se utiliza para representarla fase rica en LI y  $\alpha$  para representar la fase rica en agua. La selectividad considera el cociente EtOH/agua en la fase rica en LI, en relación con el mismo cociente en la fase rica en agua. Esto es,

$$S = \frac{n_{EtOH}^{\beta}/n_{H_2O}^{\beta}}{n_{EtOH}^{\alpha}/n_{H_2O}^{\alpha}} \quad (3.2.2)$$

Evidentemente es deseable tener valores altos de ambos  $D$  y  $S$  [18].

En este estudio se considerará el porcentaje de extracción para evaluar la capacidad como extractante de los líquidos iónicos empleados. Para definir el porcentaje de extracción, suponemos que tenemos un soluto en la fase acuosa cuyo peso es  $w$ , como consecuencia del proceso de extracción este disminuye al valor de  $w_1$ , entonces:

$$D = \frac{(w-w_1)/V_o}{w_1/V_a} \quad (3.2.3)$$

Donde  $V_0$  es el volumen de la fase orgánica y  $V_a$  es el volumen de la fase acuosa.

$$\frac{w_1}{w} = \frac{V_a}{V_0 + V_a} \quad (3.2.4)$$

Por lo tanto, el porcentaje de extracción (%E) queda:

$$\%E = \frac{w - w_0}{w} \times 100\% = \left(1 - \frac{w_1}{w}\right) \times 100\% \quad (3.2.5)$$

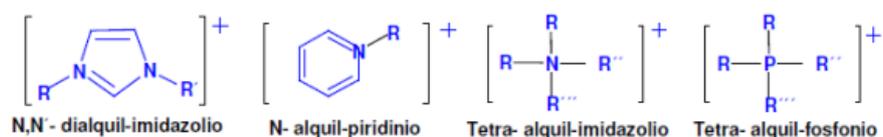
$$\%E = \frac{D}{D + (V_a/V_0)} \times 100\% \quad (3.2.6)$$

### 3.3 Líquido Iónico

Los líquidos iónicos se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de los 100°C. Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura son líquidos a temperatura ambiente.

La diferencia de los líquidos iónicos con las sales fundidas se encuentra en que los líquidos iónicos se presentan líquidos a temperaturas mucho menores que las sales fundidas. La principal característica de los líquidos iónicos, que comparten con las sales fundidas, es el amplio intervalo de temperatura en el que se presentan líquidos. Respecto a su composición química puede afirmarse, de forma general, que están compuestos por un catión orgánico siendo los más comunes los de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-alquilpiridina y N,N-dialquilimidazolio, y un anión poliatómico, entre los que destacan el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis{(trifluorometil) sulfonil} imida (bistriflimida), trifluoroacetato y triflato.

#### Cationes



#### Aniones

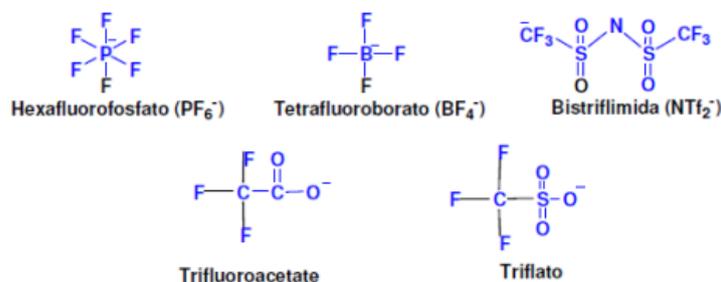


Figura 3.3.1: Cationes y aniones de líquidos iónicos comunes

Dado el gran número de aniones y cationes que potencialmente pueden constituir un líquido iónico pueden formularse un extenso número de ellos, dando lugar así a una multitud de líquidos iónicos con propiedades muy distintas, que pueden ser usados en aplicaciones concretas.

Descubrir un nuevo líquido iónico es relativamente fácil, sin embargo determinar su utilidad como disolvente requiere un profundo estudio de sus propiedades físico-químicas.

Lo ideal, en todos los casos, sería encontrar un método que nos predijese la composición de un líquido iónico y las propiedades intrínsecas del mismo. Para ello sería necesario un mejor entendimiento de la relación, entre las propiedades de los líquidos iónicos y su estructura, así como el desarrollo de mejores herramientas de cálculo.

### PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Además de la baja presión de vapor de estos compuestos, que los hacen especialmente atractivos como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles, poseen otra serie de propiedades que los hacen muy interesantes.

Desde el punto de vista de sus propiedades y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que hace a los líquidos iónicos 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. Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura son las que se exponen a continuación [19, 20]:

#### *Baja presión de vapor*

A diferencia de las sales fundidas, los líquidos iónicos presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que estas sustancias tienen presión de vapor muy baja o indetectable.

Esta característica los hace fácilmente manejables al no evaporarse y permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos en los que sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido...etc.

#### *Estabilidad térmica*

Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales.

El límite superior de temperatura está determinado normalmente por la temperatura de descomposición térmica del mismo, que normalmente se encuentra entre los 350°C y 400°C en los líquidos iónicos que contienen cationes orgánicos.

La temperatura de descomposición depende de la naturaleza de los iones, catión y anión, que conforman el líquido iónico. Así la temperatura de descomposición es menor en el caso de las sales de tetralquilamonio que en aquellas basadas en el catión imidazolio; como ejemplos de estos últimos se exponen los casos del  $[\text{emim}^+][\text{BF}_4^-]$ , que es estable a  $300^\circ\text{C}$  y del  $[\text{emim}^+][\text{NTf}_2^-]$ , hasta los  $400^\circ\text{C}$ .

Para las sales basadas en cationes  $[\text{Rmim}^+]$  la estabilidad para los diferentes aniones disminuye en la serie  $[\text{NTf}_2^-] > [\text{BF}_4^-] > [\text{PF}_6^-]$  y  $[\text{AsF}_6^-] > [\text{I}^-] > [\text{Br}^-] > [\text{Cl}^-]$ . Así, los líquidos iónicos que contienen aniones más débilmente coordinados son más estables a la descomposición a altas temperaturas [21, 22].

#### *Estabilidad química*

Los líquidos iónicos basados en el catión 1,3-dialquilimidazolio [23] son compuestos no inflamables y químicamente inertes, a diferencia de los líquidos iónicos basados en cloro-aluminatos que son muy sensibles a la humedad y, por tanto, necesitan ser escrupulosamente protegidos de ella y de otras impurezas de óxido. Estas sales reaccionan de manera muy exotérmica con el agua, produciendo HCl y un precipitado blanco, que se disuelve por agitación [24]. Además, muchos complejos de metales de transición y sustratos orgánicos no son inertes a los cloro-aluminatos, pudiendo reaccionar entre ellos.

#### *Bajo punto de fusión*

Los líquidos iónicos tienen un bajo punto de fusión, normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de  $-100^\circ\text{C}$ .

El punto de fusión depende de forma muy importante del tamaño del líquido iónico, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así al aumentar el tamaño del anión y del catión disminuye el punto de fusión.

En el caso de cationes imidazolio con sustituyentes alquilo, un incremento en la longitud de la cadena del mismo supone una disminución en el punto de fusión por cuestiones de empaquetamiento, llegando a una situación de mínimo sobre los 6-8 átomos de carbono, donde la tendencia se invierte debido a la importancia de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas sustituyentes.

Un incremento en la simetría de los iones, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. En relación a la dependencia del punto de fusión con la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización de carga conducen a un aumento del punto de fusión.

#### *Densidad superior a la del agua*

Los valores de densidad para los líquidos iónicos medidos hasta el momento varían entre  $1,12 \text{ g/cm}^3$  para  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+][\text{NTf}_2^-]$  y de  $2,24 \text{ g/cm}^3$  para  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{Br}/\text{AlBr}_3$ .

Es importante destacar que la densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Además, la presencia de impurezas tiene mucha menos influencia en los valores de esta propiedad que en la viscosidad.

Para un catión determinado, la densidad para los diferentes aniones varía en la serie  $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] \sim [\text{BF}_4^-] < [\text{CF}_3\text{CO}_2^-] < [\text{CF}_3\text{SO}_3^-] < [\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-] < [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ . Para el caso de los cationes la densidad aumenta cuando el tamaño del anión se incrementa [25, 26].

#### *Viscosidad elevada*

En general, los líquidos iónicos tienen una viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales y está comprendida entre 10-500cp. Para dar idea del orden de magnitud, la del agua es de 0,890cp. La viscosidad en los líquidos iónicos presenta una fuerte dependencia con la temperatura [27] y se afecta por la presencia de impurezas que contenga el líquido iónico.

Para el mismo catión, el cambio del anión afecta de manera muy importante a la viscosidad, disminuyendo su valor en la serie  $[\text{Cl}^-] > [\text{PF}_6^-] > [\text{BF}_4^-] > [\text{NO}_3^-] > [\text{NTf}_2^-]$ . En estos casos, los parámetros determinantes de la viscosidad son el tamaño del anión y la basicidad del mismo.

La disminución en el tamaño del anión disminuye las interacciones de Van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno.

Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico. Esta tendencia no está correlacionada con el tamaño del anión, ya que le afectan otros fenómenos como el establecimiento de puentes de hidrógeno con el catión.

Aunque la influencia del catión en la viscosidad es menor, se ha observado que un aumento en la longitud de cadena del sustituyente alquílico del catión imidazolio supone un aumento en los valores de viscosidad, pudiendo ser ésta sustituida por el uso de cadenas ramificadas [28].

#### *Buenas propiedades electroquímicas*

Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen ser disolventes adecuados en procesos electroquímico, tales como gran estabilidad a la óxido/ reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y relativamente buena conductividad eléctrica. Además permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, como ya se ha comentado [29].

#### *pH variable*

Su acidez varía de unos a otros, pudiéndose encontrar líquidos iónicos ácidos, neutros o básicos.

#### *Color*

Son incoloros en estado puro. A veces presentan ciertas tonalidades, siendo ciertas impurezas con frecuencia las causantes de las mismas.

### *Elevado poder de disolución*

Los líquidos iónicos son considerados como disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta u otros disolventes apróticos polares como DMSO (dimetilsulfóxido) ó DMF (dimetilformamida). Ésta suele ser intermedia entre la del agua y la de los disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del líquido iónico. Pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas, inorgánicas como organometálicas [19, 21, 29].

## APLICACIONES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los primeros líquidos iónicos fueron sintetizados con fines electroquímicos para utilizarlos en baterías, ya que se caracterizan por tener un amplio rango de estabilidad electroquímica, altas conductividades, alta estabilidad térmica y un punto de fusión relativamente bajo.

La constatación posterior de que éstos presentaban una gran utilidad como medios de reacción tanto en procesos químicos como bioquímicos, suscitó un creciente interés, consolidando su estudio y potenciando el desarrollo de nuevos líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos han sido utilizados como disolventes en reacciones nucleofílicas y electrofílicas catalizadas tanto por ácidos como por complejos de metales de transición.

También se han revelado como excelentes medios de reacción en biosíntesis presentando además en estos casos una gran capacidad para la estabilización enzimática en operaciones continuas. Los líquidos iónicos como medios no convencionales en reacciones biocatalíticas [30, 31-35], así como en polimerizaciones [36, 37].

Su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases [38]. En este contexto cabe destacar su empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases.

Otros campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los siguientes:

### *Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar.*

Algunos de los líquidos iónicos más comunes, tales como las sales de dialquilimidazolio, tienen dos características que les permiten ser considerados como una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor. Esas dos características son el amplio rango en el que se encuentran en estado líquido y las buenas propiedades de estabilidad térmica. Por ello, los líquidos iónicos tienen el potencial para competir en el mercado de los fluidos de transferencia de calor, frente a los fluidos orgánicos sintéticos y los basados en

siliconas de mayor éxito. Algunas medidas preliminares sugieren que las capacidades caloríficas de los líquidos iónicos son similares a las de los hidrocarburos petrolíferos pesados y a las de los disolventes orgánicos convencionales (en el orden de  $1\text{-}2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Sin embargo, en general, todavía es necesario tener un conocimiento más profundo en materia de capacidades caloríficas, conductividades térmicas, corrosividad, toxicidad, velocidades de descomposición en función de la temperatura, y el efecto de impurezas, como el agua, en todas esas propiedades [39].

#### *Agentes rompedores de azeótropos.*

La separación de azeótropos ha sido es uno de los mayores retos en destilación y en procesos de membranas. Este problema es a menudo solucionado empleando agentes de extracción. Los líquidos iónicos son una prometedora alternativa frente a los agentes de extracción convencionales [40-42]: (1) tienen un punto de ebullición elevado y son térmicamente estables, por lo tanto dan lugar a una mínima contaminación del destilado; (2) pueden ofrecer altas selectividades y capacidades debido a la amplia variedad de líquidos iónicos existentes y a la posibilidad de modificar sus propiedades variando el catión y anión constituyentes; (3) el empleo de agentes de extracción favorables (como los líquidos iónicos) permite trabajar con relaciones de reflujo más bajas haciendo por tanto que el proceso de destilación extractiva sea más energéticamente eficiente; (4) los agentes de extracción no volátiles, tales como los líquidos iónicos, pueden regenerarse mediante extracción, evaporación, secado o cristalización. Experimentalmente, han sido empleados satisfactoriamente en la separación de mezclas azeotrópicas de etanol/agua, acetona/metanol, tetrahidrofurano (THF)/agua, metilciclohexano/tolueno, y ácido acético/tolueno [40, 42, 43].

#### *Lubricantes.*

Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Recientes estudios han mostrado que estos líquidos iónicos pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal [26, 44-49], metal-cerámico [21, 26, 46] y cerámico/cerámico [50, 51]. Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos supera al de otros lubricantes como los lubricantes de perfluoropolieter (PFPE) [19, 26, 49] en contactos como el cerámico/cerámico, acero/cerámico y acero/acero.

#### *Electrolitos en la industria electroquímica.*

Los líquidos iónicos presentan una serie de propiedades (elevada conductividad iónica, amplio intervalo de estabilidad electroquímica) que hacen que su presencia en las diferentes ramas de la Electroquímica esté cada vez más consolidada, presentando aplicaciones como electrolito en síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, pilas de combustible, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos [52].

#### *Membranas líquidas iónicas soportadas.*

Las membranas líquidas soportadas consisten, en soportes porosos en cuyos poros se ocluye un líquido. Entre las numerosas ventajas de este tipo de membranas cabe destacar que la cantidad de disolvente necesario es mínima y que los procesos de extracción y recuperación tienen lugar en una única etapa. Sin embargo, su uso industrial es todavía limitado, principalmente debido a aspectos relacionados con la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo. El uso de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como fase líquida en SLMs es particularmente interesante debido a que hace posible la obtención de membranas líquidas soportadas más estables gracias a su carácter no volátil, a la posibilidad de minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y del anión constituyentes del líquido iónico y a la alta fuerza capilar asociada a su elevada viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del líquido iónico de los poros bajo presión [53, 54].

#### *Cristales líquidos.*

Los cristales líquidos son sustancias que presentan una fase intermedia entre un sólido y un líquido. Se denominan cristales líquidos iónicos a un tipo de material que combina las propiedades de los cristales líquidos y las de los líquidos iónicos. Si bien se han identificado numerosas moléculas termotrópicas de cristales líquidos, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [55].

#### *Nuevos materiales en Química Analítica.*

Los LI han sido utilizados como fase estacionaria funcioanalizada en cromatografía de gases [56, 57] como aditivos en cromatografía líquida de alta resolución [58] y como electrolitos en electroforesis capilar [59].

#### *Plastificantes.*

La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la aplicación de los líquidos iónicos en este campo. Recientes estudios han mostrado que algunos líquidos iónicos son plastificantes adecuados para poli(metil metacrilato) (PMMA) [60, 61] y poli(cloruro de vinilo) (PVC).

#### *Dispersantes y tensioactivos.*

Se ha comprobado que algunos líquidos iónicos no convencionales (i.e., sales basadas en cationes imidazolinio o oxazolinio) pueden ser empleados satisfactoriamente como dispersantes secundarios en pastas de pigmentos universales, solucionando de este modo los serios problemas originados por el uso de colorantes en sistemas de recubrimientos que emplean disolventes.

Además, los cationes de algunos líquidos iónicos (como los líquidos iónicos basados en cationes amonio) pueden actuar como tensoactivos ya que tienen estructuras similares a los tensoactivos catiónicos utilizados convencionalmente, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)[62].

## 4. Materiales y métodos

### 4.1. Materiales

#### 4.1.1. Reactivos químicos y bioquímicos

Etanol: empleado para la preparación de las soluciones de etanol utilizadas para la construcción de la curva de calibración del cromatógrafo de gases y para la etapa de análisis de extracción mediante líquidos iónicos. Suministrado por Merck (Alemania). Fórmula molecular:  $C_2H_5OH$ ; peso molecular: 46,07 g/mol; densidad: 0,790 kg/l; pureza: 99,9% v/v.

Metanol: empleado para la limpieza de la jeringa del cromatógrafo de gases. Suministrado por Merck (Alemania). Fórmula molecular:  $C_2H_5OH$ ; peso molecular: 46,07 g/mol; densidad: 0,790 kg/l; pureza: 99,9% v/v. Suministrado por Probus S.A.(Barcelona). Fórmula molecular:  $CH_3OH$ ; peso molecular: 32,04 g/mol; densidad: 0,790kg/l; pureza: 99,8% v/v.

Ácido propiónico: empleado como estándar interno en la medición de la concentración de etanol mediante cromatografía de gases. Suministrado por Sigma-Aldrich Chemicals S.A. (Alemania). Fórmula molecular:  $C_3H_6O_2$ ; peso molecular: 74,08g/mol; densidad: 0,993 kg/l; pureza: 99,5% v/v.

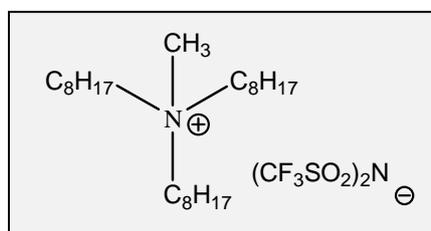
Acetonitrilo: empleado en la limpieza de viales y tubos de ensayo que contienen restos de líquidos iónicos. Suministrado por J.T. Baker (U.S.A.). Fórmula molecular:  $CH_3CN$ ; peso molecular: 41,05 g/mol.

Agua destilada: empleada para la preparación de todas las soluciones. Procede de un sistema de purificación de agua Milli-Q.

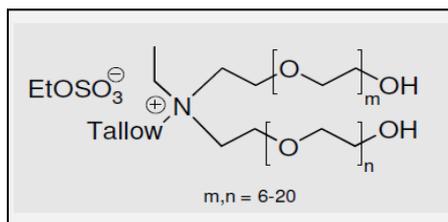
#### 4.1.2. Líquidos Iónicos

$[N_{8,8,8,1}^+][NTf_2^-]$ :

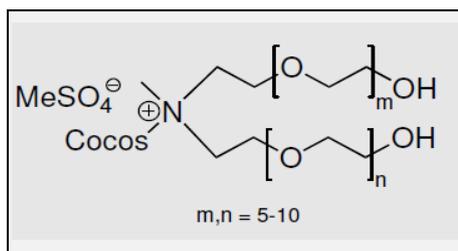
**(A-11)** Metiltrioctilamonio bis[[(trifluorometil)sulfo nil]]imida.



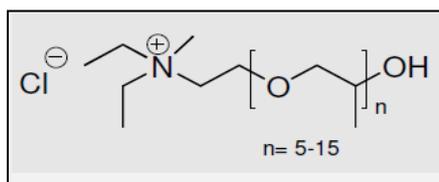
TEGOIL T16ES:  
**(A-28)**



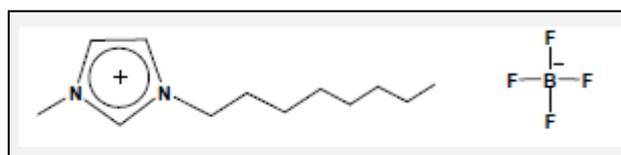
TEGOIL K5M5:  
**(A-29)**



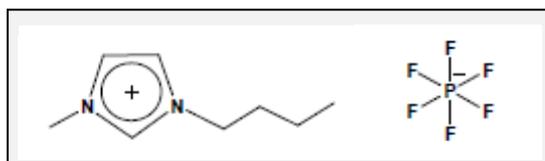
TEGOIL P9:  
**(A-30)**



[omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]:  
**(I-3)** Tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio.

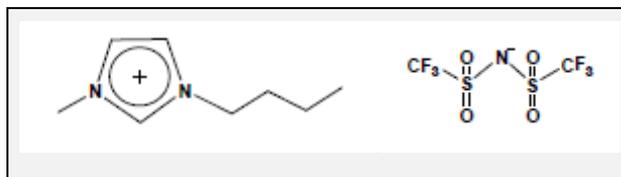


[bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]:  
**(I-7)** Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.



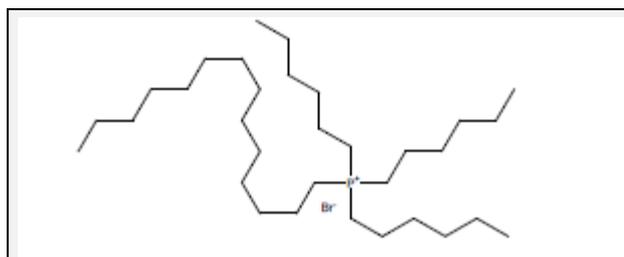
[bmim<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>]:

**(I-9)** {Bis(trifluorometil)sulfonyl}imida de 1-butil-3-metilimidazolio.



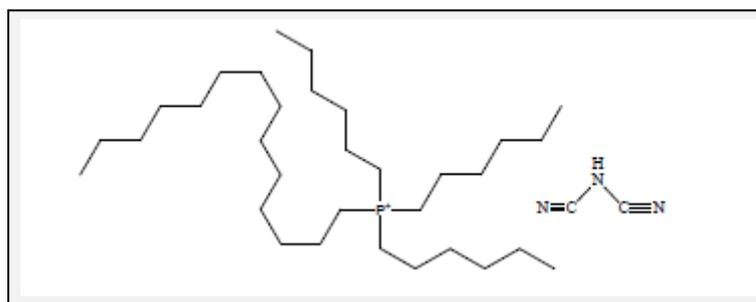
[Hex3TDP<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]:

**(P-6)** Bromurodetrihexil(tetradecil)fosfonio.



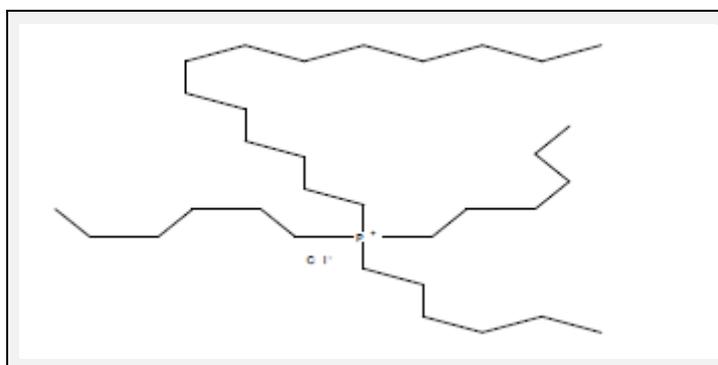
[Hex3TDP<sup>+</sup>][dca<sup>-</sup>]:

**(P-7)** Dicianamida de trihexil(tetradecil)fosfonio.



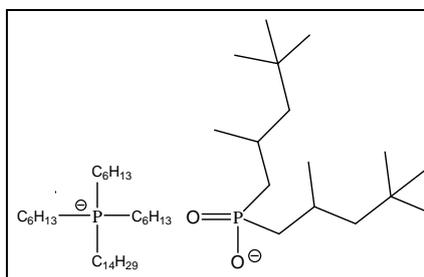
[Hex3TDP<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]:

**(P-8)** Cloruro de tetradecil(trihexil)fosfonio.



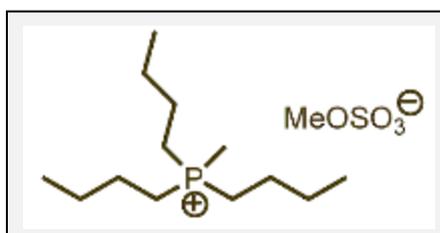
[P<sub>6,6,6,14</sub><sup>+</sup>][TMPPhos<sup>-</sup>]

**(P-10)** Trihexil (tetradecil) fosfonio bis 2,4,4-(trimetilpentil) fosfonato



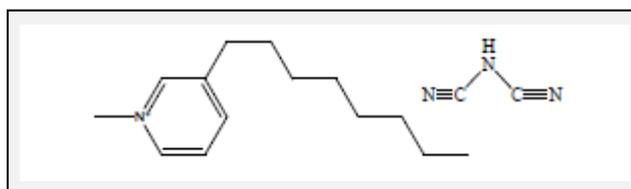
[P<sub>4441</sub><sup>+</sup>][BeSO<sub>3</sub><sup>-</sup>]

**(P-12)** Tributiltetradecilfosfonio metil sulfonato.



[MOPy<sup>+</sup>][dca<sup>-</sup>]:

**(Py-5)** Dicianamida de 1-metil-3-octilpiridinio.



### 4.1.3. Gases

*Aire sintético puro (O<sub>2</sub>: 21%, N<sub>2</sub>: 79%)*: es el comburente para la llama del cromatógrafo de gases. Suministrado por Praxair.

*Hidrógeno (H<sub>2</sub>)*: es el comburente empleado en la llama del cromatógrafo de gases. Suministrado por Praxair.

*Helio (He)*: es gas portador en el cromatógrafo de gases. Su función es la de transportar el analito a través de la columna. Suministrado por Praxair.

*Nitrógeno (N<sub>2</sub>)*: es gas portador en el cromatógrafo de gases. Su función es la de transportar el analito a través de la columna. Suministrado por Praxair.

## 4.2. Descripción de instrumentación y equipos

### 4.2.1. Equipos de solubilidad y extracción líquido-líquido

*Baño termostático Selecta*: consistente en una placa, un baño de agua y un termómetro, utilizado para mantener una temperatura constante y homogénea a 30°C en el proceso de extracción

*Agitador mecánico de vaivén Heidolph REAX top*: utilizado para favorecer el proceso de extracción líquido-líquido y para agitar las muestras y homogeneizarlas.

*Centrífuga Selecta CENTROMIX II*: empleada para facilitar la separación de las fases acuosa/líquido iónico.

*Micropipetas Thermo Scientific* de 20-200, 100-1000  $\mu\text{L}$  y 1-10 mL, para llevar a cabo la toma de muestras y reactivos.

*Tubos de vidrio de 10 mL*: en los cuales se lleva a cabo el estudio de solubilidad y el proceso de extracción líquido-líquido.

*Viales de vidrio de 2 mL de capacidad*: en los cuales se ubican las muestras obtenidas de la etapa de extracción a analizar en el cromatógrafo de gases.

*Cronómetro digital*: para controlar el tiempo de extracción y llevar a cabo la toma de muestras periódicas.

### 4.2.2 Equipos de análisis

*Cromatógrafo de gases modelo 450 GC Bruker*: utilizado para medir las concentraciones de etanol en las soluciones una vez realizada la etapa de extracción.

## 4.3. Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en agua

Para determinar la solubilidad de los líquidos iónicos en agua, se emplean tubos de vidrio que contienen 1 mL de agua destilada, a los cuales se adicionan incrementos de 20  $\mu\text{L}$  de cada uno de los líquidos iónicos objeto de estudio. Tras cada adición se agita el tubo vigorosamente, primero con la mano con movimientos verticales durante 15 segundos, y luego durante otros 30 segundos con el agitador mecánico de vaivén.

El ensayo se da por concluido cuando se observa la aparición de turbidez en la disolución acuosa o si se han adicionado más de 100  $\mu\text{L}$  de líquido iónico, en cuyo caso consideramos que dicho líquido iónico es miscible en agua.

Una vez identificados los líquidos insolubles en agua (<10% volumen líquido iónico/volumen agua), se realiza una segunda prueba con éstos para cuantificar con mayor precisión su solubilidad, para lo cual adicionamos incrementos menores de líquido iónico (2 $\mu\text{L}$ ) a viales con 1 mL de agua destilada.

## 4.4. Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en soluciones acuosas de etanol

Para la realización de esta prueba, en primer lugar se preparara una solución de etanol en agua destilada al 7% v/v, ya que esta será la concentración de la solución de etanol utilizada en la etapa de extracción. Una vez preparada la solución acuosa se procede al análisis sólo de los líquidos iónicos que resultaron ser inmiscibles en agua.

Los ensayos se realizan siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección anterior 4.3, y se consideran los mismos rangos de solubilidad para definir a un líquido como miscible o inmiscible en la solución de etanol.

## 4.5. Estudio de la extracción líquido-líquido de etanol con líquidos iónicos

En primer lugar se preparan 100 mL solución de etanol en agua destilada al 7%v/v; posteriormente se ponen en contacto 1 mL de la solución acuosa de etanol con 1mL de cada uno de los líquidos iónicos que resultaron ser inmiscibles en esta misma solución de etanol. Estos ensayos se llevan a cabo en tubos de centrifuga de 10 mL.

Para facilitar el traspaso del etanol hacia la fase de líquido iónico, la mezcla se agita vigorosamente, primero manualmente con movimientos verticales durante 30 segundos, y después con un agitador mecánico de vaivén durante 1 minuto. Los tubos se colocan en un baño termostático a 30°C y se toman muestras desde la fase acuosa a las 24 y 48 horas, y a los 21 días. Es importante recordar que antes de tomar las muestras, los tubos se deben centrifugar durante 1 minuto a 3500 rpm, para que se produzca una mejor separación de las fases. Finalmente, las muestras son analizadas mediante cromatografía de gases, tal y como se describe en el apartado 4.7.

## 4.6. Técnica de análisis por cromatografía de gases

En el presente trabajo se ha empleado la cromatografía de gases para la determinación cuantitativa de la concentración de etanol, desde la solución de etanol al 7% v/v, una vez realizado el proceso de extracción mediante líquidos iónicos.

El análisis de las muestras se lleva a cabo por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases modelo 450 GC Bruker equipado con un detector de ionización en llama (FID), un inyector automático de muestras y una columna capilar Beta DEXTM de Supelco.

Características de la columna capilar  
Columnas Beta DEXTM de Supelco  
Longitud (m) 30  
Diámetro nominal (mm) 0,25  
Espesor de película (mm) 0,25  
Temperatura máxima (°C) 230

En todos los casos, la temperatura en el inyector se fijó en 200°C, se trabajó con un flujo constante de 1 mL/min en la cabeza de la columna y con una relación de Split de 1:50. En el detector, la temperatura fue de 260°C. En primer lugar, se debe obtener la recta de calibrado del etanol, utilizando soluciones de etanol de concentraciones conocidas y dentro del rango que se espera obtener. De esta manera, las concentraciones de las muestras problema se obtienen mediante la introducción de los datos obtenidos en el análisis por cromatografía de gases en dicha recta de calibrado.

### 4.6.1. Curva de calibrado del etanol

Para la elaboración de la curva de calibrado del etanol (EtOH), se prepararon una serie de soluciones de EtOH, cuya concentración fue variando dentro del rango de 1 a 70mM, mezcladas con ácido propiónico como estándar interno (SI), en cuyo caso su concentración se mantuvo constante en 10mM para todas las soluciones.

Una vez preparadas las soluciones, se introdujeron 2 muestras de cada solución de 1mL al cromatógrafo para obtener las distintas áreas correspondientes a cada concentración. Una vez analizados los datos obtenidos, se calculó la razón entre las áreas de EtOH y SI, y la razón entre sus concentraciones para cada muestra. Finalmente, los resultados de dichos cálculos fueron graficados para obtener la curva de calibrado.

## 4.7. Tratamiento de datos

### 4.7.1. Coeficiente de distribución y selectividad

El coeficiente de extracción, distribución o reparto,  $D$ , se define como la relación existente entre la concentración total del etanol en la fase orgánica y la concentración total del etanol en la fase acuosa, después de realizado el contacto entre las fases señaladas bajo unas condiciones específicas.

$$D = \frac{n_{EtOH}^{\beta}}{n_{EtOH}^{\alpha}} \quad (3.2.1)$$

Cuanto mayor sean los valores de  $D$  en el equilibrio, mayor es la capacidad que tiene el disolvente para extraer el etanol.

### 4.7.2. Porcentaje de extracción

Para definir el porcentaje de extracción, suponemos que tenemos un soluto en la fase acuosa cuyo peso es  $w$ , como consecuencia del proceso de extracción este disminuye al valor de  $w_1$ , entonces:

$$D = \frac{(w-w_1)/V_o}{w_1/V_a} \quad (3.2.2)$$

Donde  $V_o$  es el volumen de la fase orgánica y  $V_a$  es el volumen de la fase acuosa. De la anterior ecuación, se deduce lo siguiente:

$$\frac{w_1}{w} = \frac{V_a}{V_o + V_a} \quad (3.2.3)$$

Por lo tanto, el porcentaje de extracción (%E) queda:

$$\%E = \frac{w-w_1}{w} \times 100\% = \left(1 - \frac{w_1}{w}\right) \times 100\% \quad (3.2.4)$$

$$\%E = \frac{D}{D+(V_a/V_o)} \times 100\% \quad (3.2.5)$$

## 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en agua

El objetivo del presente trabajo es estudiar la sustitución de los disolventes orgánicos en procesos de extracción de bioetanol de disoluciones acuosas por disolventes más respetuosos con el medio ambiente y la salud, tales como los líquidos iónicos.

La primera condición para que esta sustitución sea viable es que los líquidos iónicos utilizados sean insolubles en agua, para poder formar el sistema bifásico necesario para el proceso de extracción del bioetanol de disoluciones acuosas. Además, es importante que aún formándose el sistema bifásico la solubilidad del solvente, en nuestro caso del líquido iónico, en la fase acuosa sea mínima.

Por todo esto, en primer lugar se ha determinado la solubilidad de un amplio número de líquidos iónicos de diferentes composiciones aniónicas y catiónicas en agua. Los ensayos se realizan siguiendo el procedimiento experimental descrito en la sección 4.3.

En la siguiente tabla se recogen los valores de solubilidad de estos líquidos iónicos en agua en unidades de %volumen (líquido iónico)/volumen (agua).

*Tabla 5.1.1: Solubilidad de los líquidos iónicos en agua expresados en unidades de % volumen (líquido iónico)/volumen (agua)*

Código	Líquido iónico	Solubilidad (%v/v)
A-11	[N <sub>8,8,8,1</sub> <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	< 4
A-28	TEGOIL T16ES	< 8
A-29	TEGOIL K5M5	< 8
A-30	TEGOIL P9	>10
I-3	[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
I-7	[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
I-9	[BMIM <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
P-6	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	< 2
P-7	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	< 2
P-8	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	< 2
P-10	[P <sub>6,6,6,14</sub> <sup>+</sup> ][TMPPhos <sup>+</sup> ]	< 2
P-12	[P <sub>4441</sub> <sup>+</sup> ][BeSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
Py5	[MOPy <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	< 8

Se han considerado como insolubles en agua aquellos líquidos iónicos cuya solubilidad es menor de <10% volumen líquido iónico/volumen agua. Como puede observarse en la tabla el único líquido iónico que presenta solubilidad en agua es TEGOIL P9.

Su mayor solubilidad en relación con la solubilidad de los demás líquidos iónicos basados en el anión amonio, puede deberse a la menor longitud de cadena de sus ramificaciones alquílicas.

## 5.2. Estudios de la solubilidad de los líquidos iónicos en soluciones acuosas de etanol

El etanol puede afectar la solubilidad del líquido iónico en la solución acuosa, se ha estudiado la solubilidad de los líquidos iónicos que resultaron ser inmiscibles en agua (<10% volumen líquido iónico/volumen agua), en la solución de etanol al 7% v/v que se va a utilizar en los ensayos de extracción, para de esta manera, concretar la lista de líquidos iónicos inmiscibles a utilizar en las siguientes etapas del proyecto.

En la siguiente tabla se recogen los valores de solubilidad obtenidos para cada líquido iónico.

*Tabla 5.2.1: Solubilidad de los líquidos iónicos en agua expresada en unidades de % volumen (líquido iónico)/volumen (agua)*

Código	Líquido iónico	Solubilidad (%v/v)
A-11	[N <sub>8,8,8,1</sub> <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	< 4
A-28	TEGOIL T16ES	>10
A-29	TEGOIL K5M5	>10
A-30	TEGOIL P9	>10
I-3	[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
I-7	[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
I-9	[BMIM <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
P-6	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	< 2
P-7	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	< 2
P-8	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	< 2
P-10	[P <sub>6,6,6,14</sub> <sup>+</sup> ][TMPPhos <sup>+</sup> ]	< 2
P-12	[P <sub>4441</sub> <sup>+</sup> ][BeSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	< 2
Py5	[MOPy <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	>10

Como se puede observar en la tabla anterior y de su comparación con los datos obtenidos en la solubilidad en agua, podemos ver que en la mayor parte de los casos no se observan notables cambios en los valores de solubilidad de los líquidos iónicos seleccionados, a excepción del TEGOIL T16ES, TEGOIL K5M5,

[MOPy<sup>+</sup>][dca<sup>-</sup>], donde aumentó su solubilidad y se hicieron miscibles en la solución de etanol.

Los líquidos iónicos TEGOIL P9, TEGOIL T16ES, TEGOIL K5M5, [MOPy<sup>+</sup>][dca<sup>-</sup>], se han descartado para las siguientes etapas de extracción.

### 5.3. Puesta a punto del método cromatográfico para cuantificación de etanol

Como se explica en la sección 4.7, para la determinación de las concentraciones de etanol después de la etapa de extracción, se utilizará la cromatografía de gases. Por esto, antes de comenzar con el proceso de extracción del etanol mediante líquidos iónicos, se debe construir una curva de calibrado; lo que se realiza siguiendo los pasos descritos en la sección 4.7.1.

A continuación, se muestran los datos obtenidos mediante cromatografía de gases y la representación de estos datos junto con la ecuación de la curva de calibrado del etanol obtenida.

*Tabla 5.3.1 Razón de concentraciones y áreas entre etanol (EtOH) y el estándar interno (SI)*

[EtOH]/[SI]	A[EtOH]/A[SI]
0,1	0,068
0,5	0,35
1	0,66
1,5	1,15
2	1,40
2,5	1,64
3	2,25
3,5	2,47
4	2,78
4,5	3,38
5	3,67
5,5	3,98
6	4,45
6,5	4,70
7	5

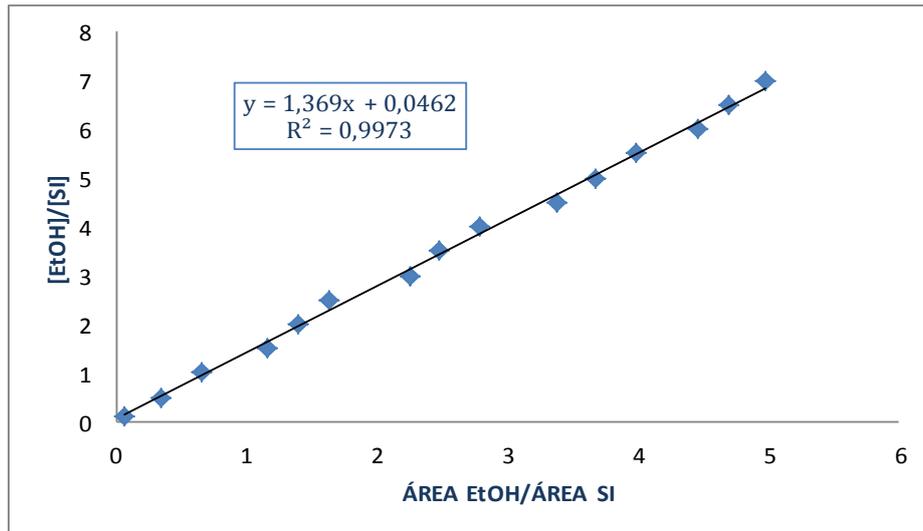


Figura 5.3.1 Curva de calibrado para etanol

De esta manera se ha obtenido la ecuación característica de la curva de calibrado, con la que se podrán calcular las concentraciones (Mm) de etanol obtenidas en los ensayos de extracción.

$$\frac{[EtOH]}{[SI]} = 1,369 \times \frac{[Área EtOH]}{[Área SI]} + 0,0462 \quad (5.3.1)$$

## 5.4. Concentración máxima de la solución de etanol 7% v/v

Para conocer la capacidad de extracción que tiene cada uno de los líquidos iónicos, se debe calcular el porcentaje de extracción que presenta cada uno de ellos. Por esta razón, en primer lugar se debe determinar la concentración inicial que tiene la solución al 7% v/v de etanol.

La preparación de las soluciones a medir en el cromatógrafo se realiza mezclando, directamente en el vial, 50 mL de la solución de etanol 7% v/v y 950 mL de la solución de estándar interno (SI) de ácido propiónico 10,53 mM. De esta manera, obtendremos una solución de etanol diluida 20 veces respecto de la inicial y con una concentración de SI 10mM.

Teóricamente, la solución de etanol 7% v/v corresponde a una concentración de 1,2M; por lo que al diluirla 20 veces, se debe obtener una solución 60mM.

Tabla 5.4.1 Concentración inicial de la solución de etanol 7% v/v mediante el método cromatográfico

Muestra	A[EtOH] ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	A[SI] ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	A[EtOH]/ A[SI]	[EtOH](mM)	Promedio
1	3477,3	882,2	3,941	54,41	55,21
2	3669,2	924,9	3,967	54,77	
3	3681,2	899,9	4,09	56,45	

De acuerdo a los resultados obtenidos, podemos decir que la curva de calibración no se ajusta del todo a los cálculos teóricos, pero se aproxima. Esto es debido a que los volúmenes de las sustancias que forman la disolución no son aditivos.

## 5.5. Estudio de la extracción líquido-líquido de etanol con líquidos iónicos

La extracción de etanol desde una solución al 7% v/v se realizó utilizando los líquidos iónicos inmiscibles tanto en agua como en la solución de etanol.

Los experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en la sección 4.5. Es importante reconocer la ubicación de la fase acuosa, ya que desde dicha fase se realiza la toma de muestras.

Las muestras fueron recogidas a las 24 horas, 48 horas y a los 21 días iniciada la etapa de extracción. Las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases.

Con los resultados obtenidos se calculó la concentración final de etanol en la fase acuosa, y así, de acuerdo a la diferencia respecto de la concentración inicial en la misma fase, se pudo calcular el porcentaje de extracción para cada líquido iónico.

En la siguiente tabla se indica la ubicación de la fase acuosa en la mezcla bifásica de líquido iónico y la solución de etanol.

Tabla 5.5.1 Ubicación de la fase acuosa en la mezcla bifásica de líquido iónico y la solución de etanol

Líquidos iónicos	Ubicación fase acuosa
<b>A-11</b>	<b>Fase superior</b>
<b>I-3</b>	<b>Fase superior</b>
<b>I-7</b>	<b>Fase superior</b>
<b>I-9</b>	<b>Fase superior</b>
<b>P-6</b>	<b>Fase inferior</b>
<b>P-7</b>	<b>Fase inferior</b>
<b>P-8</b>	<b>Fase inferior</b>
<b>P-10</b>	<b>Fase inferior</b>
<b>P-12</b>	<b>Fase inferior</b>

En las tablas 5.5.2, 5.5.3 y 5.5.4 se presentan los resultados obtenidos para la extracción de etanol a las 24h, 48h y 21 días. Como se puede observar se han realizado los ensayos por duplicado (son ensayos por duplicado o repetición del análisis de la misma muestra) y se ha obtenido la concentración de etanol con la media de los resultados obtenidos.

Tabla 5.5.2. Concentraciones y porcentajes de extracción obtenidas a las 24 horas de tiempo de contacto.

Código líquido iónico	Líquido iónico	A[EtOH]	A[SI]	A[EtOH] / A[SI]	Promedio A[EtOH] / A[SI]	[EtOH]	%E
A-11	N <sub>8,8,8,1</sub> NTf <sub>2</sub>	1942,6	789,9	2,459	2,209	30,7	44,39
		1466,2	748	1,96			
I-3	[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	2749	878,4	3,129	3,157	43,68	20,88
		3101,9	974	3,184			
I-7	[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	3380,3	1056,1	3,2	3,327	46	16,68
		3389,6	981,2	3,45			
I-9	[BMIM <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	2700,5	1141,7	2,365	2,857	39,57	28,32
		3273,8	977,1	3,35			
P-6	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	2092,2	1112,8	1,88	1,974	27,48	50,22
		2138,5	1033,6	2,06			
P-7	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	2426,4	938,4	2,585	2,609	36,17	34,48
		2564,4	973,7	2,633			
P-8	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1995,7	982,1	2,032	2,028	28,22	48,88
		2005,4	990,3	2,025			
P-10	[P <sub>6,6,6,14</sub> <sup>+</sup> ][TMPPHOS <sup>-</sup> ]	934,5	730,5	1,278	1,269	17,83	67,70
		957,4	759,8	1,26			
P-12	[P <sub>4441</sub> <sup>+</sup> ][BeSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	2356,8	873,6	2,697	2,203	30,62	44,53
		1273,8	745,2	1,709			

Tabla 5.5.3. Concentraciones y porcentajes de extracción obtenidas a las 48 horas de tiempo de contacto.

Código líquido iónico	Líquido iónico	A[EtOH]	A[SI]	A[EtOH] / A[SI]	Promedio A[EtOH]/ A[SI]	[EtOH]	%E
A-11	N <sub>8,8,8,1</sub> NTf <sub>2</sub>	2210,7	733,8	3,00	2,724	37,75	31,62
		1807,3	740,6	2,44			
		2559,9	947	2,703			
I-3	[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	2769,9	943,1	2,937	2,82	39,06	29,25
		2842,8	924,8	3,073			
I-7	[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	2837,9	916	3,098	3,08	42,71	22,64
		3020,8	900,7	2,365			
I-9	[BMIM <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	2768	900,3	3,098	3,214	44,46	19,47
		1806,7	911,8	1,981			
P-6	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	1423,8	877,1	1,623	1,802	25,13	54,48
		1470,3	899,3	1,634			
P-7	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	2519,6	917,5	2,74	2,19	30,44	44,93
		1318,5	843	1,564			
P-8	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1982,9	928,8	2,13	1,849	25,77	53,31
		1163	772,3	1,505			
P-10	[P <sub>6,6,6,14</sub> <sup>+</sup> ][TMPPPhOS <sup>-</sup> ]	1602	804,4	1,99	1,748	24,39	55,82
		2413,4	853,5	2,827			
P-12	[P <sub>4441</sub> <sup>+</sup> ][BeSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	2499,7	873,9	2,860	2,844	39,39	28,65

Tabla 5.5.4. Concentraciones y porcentajes de extracción obtenidas a las 21 días de tiempo de contacto.

Código líquido iónico	Líquido iónico	A[EtOH]	A[SI]	A[EtOH] / A[SI]	Promedio A[EtOH]/ A[SI]	[EtOH]	%E
A-11	N <sub>8,8,8,1</sub> NTf <sub>2</sub>	1557,6	734,4	2,12	2,365	32,83	40,53
		1977,6	757,6	2,61			
		2309,3	832	2,77			
I-3	[OMIM <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	2185,9	839,7	2,603	2,68	37,27	32,49
		3084,4	839,7	3,673			
I-7	[BMIM <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	3075,1	856,4	3,551	3,631	50,17	9,128
		2974,2	835,1	3,561			
I-9	[BMIM <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	2997,2	843,9	3,551	3,55	49,14	10,99
		2019	899,5	2,24			
P-6	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ]	2074,2	843,9	2,44	2,344	32,9	40,40
		2421,3	843,8	2,869			
P-7	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][dca <sup>-</sup> ]	2346,2	853,8	2,747	2,808	28,9	47,65
		1958,2	840,9	2,328			
P-8	[Hex3TDP <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1966,5	838,7	2,344	2,33	32,44	41,24
		1082,2	743,5	1,455			
P-10	[P <sub>6,6,6,14</sub> <sup>+</sup> ][TMPPPhOS <sup>-</sup> ]	1667,7	794,5	2,099	1,77	24,78	55,11
		1229,7	734,7	1,673			
P-12	[P <sub>4441</sub> <sup>+</sup> ][BeSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	1528	770,9	1,982	1,82	25,47	53,86

Para una mejor visualización y análisis de los resultados en la figura 5.5.1 se presentan los porcentajes de extracción de etanol para los diferentes líquidos iónicos estudiados para los distintos tiempos de ensayo.

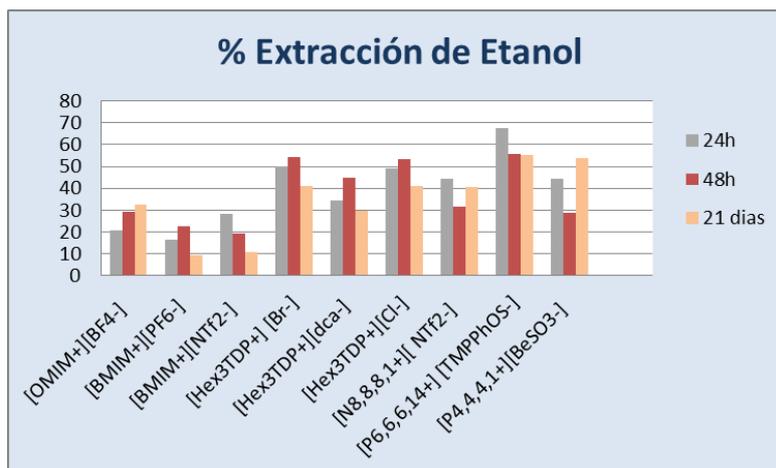


Figura 5.5.1: Porcentaje de Extracción de etanol obtenido a las 24h, 48h y 21 días para cada uno de los líquidos iónicos.

Como se desprende de la figura 5.5.1 se han encontrado líquidos iónicos que permiten un porcentaje de extracción superior al 50% tales como el [Hex3TDP+][Br<sup>-</sup>], [Hex3TDP+][Cl<sup>-</sup>] y el [P<sub>6,6,6,14</sub><sup>+</sup>][TMPPPhOS<sup>-</sup>]. Los líquidos iónicos [Hex3TDP+][dca<sup>-</sup>], [N<sub>8,8,8,1</sub><sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] y [P<sub>4,4,4,1</sub><sup>+</sup>][BeSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] permitieron un porcentaje de extracción similar o superior al 40%. Es importante destacar que estos porcentajes de extracción no han sido alcanzados empleando disolventes orgánicos como agentes extractantes [63]. Para formar un sistema bifásico con un disolvente orgánico necesitamos que éste sea lo más apolar posible. La apolaridad dificulta la extracción de un compuesto polar como el etanol.

Anteriormente se comentó que para asegurarnos de conseguir el equilibrio de extracción se tomaron muestras a las 24h, 48h, y 21 días. Sin embargo como se muestra en la figura 5.5.1, el porcentaje de extracción para la mayoría de las muestras a 21 días se redujo respecto a las muestras tomadas a las 48h. Este hecho no es coherente y puede ser debido al bajo punto de ebullición del etanol, pudo evaporarse parte de él a los 21 días. Por lo tanto, no vamos a considerar los valores obtenidos a 21 días para la discusión de los resultados.

## 6. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DEL CATION Y DEL ANION EN LA EXTRACCION DE ETANOL DE DISOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO LIQUIDOS IONICOS.

Una vez realizados los ensayos de extracción se procede, en base a los resultados obtenidos, a determinar que estructuras catiónicas y aniónicas dan los mejores resultados de extracción. Este análisis puede permitir el diseño de líquidos iónicos que mejoren el rendimiento de la extracción.

La influencia del catión en el porcentaje de extracción es mayor que la del anión, ya que los líquidos iónicos con igual anión y diferente catión tales como el [BMIM<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>], [N<sub>8,8,8,1</sub><sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] permiten porcentajes de extracción diferentes. Sin embargo los líquidos iónicos con igual catión y distinto anión arrojan porcentajes de extracción similares, por ejemplo las parejas [Hex3TDP<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] y [Hex3TDP<sup>+</sup>][dca<sup>-</sup>]; [Hex3TDP<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] y [P<sub>6,6,6,14</sub><sup>+</sup>][TMPPHOS<sup>-</sup>].

Los menores porcentajes de extracción se consiguieron con los cationes imidazolio y sulfonio en relación con los cationes fosfonio y amonio. Este hecho puede explicarse debido a la mayor localización de la carga en los líquidos iónicos basados en los cationes amonio y fosfonio que en los imidazolio, ya que estos últimos la carga positiva se encuentra deslocalizada entre los 5 átomos de carbono de los anillo aromáticos y los cationes amonio y fosfonio directamente sobre los átomos de fósforo y nitrógeno.

También se ha encontrado que una carga más localizada en el anión del líquido iónico facilita la extracción de etanol del medio acuoso. Así podemos observar que los porcentajes de extracción para [BMIM<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] son mayores que para el [BMIM<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], siendo el anión NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> más nucleófilo que el PF<sub>6</sub><sup>-</sup> [64, 65] y por tanto con una carga negativa más localizada. También este hecho lo podemos observar al comparar los líquidos iónicos [Hex3TDP<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>], [Hex3TDP<sup>+</sup>][dca<sup>-</sup>] de igual catión y distinto anión. El anión Br<sup>-</sup> tiene la carga negativa más localizada que el dca<sup>-</sup> y por lo tanto el porcentaje de extracción que se obtiene con el primero es mayor que con el segundo.

De forma general, se puede afirmar que cuanto más esté la carga localizada en anión o en el catión, mejores serán los porcentajes de extracción obtenidos, debido a que la localización de la carga supone una mejor interacción con la molécula polar etanol y por tanto una mayor facilidad de extracción de la misma.

## 7. CONCLUSIONES

Del análisis de la información recogida en la presente memoria se desprenden las siguientes conclusiones:

- 1) Se han encontrado una serie de líquidos iónicos capaces de formar sistemas bifásicos con disolución alcohólica y por tanto de ser susceptibles de ser empleados para la extracción de etanol de dichas disoluciones. Estos líquidos iónicos son:  $[N_{8,8,8,1}^+][NTf_2^-]$ ,  $[OMIM^+][BF_4^-]$ ,  $[BMIM^+][PF_6^-]$ ,  $[BMIM^+][NTf_2^-]$ ,  $[Hex3TDP^+][Br^-]$ ,  $[Hex3TDP^+][dca^-]$ ,  $[Hex3TDP^+][Cl^-]$ ,  $[P_{6,6,6,14}^-][TMPPhos^+]$  y  $[P_{4,4,4,1}^+][BeSO_3^-]$ .
- 2) Se ha puesto a punto un método cromatográfico para la determinación de la concentración de etanol tras su extracción de disoluciones acuosas del mismo empleando líquidos iónicos.
- 3) Se han encontrado líquidos iónicos con un porcentaje mayor del 50% para la extracción de etanol entre los que se encuentra el  $[Hex3TDP^+][Br^-]$ ,  $[Hex3TDP^+][Cl^-]$  y  $[P_{6,6,6,14}^+][TMPPhos^-]$ .
- 4) El catión del líquido iónico ejerce más influencia que el anión en la extracción de etanol de disoluciones acuosas.
- 5) Los mayores porcentajes de extracción se alcanzaron empleando líquidos iónicos basados en cationes tipo amonio y fosfonio.
- 6) En general se ha encontrado que los líquidos iónicos más adecuados son aquellos que tiene una carga más localizada tanto en el anión como en el catión.

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Poling, B.E. Prausnitz, J.M and O'Connell, J.P "The Properties of Gases and Liquids". McGraw-Hill, USA, 2001.p.7-22.
- [2] Cabrera, J.A. Informe CIEMAT, 2006.
- [3] Biodisol. Energías alternativas, energías renovables, energías limpias, bioenergías. <http://www.biodisol.com/>.
- [4] Drapcho C, Nghiem J, Walker T. Biofuels engineering process technology. The McGraw-Hill Companies, 2008.
- [5] Zuzuarregui A, del Olmo M. Analyses of stress resistance under laboratory conditions constitute a suitable criterion for wine yeast selection. *Antonie Van Leeuwenhoek* 2004; 85(4): 271-280.
- [6] Balat M, Balat H, Oz C. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science* 2008; 34(5): 551-573.
- [7] Sánchez O, Cardona C. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology* 2008; 99(13): 5270-5295.
- [8] Kopsahelis N, Nisiotou A, Kourkoutas Y, Panas P, Nychas G, Kanellaki M. Molecular characterization and molasses fermentation performance of a wild yeast strain operating in an extremely wide temperature range. *Bioresource Technology* 2009; 100(20): 4854-4862.
- [9] Chandraraj K, Gunasekaran P. Bacterial alcoholic fermentation. In: Pandey A, editor. *Concise encyclopedia of bioresource technology*. Lóndres: The Haworth Reference Press, 2004. p. 327-334.
- [10] Araque E, Parra C, Rodríguez M, Freer J, Baeza J. Selection of thermotolerant yeast strains *Saccharomyces cerevisiae* for bioethanol production. *Enzyme and Microbial Technology* 2008; 43(2): 120-123.
- [11] Cazetta M, Celligoi M, Buzato J, Scarmino I. Fermentation of molasses by *Zymomonas mobilis*: effects of temperature and sugar concentration on ethanol production. *Bioresource Technology* 2007; 98(15): 2824-2828.
- [12] Sánchez O.J., Cardona C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology* 99 (2008) 5270-5295.
- [13] Perry, R., "Perry's Chemical Engineering", 7ed, United States of America, Mc Graw-Hill, pp.13-56-81, 1992.

- [14] Brennecke, J. F., & Maginn, E. J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *AIChE Journal* 47 (2001); 2384–2389.
- [15] Wasserscheid, P., & Keim, W. Ionic liquids—New solutions for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* 39 (2000); 3773–3789.
- [16] Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* 99 (1999); 2071–2083.
- [17] Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N. V. K., & Brennecke, J. F. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data* 49 (2004); 954.
- [18] Luke D. Simoni, Alexandre Chapeaux, Joan F. Brennecke, Mark A. Stadtherr. Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids. *Computers and Chemical Engineering* 34 (2010); 1406–1412
- [19] Carmichael, A.J. and K.R. Seddon. Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye. *J. Phys. Org. Chem.* (2000); 13: p. 591-595.
- [20] Hagiwara, R. and Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry* (2000); 105(2): p. 221-227.
- [21] Bonhote, P., et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem* (1996); 35: p. 1168-1178.
- [22] Takahashi, S., et al. Technological and scientific issues of room-temperature molten salts. *Plasmas & Ions* (1999); 2(3-4): p. 91-105.
- [23] Chenfeng, Y., et al. Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant. *Chem. Commun.* (2001); p. 2244-2245.
- [24] Zawodzinski, T.A. and R.A. Osteryoung. Oxide and hydroxide species formed on addition of water in ambient-temperature chloroaluminate melts: An <sup>170</sup>NMR study. *Inorg. Chem.* (1990); 29: p. 2842-2847.
- [25] Ma, M. and K.E. Johnson. Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts. Pennington, NJ (1994): The Electrochemical Society.
- [26] Sun, A.J., F. M., and M. D.R. Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *J. Phys. Chem. B.* (1998); 102: p. 8858-8864.

- [27] Baker, S.N., et al. The cybotactic region surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Effects of temperature and added carbon dioxide. *J. Phys. Chem. B.* (2001); 105: p. 9663 - 9668.
- [28] Swartling, D., et al. Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters. *Bull. Biochem. Biotechnol.* (2000); 13: p. 1-7.
- [29] Koel, M. Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* (2000); 49(145-155).
- [30] Jain, N., et al. Chemical and Biochemical Transformations in Ionic Liquids. *Tetrahedron* (2005); 61: p. 1015-1060.105
- [31] Husum, T.L., et al. Enzyme catalysed synthesis in ambient temperature liquids. *Biocatal. Biotransform.* (2001); 19: p. 331-338.
- [32] Kragl, U., M. Eckstein, and N. Kaftzik. Enzyme catalysis in ionic liquids. *Curr. Opin. Biotechnol.* (2002); 13: p. 565-571.
- [33] Park, S. and R.J. Kazlauskas. Biocatalysis in ionic liquids - advantages beyond green technology. *Current Opinion in Biotechnology* (2003); 14(4): p. 432-437.
- [34] Sheldon, R.A., et al. Biocatalysis in ionic liquids. *Green Chem.* (2002); 4: p. 147-151.
- [35] Van Rantwijk, F., R. Madeira Lau, and R.A. Sheldon. Biocatalytic transformations in ionic liquids. *Trends Biotechnol.* (2003); 21: p. 131-138.
- [36] Carmichael, A.J. and D.M. Haddleton. *Ionic Liquids in Synthesis*. P.W.a.T. Welton, Editor. Wiley-VCH Verlag: Weinheim (2003); p. 319-335.
- [37] Kubisa, P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci.* (2004); 29 p. 3-12.
- [38] Brennecke, J.F. and E.J. Maginn. Purification of gas with liquid ionic compounds. U.S. patent, Editor (2003).
- [39] Brennecke, J.F. and E.J. Maginn. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *AIChE J.* (2001); 47: p. 2384-2389.
- [40] Jork, C., et al. Tailor-made ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* (2005); 37: p. 537-558.
- [41] Jork, C., et al. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. *J. Chem. Eng. Data* (2004); 49: p. 852-857.

- [42] Seiler, M., et al. Separation of Azeotropic Mixtures Using Hyperbranched Polymers or Ionic Liquids. *AIChE J.* (2004); 50: p. 2439-2454.
- [43] Arlt, W., et al., I. patent, Editor (2002).
- [44] Gilbert, B., et al. Disproportionation of polynuclear chloroethylaluminate anions in acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-AlEtCl<sub>2</sub> molten salts in the presence of a hydrocarbon phase. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995); p. 3867-3871.
- [45] Lall, S.I., et al. Polycations. Part X. LIPs, A new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts. *Chem. Commun.* (2000); p. 2413-2414.106
- [46] MacFarlane, D.R., et al. Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *J. Phys.Chem. B.* (1999); 103: p. 4164-4170.
- [47] Wasserscheid, P. and W. Keim. Ionic liquids - "New solutions" for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (2000); 39: p. 3772-3789.
- [48] Williams, S.D., et al. A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates. *J. Am. Chem. Soc.* (1987); 109: p. 2218-2219.
- [49] Liu, W., et al. Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids as Lubricant. *Tribology Letters* (2002); 13(2): p. 81-85.
- [50] Ellis, B., in *Chem. Abstr.*, B.C. Limited, Editor (1996); UK.
- [51] Fuller, J., et al. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate-model for room-temperature molten-salts. *Chem. Commun.* (1994); p. 299-300.
- [52] Buzzeo, M.C., R.G. Evans, and R.G. Compton. Electrode Kinetics and Mechanism of Iodine Reduction in the Room-Temperature Ionic Liquid [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. *Chem. Phys. Chem.* (2004); 5: p. 1106-1120.
- [53] Branco, L.C., J.G. Crespo, and C.A.M. Afonso. Ionic Liquids-Kaolinite nanostructured materials. Intercalation of pyrrolidinium salts. *Chem. Euro. J.* (2002); 8: p. 3865-3871.
- [54] Scovazzo, P., et al. Gas separations using non-hexafluorophosphate anion supported ionic liquid membranes. *J. Membr. Sci.* (2004); 238: p. 57-63.
- [55] Kato, T. and M. Yoshio. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids.* H. Ohno, Editor (2005); John Wiley: Hoboken, N.J. p. 307-320.

- [56] Berthod, A., L. He, and D.W. Armstrong. Ionic liquids as stationary phase solvents for methylated cyclodextrins in gas chromatography. *Chromatogr.* (2001); 53: p.63-68.
- [57] Ding, J., T. Welton, and D.W. Armstrong, 6819–6822. Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography. *Anal. Chem.* (2004); 76
- [58] Xiao, X., et al. A comparison of ionic liquids to molecular organic solvents as additives for chiral separations in micellar electrokinetic chromatography. *Anal. Chim. Acta* (2004); 519: p. 207-211.
- [59] Qin, W. and S.F.Y. Li. Ionic liquids as background electrolyte additives and coating materials in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A.* (2004); 1048: p. 253-256.
- [60] Scott, M.P., et al. Evaluation of Polymer-Based Aqueous Biphasic Systems As Improvement for the Hardwood Alkaline Pulping Process. *Chem. Commun.* (2002); 13: p. 1370-1371.
- [61] Scott, M.P., M. Rahman, and C.S. Brazel. Application of Ionic Liquids as Low-Volatility Plasticizers for PMMA. *Euro. Polym. J.* (2003); 39: p. 1947-1953.
- [62] Baker, G.A. and S. Pandey. *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities (Properties and Structure)*. R.D.R.a.K.R. Seddon, Editor (2005); American Chemical Society: Washington, D.C. p. 234-243.
- [63] Anusz J. Malinowski†, Andrew J. Daugulis , Salt effects in extraction of ethanol, 1-butanol and acetone from aqueous solutions. *AIChE Journal* (1994), 40, 1459–1465).
- [64] Muldoon MJ, Gordon CM, Dunkin IR. 2001. Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes. *J Chem Soc Perkin Trans 2*: 433\_435.
- [65] Irimescu R, Kato K. 2004b. Investigation of ionic liquid as reaction media for enzymatic enantioselective acylation of amines. *J Mol Cataly B: Enzym* 30:189\_194.