

**EVALUACIÓN DE SEPARACIÓN DE GASES FLUORADOS (F-GASES) UTILIZANDO
DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS COMO ABSORBENTES.**

Trabajo presentado para optar por el título de Ingeniero Químico por:

Andres Eloy Redondo Soto

Código: 1122821441



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER
COLOMBIA
2020**

**EVALUACIÓN DE SEPARACIÓN DE GASES FLUORADOS (F-GASES) UTILIZANDO
DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS COMO ABSORBENTES.**

Andres Eloy Redondo Soto

Código: 1122821441

DIRECTOR: Ana Belén Pereiro Estévez, PhD

CODIRECTOR: Jacqueline Corredor Acuña, PhD

CODIRECTOR: João Miguel Mendes de Araújo, PhD



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER

COLOMBIA

2020

*Dedicado a mis Padres y abuelos
que siempre lucharon para que fuese
capaz de llegar hasta este punto de mi vida.*

Agradecimientos

Cumplir este sueño fue una larga trayectoria que muchas personas permitieron que no me desviara, por medio de sus consejos, favores y ayudas económicas; por medio de estos agradecimientos quiero demostrarles todo mi afecto y que estaré toda mi vida agradecido por permitir cumplir este sueño.

Agradecer a toda mi familia que siempre estuvieron pendientes de mi proceso, por ser ese apoyo incondicional y porque no dejaron que me faltara nada durante el tiempo que estuve en la universidad.

Agradecer a la profesora Ana Pereiro y el profesor João Araujo por su confianza al permitirme realizar este trabajo y agradecerles por su tiempo y conocimientos dedicados en la ejecución de esta tesis.

Agradezco a la Universidad de Pamplona por su ayuda económica y a sus profesores que permitieron formarme como persona y profesional, a la profe Jacqueline Corredor por su optimismo y confianza de que este proyecto se podría llevar a cabo.

Agradezco a todos los integrantes que pasaron por el Zoológico de Sandra y a mi segunda madre Sandra, que fueron mi segunda familia y que siempre me acompañaron en los tropiezos que la vida me dio mientras estuve en Pamplona.

No me alcanzaran las palabras para agradecerle a Camila, Nuta, Derly y José; que fueron esas personas incondicionales en mi universidad, porque siempre me ayudaron a no renunciar cuando parecía todo estar perdido. Y a todos esos compañeros que pusieron su grano de arena para ser la persona que soy hoy.

Le agradezco a Eduardo Sosa por toda la confianza y ayuda que me ha brindado para que no me sintiera solo estando lejos de casa y para que este sueño se hiciera realidad, siempre te lo voy a agradecer. A Paulo Castro que siempre estuvo ahí, para ayudarme a resolver cualquier duda o problema que se me presentó.

Resumen

El impacto ambiental resultante de la liberación de gases fluorados (F-gases), comúnmente utilizados en refrigeración, está impulsando el desarrollo de tecnologías para recuperarlos y reciclarlos. Los líquidos iónicos fluorados (LIFs) se han investigado como candidatos prometedores para la absorción y separación selectiva de F-gases. En este trabajo, preparamos solventes eutécticos profundos (SEPs) compuestos de LIF y ácidos perfluorados, que permitieron explorar las excelentes propiedades de solubilización de gases de los LIF con altos puntos de fusión en un rango más amplio de líquidos. Se realizó un cribado de SEP preparado a partir de 5 LIF diferentes para la solubilización de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) a 303,15 K, usando un sistema volumétrico de acero inoxidable. $[N_{4444}] [C_4F_9SO_3]: C_4F_9CO_2H$ y $[C_2C_1Im] [C_8F_{17}SO_3]: C_4F_9CO_2H$ se seleccionaron como los sistemas con las mejores capacidades de absorción y se estudiaron tres diferentes relaciones de LIF y ácido perfluorado, para la absorción de difluorometano (R-32), pentafluoroetano (R-125) y R-134a a 303.15 K, 313.15 K y 323.15 K. Todos los SEPs estudiados tienen una selectividad ideal hacia R-134a en mezclas con los otros dos F-gases. Los resultados presentados aquí proporcionan conocimiento del comportamiento de estos nuevos solventes alternativos para la separación de mezclas de F-gases de refrigerantes comerciales, a tres temperaturas diferentes y en una amplia gama de presiones de operación.

Palabras claves: Efecto invernadero, equilibrio vapor-líquido, líquidos iónicos, selectividad, solubilidad.

Abstract

The environmental impact resulting from the release of fluorinated gases (F-gases), commonly used in refrigeration, is prompting the development of technologies to recover and recycle them. Fluorinated Ionic Liquids (FILs) have been investigated as promising candidates for the absorption and selective separation of F-gases. In this work, we prepared Deep Eutectic Solvents (DES) composed of FILs and perfluorinated acids, which allowed to explore the excellent gas solubilization properties of FILs with high melting points in a wider liquidous range. A screening of DES prepared from 5 different FILs was performed for the solubilization of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) at 303.15 K, using a stainless steel volumetric system. $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ and $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ were selected as the systems with the best absorption capacities and were studied in three different FIL:perfluorinated acid ratios, for the absorption of difluoromethane (R-32), pentafluoroethane (R-125), and R-134a at 303.15 K, 313.15 K, and 323.15 K. All studied DES have ideal selectivity towards R-134a in mixtures with the other two F-gases. The results presented here provide knowledge of the behavior of these new alternative solvents for the separation of F-gases mixtures of commercial refrigerants, at three different temperatures and in a wide range of operating pressures.

Key words: Greenhouse effect, vapor-liquid equilibrium, ionic liquids, selectivity, solubility.

Índice general

Capítulo I	19
Introducción y objetivos	19
1.1. Gases de efecto invernadero (GEI).....	21
1.2. Gases fluorados.....	22
1.3. Líquidos iónicos fluorados	25
1.4. Solventes eutécticos profundos (SEPs)	28
1.5. Objetivos.....	31
Capítulo II	33
Reactivos Empleados, Preparación y Caracterización de Solventes Eutécticos Profundos	33
2.1. Reactivos empleados	34
2.2. Preparación de los solventes eutécticos profundos.....	36
2.3. Caracterización de los solventes eutécticos profundos.....	38
2.3.1. Determinación visual de las transiciones sólido-líquido	38
2.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	39
2.3.3. Densidad	43
Capítulo III	47
Absorción de gases fluorados	47
3.1. Aspectos generales en el equilibrio líquido-vapor (ELV)	49
3.1.1. Coeficientes de actividad	50
3.1.2. Modelo de Wilson.....	50
3.1.3. Modelo de NRTL.....	51
3.2. Metodología experimental.....	52
3.2.1. Equipo volumétrico.....	52
3.2.2. Absorción de gases fluorados	53
3.3. Validación de metodología.....	55
3.4. Solubilidad de gases fluorados en solventes eutécticos profundos	55
3.5. Correlación de datos experimentales	58
3.6. Constantes de Henry y selectividades ideales	69
Capítulo IV	79
4.1. Conclusiones.....	79

4.2. Referencias bibliográficas	83
4.3. Publicación científica	100
ANEXO A	102

Lista de tablas

Tabla 1. 1. Ventajas y desventajas de los líquidos iónicos.	27
Tabla 2. 1. Estructuras químicas y pureza de los líquidos iónicos fluorados, ácidos perfluorados y F-gases aquí utilizados, 2020.	35
Tabla 2. 2. Transiciones de fase sólida-sólida (Ts-s), transiciones de vidrio (Tg) y temperatura de fusión (Tm) de cada LIFs y SEPs estudiados en este documento.	41
Tabla 3. 1. Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-32 (i) + SEP (j).	65
Tabla 3. 2. Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-125 (i) + SEP (j).	65
Tabla 3. 3. Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).	66
Tabla 3. 4. Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).	66
Tabla 3. 5. Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-32 (i) + SEP (j).	67
Tabla 3. 6. Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-125 (i) + SEP (j).	67
Tabla 3. 7. Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).	68
Tabla 3. 8. Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).	68
Tabla 3. 9. Parámetros de ajuste de constantes de Henry y desviación estándar obtenidos para los sistemas R-32 (i) + SEP (j).	71
Tabla 3. 10. Parámetros de ajuste de constantes de Henry y desviación estándar obtenidos para los sistemas R-125 (i) + SEP (j).	71
Tabla 3. 11. Parámetros de ajuste de constantes de Henry y desviación estándar obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).	72

Lista de figuras

Figura 1.1. Proporciones de emisiones de gases de efecto invernadero en la EU, 2017.	22
Figura 1.2. Generaciones de gases refrigerantes.	24
Figura 1.3. Proporciones de emisiones de gases fluorados en la UE, 2017.	25
Figura 1.4. Representación de un punto eutéctico en un diagrama de fase de dos componentes. .	29
Figura 2. 1. Matriz que representa las combinaciones de LIFs y ácidos utilizados para la preparación de los SEPs aquí estudiados.	36
Figura 2. 2. Balanza analítica de alta precisión (Sartorius, Alemania).	37
Figura 2. 3. Recipientes de vidrio con LIFs, ácidos perfluorado y SEPs preparados en el laboratorio.	37
Figura 2. 4. Equipo de calentamiento y enfriamiento respectivamente: a) placa de calentamiento con agitación (Hei-Tec, Heidolph) y b) baño frío en seco (Echotherm, Torrey Pines Scientific). 38	
Figura 2. 5. Baño de etanol usado para la determinación visual de las transiciones líquido-sólido.	39
Figura 2. 6. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments, modelo Q200.	40
Figura 2. 7. Curvas de DSC a 5 K/min de [N1112(OH)][C4F9CO2]:C4F9SO3H (1:1); donde A) es la figura normal y B) es una ampliación de la curva de calentamiento.	43
Figura 2. 8. Curvas de DSC a 5 K/min de [C2C1Im][C8F17SO3]:C4F9CO2H (1:1).	43
Figura 2. 9. Viscosímetro-densímetro SMV 3000 Anton Par.	44
Figura 3. 1. Diagrama esquemático de la configuración experimental utilizada en este trabajo. TC: controlador de temperatura, V _{REF} : cilindro de gas del subsistema 1, P1: manómetro del subsistema 1, P2: manómetro del subsistema 2, Cell: celda de absorción y VP: bomba de vacío.	53
Figura 3. 2. Comparación de datos experimentales contra literatura, 1(Sosa et al., 2019) y 2(Lepre et al., 2019).	55

- Figura 3. 3. Isotermas de equilibrios de absorción de R134a en los SEPs con relaciones molares (1:1) a 303,15K.56
- Figura 3. 4. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32; donde (A) es a temperatura de 303,15 K, (B) es a temperatura de 313,15 K y (C) es a temperatura de 323,15 K.....59
- Figura 3. 5. Isotermas de equilibrio de absorción de R-125; donde (A) es a temperatura de 303,15 K, (B) es a temperatura de 313,15 K y (C) es a temperatura de 323,15 K.....60
- Figura 3. 6. Isotermas de equilibrio de absorción de R-134a; donde (A) es a temperatura de 303,15 K, (B) es a temperatura de 313,15 K y (C) es a temperatura de 323,15 K.....61
- Figura 3. 7. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32, R-125 y R-134a; en donde (A) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (B) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (C) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (D) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (E) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2), (F) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2).....62
- Figura 3. 8. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32, R-125 y R-134a; en donde (A) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (B) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (C) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (D) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (E) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2), (F) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2).....63
- Figura 3. 9. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32, R-125 y R-134a; en donde (A) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (B) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (C) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (D) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (E) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2), (F) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2).....64
- Figura 3. 10. Ajustes de las constantes de Henry; donde (A) es R-32, (B) es R-125 y (C) es R-134a.70
- Figura 3. 11. Las constantes de la Ley de Henry (en MPa) de los SEPs, determinadas de la absorción de R-32, R-125 y R-134a a 303.15 K, 313.15 K y 323.15 K.....73
- Figura 3. 12. Selectividades ideales de los sistemas estudiados en este trabajo, (A) R-32 sobre R-125, (B) R-134a sobre R-125 y (C) R-134a sobre R-32 a 303,15 K.....75
- Figura 3. 13. Selectividades ideales de los sistemas estudiados en este trabajo, (A) R-32 sobre R-125, (B) R-134a sobre R-125 y (C) R-134a sobre R-32 a 313,15 K.....76
- Figura 3. 14. Selectividades ideales de los sistemas estudiados en este trabajo, (A) R-32 sobre R-125 donde se incorporó una amplificación del rango de selectividades de 0–2 y un rango de presiones de 0-0.4 MPa para una mejor visualización, (B) R-134a sobre R-125 y (C) R-134a sobre R-32 a 323,15 K.77
- Figura 3. 15. Selectividades ideales, determinadas a partir de las constantes de Henry, de los sistemas estudiados en este trabajo a: (A) 303.15 K, (B) 313.15 K y (C) 323.15 K.....78

Capítulo I

Introducción y objetivos

1.1. Gases de efecto invernadero (GEI)

En la actualidad, uno de los principales temas ambientales que más preocupan en todo el mundo es el calentamiento global. Este fenómeno se atribuye a la gran cantidad de emisiones de GEI que se acumulan en la atmósfera y realizan un efecto invernadero. Debido a este efecto, la radiación térmica emitida por la superficie terrestre no puede liberarse con facilidad al espacio (Akitt, 2018).

Las emisiones de estos gases han aumentado significativamente por: la quema de combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y gas natural; la masiva tala de árboles que conlleva a la deforestación y destrucción de ecosistemas; emisiones de gases de efecto invernadero usados masivamente en los procesos y productos industriales, como por ejemplo los gases refrigerantes; y el aumento de la población mundial que obliga a que se tengan que consumir más recursos naturales (Mitchell, 1989). Las consecuencias más marcadas del efecto invernadero con un funcionamiento no natural es: aumento de la temperatura media global, desertificación, desaparición de los polos, incendios e inundaciones (Ayres & Walter, 1991).

En la Unión Europea (EU), la cantidad de emisiones en 2017 de dióxido de carbono (CO₂) representa más de dos tercios de las emisiones de los GEIs. En la **Figura 1.1** se puede ver la distribución en Europa de los gases de efecto invernadero (European Environment Agency, 2017).

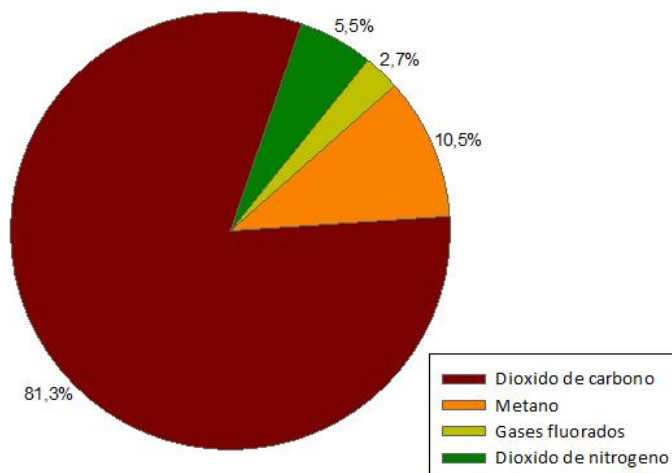


Figura 1.1. Proporciones de emisiones de gases de efecto invernadero en la EU, 2017.

1.2. Gases fluorados

Los gases fluorados (F-gases) son gases sintetizados por el hombre y son clasificados como poderosos gases de efecto invernadero (GEI) (Sosa et al., 2019, 2020). Estos gases tienen el potencial de calentamiento global (PCG) más elevado, llegando a ser hasta 23,000 veces el del dióxido de carbono en algunos casos. Estos gases también pueden tener una persistencia en la atmosfera de 50,000 años, prolongando las dramáticas consecuencias de estos compuestos. Estos factores claramente demuestran el impacto y la importancia de reducir las emisiones relacionada con los F-gases. Estos compuestos pueden ser divididos en 3 tipos:

I) Los hidrofluorocarbonos (HFCs) que son los más comunes y se usan especialmente como gases refrigerantes en equipos de refrigeración, bombas de calor y aire acondicionado. Estos gases también suelen ser usados en agentes de expansión para espumas, extintores de incendios, propulsores de aerosoles y solventes (Lindley & McCulloch, 2005);

II) Los perfluorocarbonos (PFCs) que son muy utilizados en la industria electrónica, cosmética y farmacéutica;

III) El hexafluoruro de azufre (SF_6) que es usado mayoritariamente como gas aislante y en la producción de magnesio (Commission, 2019).

Los F-gases empezaron a usarse masivamente desde la década de los noventa, conocidos como la tercera generación de refrigerantes, como reemplazo a las sustancias que tenían un alto potencial de agotamiento de la capa de ozono (PAO), que son la segunda generación de los gases refrigerantes (los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclofluorocarbonos (HCFCs)) ver **Figura 1.2.** (Calm, 2008) La producción y eliminación gradual de los CFCs y HCFCs fue impuesta por el protocolo de Montreal que se firmó en Canadá en 1987 (United Nations, 2012).

Las primeras medidas para reducir el uso de los F-gases se tomaron a nivel mundial en el protocolo de Kioto, que se ratificó en 1997 pero solo en el 2005 se empezó a aplicar. En la última década, la EU ha impuesto leyes específicamente para reducir las emisiones de estos gases en su territorio (UE No. 517/2014 con aplicación a partir del 1 de enero de 2015). Esta ley tiene como objetivo reducir las emisiones de F-gases a 2/3 para 2030 en comparación con los niveles de 2014. Además, los países desarrollados deberían reducir para 2050 las emisiones de gases de efecto invernadero entre un 80 y un 95 % por debajo de los niveles de 1990 (EU, 2014). Finalmente, al protocolo de Montreal se le realizó la enmienda Kigali, que se firmó en 2016, y que estableció la primera regulación internacional para disminuir las emisiones de F-gases (Heath, 2017). Este acuerdo incluye, entre otros: (I) prohibir a los países que han firmado el protocolo o sus enmiendas, el comercio de sustancias controladas con estados que aún no lo han ratificado; (II) objetivos y cronogramas para substituir los HFCs con refrigerantes alternativos más amigables con el medio ambiente; y (III) un convenio de los países ricos para ayudar a financiar la transición de los países pobres a productos alternativos más seguros (United Nations Environment Programme, 2016).

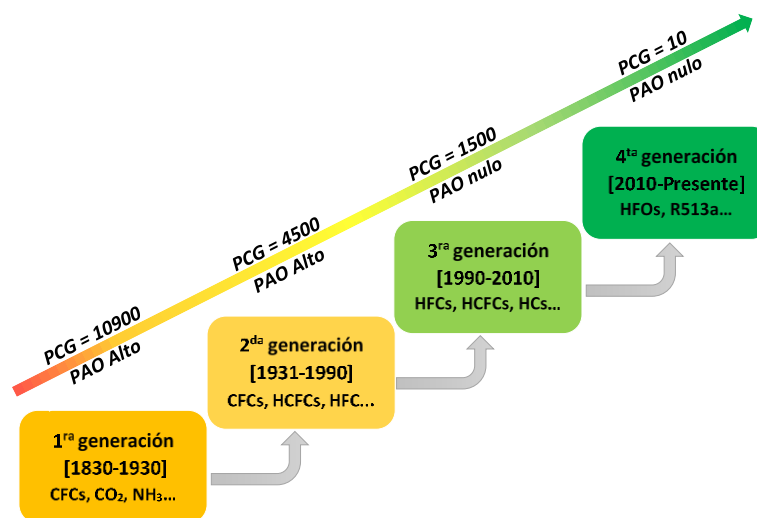


Figura 1.2. Generaciones de gases refrigerantes.

Las emisiones de F-gases en 2017 en la EU fueron de 116.519 millones de toneladas y sus proporciones se pueden apreciar en la **Figura 1.3** (European Environment Agency, 2017). En esta figura claramente se puede distinguir que los HFCs son los gases fluorados con más emisiones.

En la busca de compuestos y/o procesos que permitan el reciclaje y la recuperación de estos gases de la tercera generación y evitar de esta forma que se desechen, este trabajo se enfoca en los F-gases más empleados en refrigeración domestica que son R-32 (difluorometano), R-125 (pentafluoroetano) y R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) (Cardoso et al., 2017; Mota-Babiloni et al., 2017). Estos tres F-gases estudiados en este trabajo se usan en su forma pura (por ejemplo, el R-134a) o en mezclas, como por ejemplo el R-410a (50% R-32 y 50% R-125) y R-407c (23% R-32, 25% R-125 y 52% R134a). Si recuperamos estos F-gases de 3ª generación de los equipos en su final del ciclo de vida se pueden usar en las nuevas mezclas de gases refrigerantes de 4ª generación, que tienen un PCG mucho más bajo en comparación a los HFC y nulo PAO. Las técnicas más estudiadas en la literatura para la separación de estos F-gases han sido la sorción con líquidos iónicos (Dong et al., 2011; Shiflett et al., 2006; Shiflett & Yokozeki, 2008; Sosa et al., 2019),

carbones activados (Akkimaradi et al., 2001; Ghazy et al., 2016; Saha et al., 2012; Sosa et al., 2020), estructuras metal-orgánicas (MOF) (Motkuri et al., 2014; D. K. J. A. Wanigarathna, Gao, et al., 2018; Zheng et al., 2017), zeolitas (D. J. A. Wanigarathna et al., 2016; D. K. J. A. Wanigarathna, Liu, et al., 2018); la crio-condensación y la separación con membranas (Bélafi-Bakó et al., 2014).

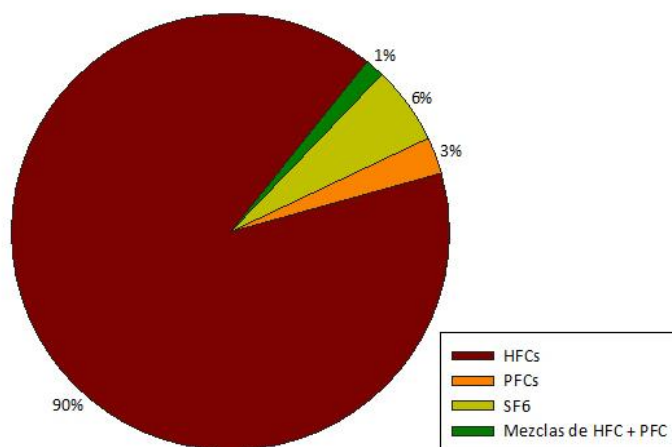


Figura 1.3. Proporciones de emisiones de gases fluorados en la UE, 2017.

1.3. Líquidos iónicos fluorados

Los líquidos iónicos (LIs) son sales líquidas en un rango de temperaturas mucho más amplio que las sales convencionales, normalmente se considera como referencia, la temperatura de cien grados centígrados. Estos compuestos se consideran como una opción más medioambientalmente más viable que los solventes orgánicos volátiles (Bélafi-Bakó et al., 2014; Regel-Rosocka & Materna, 2014). Las propiedades físicas que poseen los LIs logran hacer que se diferencien claramente de los demás compuestos. Entre las propiedades más importantes cabe destacar: su casi nula volatilidad, su nula inflamabilidad, un bajo punto de fusión, una alta conductividad iónica, una elevada estabilidad térmica y electroquímica, y una notable capacidad de reciclaje (A. Pereiro, Araújo, et al., 2013). Todas estas propiedades permiten que los líquidos iónicos entren dentro del grupo de solventes verdes. Además, los LIs pueden considerarse compuestos muy versátiles ya que

si se elige una adecuada combinación de cationes y aniones estos compuestos pueden poseer un conjunto propiedades físicas deseadas para cada aplicación específica. Por esta importante propiedad, los LIs también reciben el nombre de “solventes de diseño” (Vekariya, 2017; Yoo et al., 2017).

El primer LI es el nitrato de etil-amonio ($[\text{EtNH}_3] [\text{NO}_3]$) con punto de fusión de $12,5\text{ }^\circ\text{C}$ y fue sintetizado por Paul Walden en 1914 (WALDEN, 1914). La primera generación con la que se empezaron a dar a conocer los LIs, eran a base de cationes como dialquilimidazolio y derivados de alquilpiridinio, y aniones como cloroaluminato y otros haluros metálicos. por los componentes de esta generación de LIs, eran muy reactivos con el aire y reaccionaban fuertemente con la humedad (agua). Solo un número limitado de laboratorios tenían las capacidades especiales para manejarlos y podían usar estos solventes de manera efectiva (Domínguez de María & Maugeri, 2011). Después de eso, y ya teniendo el conociendo las propiedades fisicoquímicas favorables de los LIs (tales como baja inflamabilidad, presión de vapor insignificante, conductividad iónica relativamente alta y alta estabilidad electroquímica), la fama y las investigaciones de los LIs aumentaron significativamente en la década de los noventa. Mas tarde surgieron la segunda generación de LIs, con aniones débilmente coordinantes como BF_4 y PF_6 , que eran más estables al aire y al agua (Domínguez de María & Maugeri, 2011; Wilkes, 2002).

La tercera generación de LI se constituyó en aniones más hidrofóbicos y estables como $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ (aniones fluorados), azúcares, aminoácidos u ácidos orgánicos, alquilsulfatos o alquilfosfatos y cationes como la colina. Los cationes y/o aniones utilizados actualmente son biodegradables, de fácil disponibilidad y que presentan toxicidades más bajas (A. Pereiro, Araújo, et al., 2013; Wilkes, 2002).

En la **Tabla 1.1**, se ilustran las ventajas y desventajas que se pueden tener al usar los LI, y a pesar de tener propiedades que permiten tener excelentes resultados, también tienen propiedades

que hacen que sean difícil de usarlos. Además, algunos de estos compuestos son más costosos debido a complejos procesos de síntesis y purificación, pueden presentar un alto punto de fusión, toxicidad, baja biodegradabilidad y alta viscosidad que impiden que se utilicen masivamente.

Tabla 1.1. *Ventajas y desventajas de los líquidos iónicos.*

Compuestos	Ventajas	Desventajas
Líquidos iónicos	✓ Alta estabilidad química y térmica	✗ Alta viscosidad
	✓ Baja volatilidad	✗ Alto coste
	✓ Amplio rango de temperaturas en estado líquido	✗ Poca biodegradabilidad
	✓ Buena solubilidad en gases	✗ Complejos procesos de síntesis y purificación
	✓ Propiedades ajustables	

Fuente: autoría propia.

En las últimas décadas, el uso de los LIs ha aumentado drásticamente en un vasto rango de campos de la ciencia, uno de ellos es la solubilización de gases (Anderson et al., 2006; Carvalho & Coutinho, 2011; Lei et al., 2014; Muldoon et al., 2007; Ohlin et al., 2004). En este campo, se han investigado líquidos iónicos fluorados (LIFs) para la solubilización de F-gases, con resultados promisorios (A. Pereiro, Araújo, et al., 2013; Sosa et al., 2019). Se denominan LIFs a aquellos LIs que contienen cadenas de alquilo fluoradas con al menos cuatro átomos de carbono en el catión, anión o en ambos. Estos nuevos LIFs presentan un interesante efecto de nanoestructuración, lo que permite la aparición de un tercer dominio nanosegregado (fluorado) (A. Pereiro et al., 2018). Por lo tanto, los LIFs pueden formar tres dominios nanosegregados (polar, no polar y fluorado), con comportamientos completamente diferentes y una capacidad única para solubilizar e interactuar con los tres dominios diferentes al mismo tiempo (Ferreira et al., 2017).

Los LIFs permiten combinar propiedades únicas de dos familias no convencionales: i) compuestos altamente fluorados que ofrecen propiedades y herramientas únicas para formar parte

de sistemas supramolecular estables, autoensamblados y que se pueden considerar inertes biológicamente y químicamente; ii) y líquidos iónicos que son considerados solventes potencialmente más verdes con presión de vapor extremadamente baja y solvatación sintonizable (A. Pereiro, Araújo, et al., 2013). Además, las cadenas cortas alquilo perfluoradas de los LIFs no son tóxicas en diferentes células humanas y diferentes microorganismos (Nicole S.M. Vieira, Bastos, et al., 2019; Nicole S.M. Vieira, Stolte, et al., 2019) y son completamente solubles en agua (A. B. Pereiro et al., 2015). Esta amplia gama de propiedades hace que los LIFs sean atractivos para los procesos de separación de gases donde posibles variaciones en el tamaño del dominio fluorado y de los diferentes tipos de las interacciones (van der Waals, coulomb y puentes de hidrógeno) pueden permitir que sean usados como un solvente “3 en 1” para la separación de F-gases.

1.4. Solventes eutécticos profundos (SEPs)

En la última década ha surgido una excelente alternativa a los LIs, los SEPs, que tiene como objetivo superar los principales problemas que presentan algunos LIs. Los SEPs son solventes verdes que tienen propiedades físicas muy similares a los LIs con procesos de síntesis mucho más simples, sin procesos de purificación y se pueden considerar compuesto de bajo coste. Los SEPs son una mezcla de dos o más componentes, constituidos por aceptores de puentes de hidrógeno (APH) y por donantes de puentes de hidrógeno (APH), y que presentan un punto de fusión muchísimo más bajo que cualquiera de sus componentes individuales (Q. Zhang et al., 2012). Estas mezclas de dos o más compuestos presentan una autoasociación/interacción muy importante relacionada con la presencia de enlaces de hidrógeno, generando un medio puramente líquido que puede considerarse un nuevo solvente alternativo. El uso de SEPs tiene ventajas interesantes como que son fáciles de preparar, biodegradables, con baja volatilidad, amplio rango líquido, alta

biocompatibilidad y favorable en muchas tecnologías verdes posibles, incluida la captura de CO₂ (Yingying Zhang et al., 2015).

La **Figura 1.4** es un diagrama de fases de 2 componentes, donde se pueden apreciar los puntos de fusión de los compuestos puros y el punto eutéctico, que representa el rango más amplio de temperatura en estado líquido.

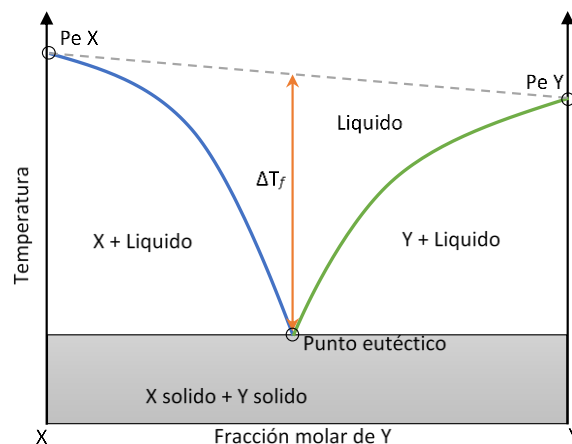


Figura 1.4. Representación de un punto eutéctico en un diagrama de fase de dos componentes.

El gran éxito de los SEPs ya se ha demostrado en un amplio número de campos como electroquímica (Brett, 2018; Nkuku & LeSuer, 2007), catálisis (Williamson et al., 2017), preparación de materiales (Tomé et al., 2018), nanotecnología (Abo-Hamad et al., 2015), química analítica (Makoś, Fernandes, et al., 2018; Makoś, Przyjazny, et al., 2018; Shishov et al., 2017), y procesos de separación (Mokhtar et al., 2014; Warrag et al., 2017). Además, existen también los SEPs terapéuticos que presentan un claro comportamiento no tóxico con respecto al ser humano (Silva et al., 2018).

Los SEPs se dieron a conocer por su similitud a los líquidos iónicos, porque sus propiedades son muy parecidas y ambos son considerados solventes verdes. Cabe resaltar que los SEPs

resuelven muchos problemas que se habían presentado con algunos líquidos iónicos, como su síntesis, elevado punto de fusión, economía y biodegradabilidad. Este hecho hace que los SEPs se vuelven mucho más atractivos como solventes alternativos (García et al., 2015).

Todas estas propiedades nos han impulsado a explorar el potencial de los SEPs (basados en los LIFs y ácidos orgánicos perfluorados con una cadena de 4 carbonos) con una temperatura de fusión muy baja y aplicabilidad en un amplio rango de temperaturas. Estos ácidos fueron seleccionados por que se consideran que son compuestos no bioacumulativos y no tóxicos (3M Specialty Materials, n.d.; Newsted et al., 2008; Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez, 2008). Los LIFs seleccionados en este trabajo están compuestos por diferentes cationes (colina, imidazolio y tetrabutilaminio), con aniones de diferente cadena perfluorada (4 carbonos o de cadena de 8 carbonos) y diferente naturaleza aniónica (grupo funcional sulfonato o carboxílico). Los SEPs preparados se utilizarán para la absorción de F-gases.

1.5. Objetivos

Los gases fluorados (F-gases) son una de las familias de gases de efecto invernadero que más contribuyen al calentamiento global, y esto ha permitido que sean atractivos para crear tecnologías para recuperarlos y reciclarlos.

El objetivo principal de este trabajo, fue evaluar disolventes eutécticos profundos preparados a partir de líquidos iónicos fluorados y ácidos perfluorados, que sean potenciales absorbentes de gases hidrofluorocarbonados (HFCs), como el difluorometano (R-32), el pentafluoroetano (R-125) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a). Este trabajo se estructuró por medio de objetivos específicos, como se muestra a continuación:

- Preparar y caracterizar solventes eutécticos profundos.
- Elaborar un barrido de solubilidades de R-134a a la temperatura de 303.15 K con el objetivo de seleccionar los SEPs más interesantes para la separación de F-gases.
- Obtener equilibrios vapor-liquido isotérmicos por medio de un equipo volumétrico a las temperaturas de 303.15K, 313.15K y 323.15K.
- Correlacionar los resultados obtenidos mediante los modelos termodinámicos NRTL y Wilson.
- Determinar constantes de Henry y selectividades ideales.
- Concluir cuál de los SEPs evaluados obtuvo mejor rendimiento.

Capítulo II

Reactivos Empleados,

Preparación y

Caracterización de Solventes

Eutécticos Profundos

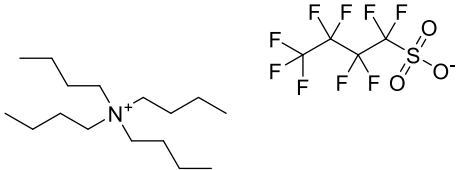
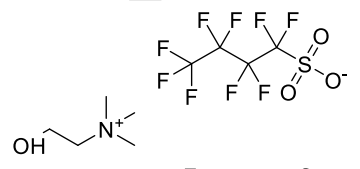
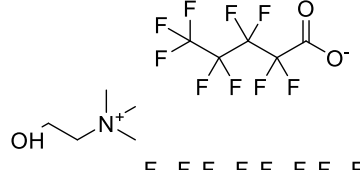
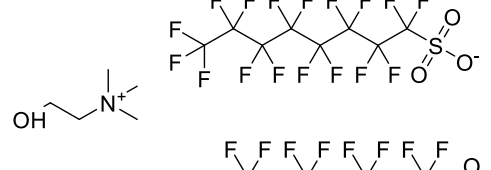
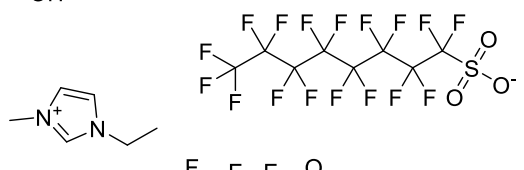
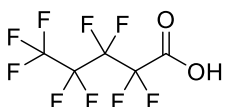
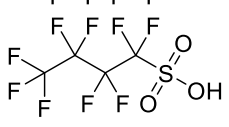
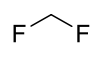
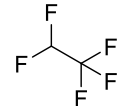
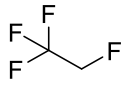
2.1. Reactivos empleados

En este capítulo se describirá los reactivos empleados en la parte experimental y directamente relacionados en la absorción de F-gases en estudio. De esta manera en el momento de desarrollar la investigación experimental se debe minimizar el error, y el primer paso para esta minimización es la verificación de la pureza de los reactivos, las cuales están representadas en la **Tabla 2.1** junto con su estructura química y empresas de su fabricación.

El perfluoropentanoato de (2-hidroxietil)trimetilamonio y el perfluorooctanosulfonato de (2-hidroxietil)trimetilamonio fueron previamente sintetizados en nuestro laboratorio (Laboratorio Asociado para la Química Verde (LAQV), Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad Nova de Lisboa) a través de un método de resina de intercambio iónico (Fukumoto et al., 2005), tal y como se explican en las publicaciones anteriores del grupo de investigación (N. S.M. Vieira et al., 2015; Nicole S.M. Vieira, Stolte, et al., 2019). Se usaron técnicas de RMN (^1H y ^{19}F) y análisis elemental para evaluar la pureza de los LIFs sintetizados.

Los LIFs antes de ser usados se llevaron a la línea de alto vacío (4 Pa) y se agitaron vigorosamente a 323,15 K durante al menos 48 horas. Se comprobó un contenido de agua inferior a 100 ppm mediante la técnica de titulación volumétrica de Karl-Fischer (análisis de iones Metrohm, 831 KF Coulometer) para todos los LIFs.

Tabla 2.1. Estructuras químicas y pureza de los líquidos iónicos fluorados, ácidos perfluorados y F-gases aquí utilizados, 2020.

Nomenclatura	Estructura química	Pureza % masico [Proveedor]
Perfluorobutanosulfonato de tetrabutilamonio [N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]		97% [IoLiTec GmbH]
Perfluorobutanosulfonato de (2-hidroxietil)trimetilamonio [N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃]		97% [IoLiTec GmbH]
Perfluoropentanoato de (2-hidroxietil) trimetilamonio [N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ CO ₂]		98% [LAQV]
Perfluorooctanosulfonato de (2-hidroxietil)trimetilamonio [N _{1112(OH)}][C ₈ F ₁₇ SO ₃]		98% [LAQV]
Perfluorooctanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio [C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]		98% [IoLiTec GmbH]
Ácido n-perfluoropentanoico C ₄ F ₉ CO ₂ H		≥ 97% [Fluorochem (Hadfield, UK)]
Ácido nonafluoro-1-butanossulfónico C ₄ F ₉ SO ₃ H		≥ 98% [TCI (Tokyo, Japon)]
Difluorometano R-32		≥ 99.8% [Polo Zero]
Pentafluoroetano R-125		≥ 99.8% [Polo Zero]
1,1,1,2-Tetrafluoroetano R-134a		≥ 99.8% [Polo Zero]

2.2. Preparación de los solventes eutécticos profundos

Los SEPs se prepararon mezclando ácido n-perfluoropentanoico con $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]$, $[N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$, $[N_{1112(OH)}][C_8F_{17}SO_3]$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]$ o mezclando ácido nonafluoro-1-butanossulfónico con $[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]$ en una relación molar 1:1 (ver **Figura 2.1**). En el caso de las mezclas $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$, también se prepararon relaciones de 1:2 y 2:1 ver **Figura 2.1**.

	$C_4F_9CO_2H$	$C_4F_9SO_3H$	
$[N_{4444}][C_4F_9SO_3]$	●		(1:1); (1:2); (2:1)
$[N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$	●		(1:1)
$[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]$		●	(1:1)
$[N_{1112(OH)}][C_8F_{17}SO_3]$	●		(1:1)
$[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]$	●		(1:1); (1:2); (2:1)

Figura 2. 1. Matriz que representa las combinaciones de LIFs y ácidos utilizados para la preparación de los SEPs aquí estudiados.

En la preparación de los SEPs fue necesario utilizar una balanza analítica de alta precisión (Sartorius, Alemania) con una resolución de 0.01 mg (**Figura 2.2**) para pesar la cantidad de ácido y LIFs necesarios para las relaciones en estudio, posteriormente se mezclaron en frascos de vidrio y se sellaron bajo atmósfera de nitrógeno. En la **Figura 2.3** se pueden observar el estado de los LIFs, ácidos perfluorados y SEPs preparados en este trabajo.



Figura 2. 2. Balanza analítica de alta precisión (Sartorius, Alemania).



Figura 2. 3. Recipientes de vidrio con LIFs, ácidos perfluorado y SEPs preparados en el laboratorio.

Luego que se sellaron los frascos de vidrio con los SEPs, se realizaron tres ciclos, que comprenden un calentamiento y un enfriamiento; el calentamiento se lleva a cabo en una placa de calentamiento bajo agitación (Hei-Tec, Heidolph) (**Figura 2.4a**) a 373,15 K y se dejó en esta temperatura por 30 minutos; el enfriamiento se ejecutó en un baño frío en seco (Echotherm, Torrey Pines Scientific) (**Figura 2.4b**) con una temperatura de 373,15 K y se mantuvo en esta, por 30 minutos; luego de esto se repite el ciclo, todo a presión atmosférica.

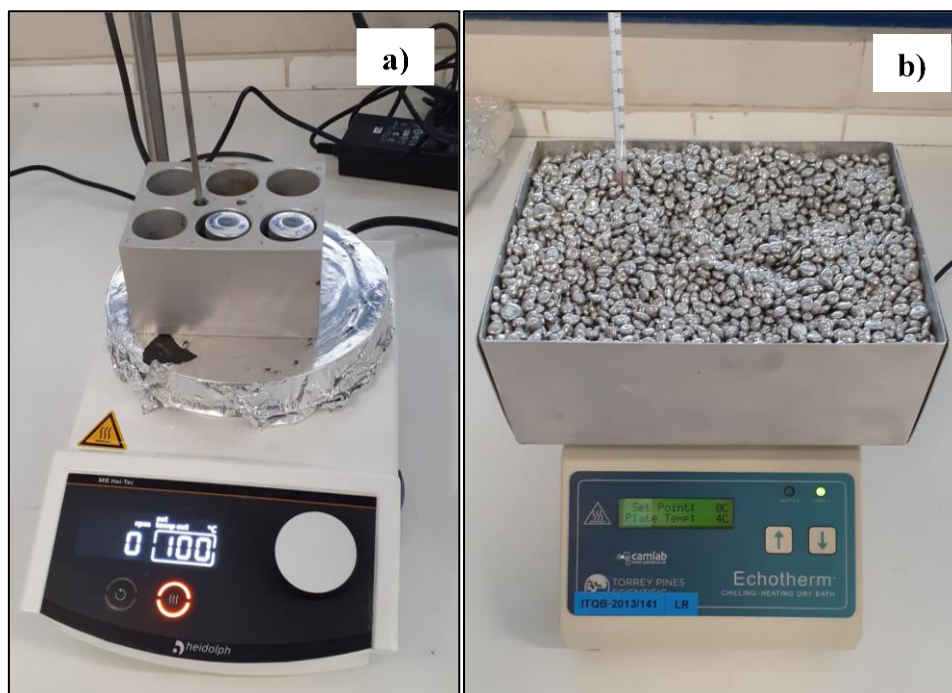


Figura 2. 4. Equipo de calentamiento y enfriamiento respectivamente: a) placa de calentamiento con agitación (Hei-Tec, Heidolph) y b) baño frío en seco (Echotherm, Torrey Pines Scientific).

2.3. Caracterización de los solventes eutécticos profundos

2.3.1. Determinación visual de las transiciones sólido-líquido

Como primer paso para la caracterización de los SEPs preparados en este trabajo, se llevó a cabo un método visual dinámico para determinar las transiciones sólido-líquido de las mezclas, es decir, las temperaturas a las que aparece una fase líquida, y el último cristal desaparece, con un incremento constante de temperatura. Este método se llevó a cabo a presión atmosférica, en un baño de etanol representado en la **Figura 2.5** con un termostato modelo E 200 marca LAUDA conectado con una fuente fría.

Este método ejecuto llevando los SEPs a una temperatura de 233,15 K, si estos se mantenían en fase líquida, se consideraban SEPs; en caso de que pasaran a estado sólido, se ponían a temperatura ambiente y luego de llegar a esta temperatura, se colocaban a una temperatura 5 K mayor a la de 233,15 K, este ciclo se repetía hasta que no se visualizaran cristales en el SEP.

Por evaluación visual, se validó que las mezclas de relación molar 1:1 $[\text{N}_{4444}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]:\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$, $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]:\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$, $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]:\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$ y $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2]:\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$ tienen un punto de fusión inferior a 233,15 K y, por lo tanto, se consideraron SEPs. En el caso de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]:\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$ (1:1), se observaron cristales a 248,15 K y la mezcla era totalmente líquida a 253,15 K, cuando se aplicó un incremento gradual de temperatura. Esta temperatura es mucho más baja que el punto de fusión de LIFs puro que es 368 K, por lo que también se consideró SEP.



Figura 2. 5. Baño de etanol usado para la determinación visual de las transiciones líquido-sólido.

2.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Cada SEP utilizado en este trabajo para ser caracterizado se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno, con el fin de que no adsorbiera humedad. Como segundo paso en la caracterización de los SEPs, se determinaron las diferentes transiciones de fase de una forma mucho más precisa utilizando un análisis de calorimetría diferencial de barrido en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments, modelo Q200 (**Figura 2.5**).



Figura 2. 6. Calorímetro diferencial de barrido (DSC) de TA Instruments, modelo Q200.

En estos análisis se utilizaron aproximadamente una muestra 5-10 mg de cada SEP en una capsula de muestra de aluminio sellada. La celda DSC se purgó con N_2 seco a una velocidad de flujo de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Las muestras se enfriaron desde temperatura ambiente hasta 183,15 K y se mantuvieron a esta temperatura constante durante 30 minutos, y luego se volvieron a calentar a 293,15 K. El primer ciclo de enfriamiento-calentamiento se realizó a una velocidad de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y los ciclos posteriores fueron realizado a diferentes velocidades, $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ y $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Se seleccionó la velocidad óptima para cada SEP para lograr la mejor caracterización de las diversas transiciones de fase sólido-fluido y puntos de fusión. La incertidumbre estándar se estimó en $\pm 1 \text{ K}$. Se usó el software Universal Analysis 2000 v. 4.5A (TA instruments) para integrar los picos obtenidos en el DSC y determinar las diferentes temperaturas de cada una de las transiciones de fase (temperatura de fusión, T_m , temperatura de una transición sólido-sólido, $T_{\text{sol-sol}}$, y la temperatura vítrea, T_g). Estas temperaturas son mostradas en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2. 1. *Transiciones de fase sólida-sólida (T_{s-s}), transiciones de vidrio (T_g) y temperatura de fusión (T_m) de cada LIFs y SEPs estudiados en este documento.*

	T_{s-s} (K)	T_m (K)	T_g (K)
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃] ^a	-	327	234
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃] ^b	-	436	-
	274		
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ CO ₂]	290	*	-
	222		
[N _{1112(OH)}][C ₈ F ₁₇ SO ₃]	364	*	-
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃] ^c	-	368	-
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	-	-	212
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (2:1)	-	-	222
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:2)	-	-	191
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	-	-	194
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ CO ₂]: C ₄ F ₉ SO ₃ H (1:1)	-	273	198
[N _{1112(OH)}][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	-	-	186
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	-	269	189
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (2:1)	-	-	193
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:2)	-	-	-

Nota. *Estos LIFs comienzan el proceso de descomposición antes de fundirse.

^a(A. Pereiro, et al., 2013)

^b(N. S.M. Vieira et al., 2016)

^c(N. S.M. Vieira et al., 2015)

En la **Tabla 2.2** se presentan las transiciones sólido-sólido (T_{s-s}), las transiciones de vidrio (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) de los LIFs y SEPs estudiados en este trabajo de investigación. La T_m de los ácidos perfluorados no se determinó debido a que no son compatibles con la técnica

empleada. De los 5 LIFs seleccionados en este trabajo, 3 de ellos han sido caracterizados térmicamente antes (A. Pereiro, et al., 2013; N. S.M. Vieira et al., 2015, 2016), con la T_m más baja de 327.15 K para $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]$ (A. Pereiro, et al., 2013). La caracterización térmica de $[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]$ y $[N_{1112(OH)}][C_8F_{17}SO_3]$ puros se realizó en este trabajo, los cuales no presentan T_m ya que el proceso de descomposición comenzó antes del punto de fusión (temperaturas superiores a 373,15 K). Estos dos LIFs presentan dos transiciones sólido-sólido, por encima de 290K en el caso de $[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]$ y por encima de 364 K en el caso de $[N_{1112(OH)}][C_8F_{17}SO_3]$.

Todos los SEPs preparados se caracterizaron térmicamente y solo para $[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]:C_4F_9SO_3H$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1) fue posible determinar los puntos de fusión ($T_m = 273K$ y $T_m = 268K$, respectivamente) en el rango de temperaturas estudiadas por DSC (**Figuras 2.7-2.8**, respetivamente). En estos dos casos, las cristalizaciones en frío se visualizaron en las curvas de calentamiento DSC, a 239 K para $[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]:C_4F_9SO_3H$ (1:1) y a 238 K para $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1) (**Figuras 2.7-2.8**, respetivamente). Sin embargo, estas dos mezclas se consideraron para el propósito de este trabajo ya que son líquidas a temperatura ambiente y en el rango de temperaturas probadas para la solubilización de F-gases. Todos los SEP muestran solo una transición vítrea, las figuras de los SEPs que no se representan en el capítulo se pueden ver en el anexo A **Figuras A.1-A.7** y un líquido iónico ($[N_{1112(OH)}][C_8F_{17}SO_3]$) en la **Figura A.8**.

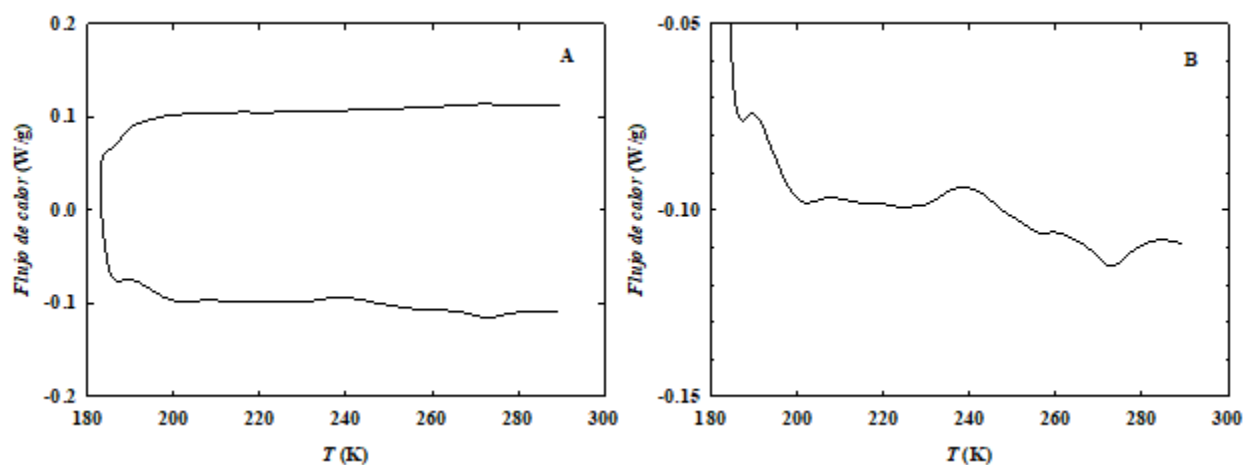


Figura 2. 7. Curvas de DSC a 5 K/min de [N1112(OH)][C4F9CO2]:C4F9SO3H (1:1); donde A) es la figura normal y B) es una ampliación de la curva de calentamiento.

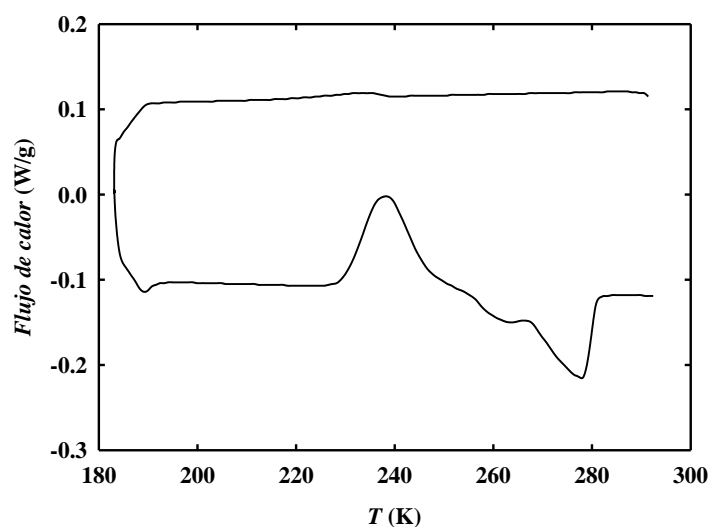


Figura 2. 8. Curvas de DSC a 5 K/min de [C2C1Im][C8F17SO3]:C4F9CO2H (1:1).

2.3.3. Densidad

Las densidades de los SEPs se determinaron en un viscosímetro-densímetro rotatorio rotativo SVM 3000 Anton Paar automatizado (**Figura 2.9**), a presión atmosférica y en el rango de temperatura de 293.15 a 323.15 K. La incertidumbre de temperatura del equipo es 0.02 K. Para cada muestra, se duplicaron la toma de datos, con incertidumbres estimadas en la densidad de $0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Figura 2. 9. Viscosímetro-densímetro SMV 3000 Anton Par.

Las densidades de todos los SEPs estudiados se determinaron en el rango de temperaturas de 293.15 K - 323.15 K (**Tabla A.1** en el Anexo A) en intervalos de 10 K. Para las mezclas de relación molar (1:1) las densidades más altas se obtuvieron para los sistemas con LIFs basados en $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]^-$, probablemente relacionados con un mayor número de átomos de flúor. $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3]:\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$ (2:1) y (1:2) tienen mayor densidad que la mezcla respectiva (1:1), probablemente debido a un incremento de las interacciones en estas dos relaciones molares, lo que también puede explicar su T_m mucho menor en relación con la mezcla (1:1). En el caso de $[\text{N}_{4444}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]:\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{H}$, se visualiza un incremento en la densidad cuando aumenta la proporción de ácido perfluorado, mientras que se observa una disminución de densidad cuando aumenta la proporción de LIFs.

Para todos los SEPs estudiados, la densidad disminuye linealmente con el aumento de la temperatura. En la **Figura 2.10** se puede apreciar todos los datos experimentales de las densidades de estos SEPs. Estos datos experimentales fueron también ajustados por el método de optimización de mínimos cuadrados, usando la ecuación 2.2:

$$\ln \rho = A_0 + A_1 T \quad 2.1$$

La desviación estándar de los ajustes de la densidad se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$D.S. = \left(\frac{\sum_i^{n_{DAT}} (val_{exp} - val_{adjust})^2}{n_{DAT}} \right)^{1/2} \quad 2.2$$

Los valores de las constantes y desviaciones estándar se encuentran en la **Tabla 2.3**.

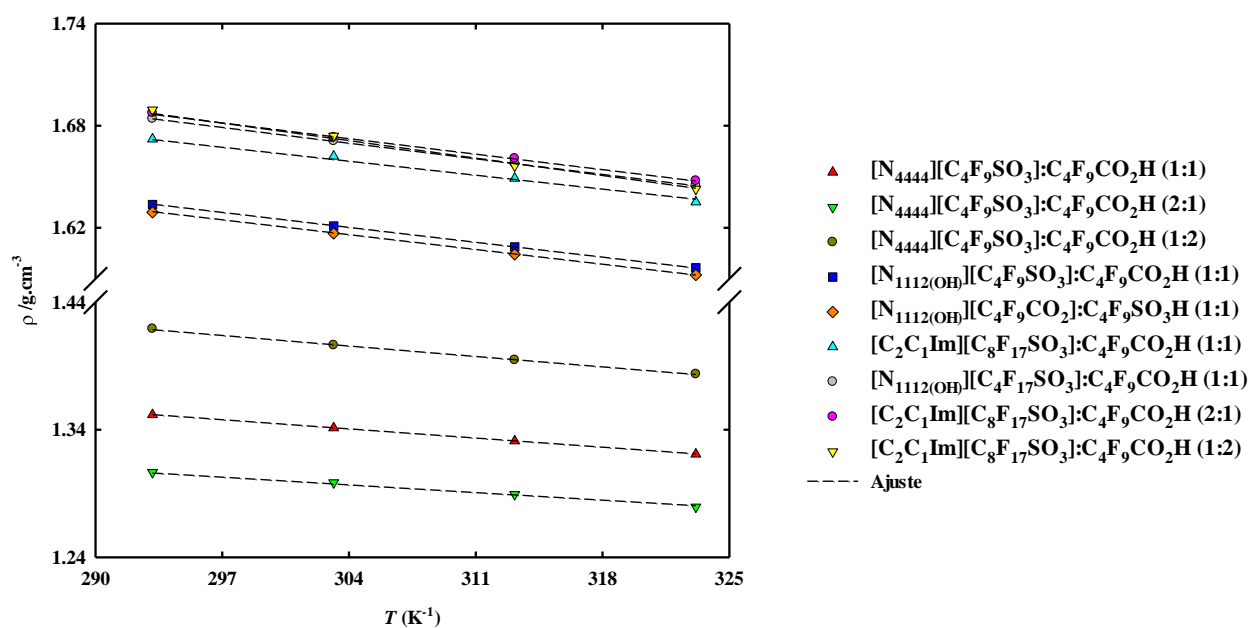


Figura 2.10. Densidades de los SEPs estudiados en este trabajo, junto con los correspondientes ajustes de los datos experimentales.

Tabla 2.3. *Parámetros y desviación estándar de los ajustes de densidades de los SEPs estudiados en este trabajo.*

SEP	Parámetros		
	A ₀	A ₁	D.S.
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	0,5269	-0,0008	0,0001
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (2:1)	0,4607	-0,0007	0,0006
[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:2)	0,5949	-0,0008	0,0003
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	0,7178	-0,0008	0,0001
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ CO ₂]:C ₄ F ₉ SO ₃ H (1:1)	0,7142	-0,0008	0,0001
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	0,7212	-0,0007	0,0008
[N _{1112(OH)}][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	0,7522	-0,0008	0,0001
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (2:1)	0,7523	-0,0008	0,0003
[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:2)	0,7816	-0,0009	0,0010

Capítulo III

Absorción de gases

fluorados

3.1. Aspectos generales en el equilibrio líquido-vapor (ELV)

El equilibrio líquido-vapor (ELV) es uno de los más importantes en ingeniería química y la práctica industrial, pues de este se fundamentan operaciones unitarias muy importantes para la sociedad, como lo es la destilación y absorción (Abedin et al., 2017; Lepre et al., 2019; Lewis & Whitman, 1924; Shiflett et al., 2006; Sosa et al., 2019).

Se considera un sistema en equilibrio, cuando en su fase gaseosa no cambian las presiones parciales de los componentes presentes, o en la fase líquida no cambia la concentración y la temperatura de los componentes en la mezcla, con el paso del tiempo. Estos datos no se pueden determinar de forma teórica, por lo que es necesario obtener datos experimentales para ajustarlos con modelos termodinámicos que se minimicen por medio de los coeficientes de actividad, y de esta forma poder darles uso aplicativo a las operaciones unitarias (Gow, 1993; Reid et al., 1988; Silverman & Tasslos, 1984).

Para cada componente i en la mezcla, la condición de equilibrio termodinámico está dada por:

$$f_i^V = f_i^L, \quad 3.1$$

donde f_i^V es la fugacidad en la fase vapor del componente i y f_i^L es la fugacidad en la fase líquida del componente i .

Considerando la existencia de un equilibrio termodinámico entre un F-gas puro, i , en la fase de vapor y en la fase absorbente, la fugacidad de la fase de vapor del F-gas, f_i , se correlaciona con la fracción molar del F-gas absorbido, x_i , por:

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0, \quad 3.2$$

donde f_i^0 es la fugacidad de referencia de la fase líquida, que a las presiones probadas se aproxima a su presión de vapor a la temperatura correspondiente, P_i , y γ_i es el coeficiente de actividad del F-gas (i) en la fase absorbente (j) (Reid et al., 1988).

3.1.1. Coeficientes de actividad

Este parámetro es de mucha importancia en los equilibrios termodinámicos que tengan una fase líquida, pues es requerido para el diseño de equipos de separación, porque permiten una mejor descripción de los datos de equilibrio en las operaciones unitarias.

El coeficiente de actividad es un factor termodinámico que influye en la solubilidad de un soluto en un solvente y proporciona una medida de la no idealidad de la solución de una fase. (Farajnezhad et al., 2016) El coeficiente de actividad se puede relacionar con, el efecto de la presión con el volumen molar parcial y el efecto de la temperatura con la entalpia molar parcial (Chen & Song, 2004; Randall & Failey, 1927; Reid et al., 1988).

En este trabajo, la optimización de los coeficientes de actividad se realizó con el simulador Aspen Plus V.11® (AlMalah, 2016; Chaves et al., 2015; Sandler, 2015; Schefflan, 2011), por medio de los modelos de Wilson (Farajnezhad et al., 2016; Gow, 1993; Shiflett & Yokozeki, 2006b; Silverman & Tasslos, 1984) y NRTL (Liu et al., 2018; Shiflett et al., 2006; Sosa et al., 2019; Yao Zhang et al., 2018).

3.1.2. Modelo de Wilson

Este es uno de los modelos de coeficientes de actividad más usados para el ajuste de ELV (Farajnezhad et al., 2016; Shiflett & Yokozeki, 2006). Las ecuaciones usadas para la optimización de los coeficientes de actividad por medio de este modelo son (Farajnezhad et al., 2016; Silverman & Tasslos, 1984):

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(\sum_i A_{ij}x_j) - \sum_j \frac{A_{ji}x_j}{\sum_k A_{jk}x_k}, \quad 3.3$$

donde:

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T + \frac{e_{ij}}{T^2}, \quad 3.4$$

En este trabajo se optimizó el parámetro, A_{ij} , para minimizar la desviación estándar de la raíz media (RMSD) entre los valores de presión calculados y experimentales.

3.1.3. Modelo de NRTL

Los datos experimentales de solubilización de un F-gas, i , en una fase absorbente, j , se correlacionaron con éxito mediante el modelo NRTL (dos líquidos no aleatorios) (Hu et al., 1983; Reid et al., 1988).

Las ecuaciones usadas para la optimización de los coeficientes de actividad por medio de este modelo son:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right], \quad 3.5$$

$$\ln \gamma_j = x_i^2 \left[\tau_{ij} \left(\frac{G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right)^2 + \frac{\tau_{ji} G_{ji}}{(x_i + x_j G_{ji})^2} \right], \quad 3.6$$

donde:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T, \quad \tau_{ii} = 0, \quad 3.7$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - T_0), \quad 3.8$$

$$G_{ij} = e^{-\alpha_{ij} \tau_{ij}}, \quad 3.9$$

En este trabajo se optimizó el parámetro de no aleatoriedad, α , y se utilizaron τ_{ij} y τ_{ji} (los parámetros de interacción adimensional) para minimizar la desviación estándar de la raíz media (RMSD) entre los valores de presión calculados y experimentales. Se ha demostrado que este

modelo termodinámico correlaciona adecuadamente los sistemas que contienen LI o SEP (Haider et al., 2018; Kamgar et al., 2017; Rocha & Shiflett, 2019; Shiflett et al., 2006; Shiflett & Yokozeki, 2006a; Sosa et al., 2019; Zoubeik et al., 2016).

3.2. Metodología experimental

3.2.1. Equipo volumétrico

Los experimentos de absorción se realizaron a través de un método de saturación isocórica basado en el contacto de una cantidad conocida de gas con una cantidad precisa de SEP desgasificada, en una celda de equilibrio cerrada, a temperatura constante. El aparato constaba de dos subsistemas diferentes, bien calibrados y conectados por una válvula de aguja. El primer subsistema comprende un cilindro de acero inoxidable (depósito de gas) y el segundo subsistema una celda visual de acero inoxidable (celda de equilibrio) con un agitador magnético para acelerar el equilibrio. La presión en el subsistema 1 se midió a través de un manómetro LEX 1 (KELLER AG, Winterthur, Suiza) con una precisión de 0.05% de escala completa (FS) en un rango de 0.01-2 MPa. La presión en el subsistema 2 se midió a través de un manómetro LEO 2 (KELLER AG, Winterthur, Suiza) con una precisión de 0.1% FS en un rango de 0.01-1 MPa. Las condiciones isotérmicas de ambos subsistemas se aseguraron utilizando un criotermostato de circulación CORIO CD (± 0.03 K) de Julabo GmbH (Alemania). La temperatura se midió usando una sonda Pt100 (con una incertidumbre de ± 0.02 K) acoplada a un multímetro digital Yokogawa 7561 (precisión de Ohm de $\pm 0.009\%$ de la lectura). La **Figura 3.1** muestra la configuración experimental ensamblada para estas mediciones.

En cada sistema, se pesó una cierta cantidad de muestra (0,5-0,8 g) en una balanza analítica (Sartorius, Alemania, con una resolución de 0,01 mg), que se introdujo en la celda de equilibrio y se evacuó todo el sistema con agitación durante 2 horas por medio de una bomba de vacío

(Edwards, modelo RV5). El gas puro se alimentó al cilindro de gas (subsistema 1) a una presión determinada (P_1). El experimento comienza abriendo la válvula de aguja para introducir el gas en la celda de equilibrio (subsistema 2). Esto conduce a una caída de presión, y posteriormente de la densidad de gas, en el subsistema 1 de $P_{1,i}$ ($\rho_{1,i}$) a $P_{1,f}$ ($\rho_{1,f}$) en condiciones isotérmicas (T_1). Por otro lado, la presión en la celda de equilibrio (subsistema 2) primero aumenta y luego comienza a disminuir debido a la absorción de gas en la muestra líquida. El subsistema 2 se deja equilibrar durante aproximadamente 1 hora mientras se agita, hasta que la presión permanezca estable (P_2) durante al menos 30 minutos, lo que significa que se alcanza el equilibrio.

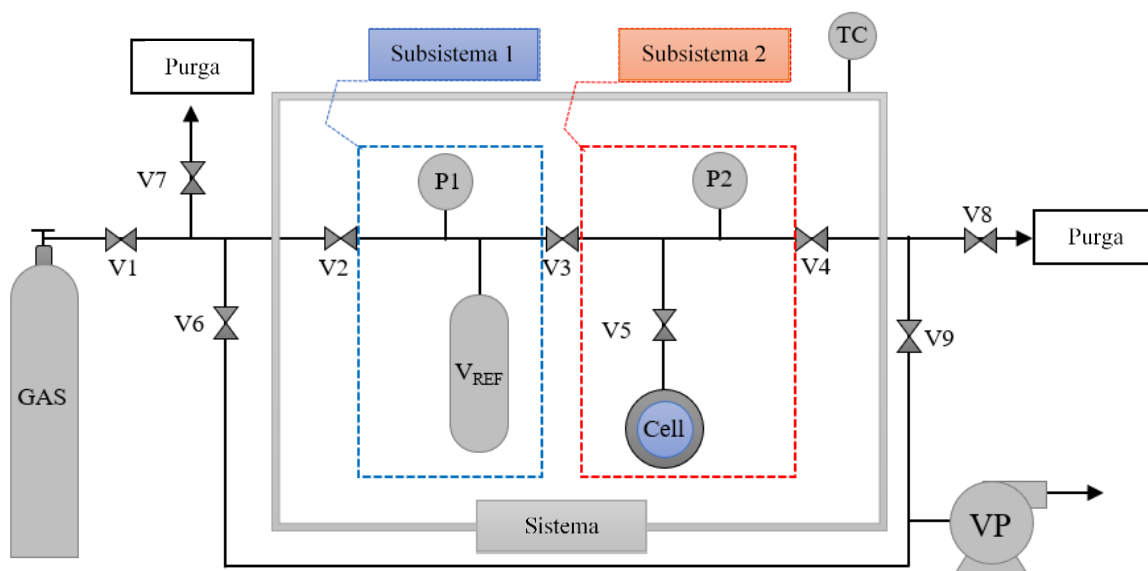


Figura 3. 1. Diagrama esquemático de la configuración experimental utilizada en este trabajo. TC: controlador de temperatura, V_{REF} : cilindro de gas del subsistema 1, P1: manómetro del subsistema 1, P2: manómetro del subsistema 2, Cell: celda de absorción y VP: bomba de vacío.

3.2.2. Absorción de gases fluorados

La cuantificación de la absorción de gas en la fase absorbente se realizó en base al modelo de superficie de Gibbs (Ribeiro et al., 2015; S. Sircar, 1999; Shivaji Sircar, 1985; Sosa et al., 2019).

Por lo tanto, la masa de gas absorbida en la fase absorbente (m_{abs}) se calculó como:

$$m_{abs} = V_1 (\rho_{1,i} - \rho_{1,f}) - (V_{gas}) \rho_{gas}, \quad 3.10$$

donde: V_1 es el volumen del subsistema 1 en el que se carga el gas; $\rho_{1,i}$ y $\rho_{1,f}$ son las densidades de gas en el subsistema 1 antes y después de la expansión de gas en el subsistema 2, respectivamente; ρ_{gas} es la densidad de gas en el subsistema 2, cuando se alcanza el equilibrio en P_2 ; y V_{gas} es el volumen de gas en el subsistema 2, calculado como:

$$V_{\text{gas}} = V_2 - V_{\text{liq}}, \quad 3.11$$

donde V_2 es el volumen del subsistema 2 y V_{liq} es el volumen del absorbente ubicado en la celda de absorción.

Las densidades de gas se obtuvieron de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) (NIST, 2020). La cantidad de gas absorbido en exceso por unidad de masa de absorbente se calculó como:

$$n_{\text{ex}} = \frac{m_{\text{abs}}}{m_{\text{liq}}}, \quad 3.12$$

donde m_{liq} es la masa de absorbente. Como consecuencia de la absorción de gas, el volumen de la fase absorbente cambia de la siguiente forma:

$$y = \frac{n^{\text{ex}}}{1 - v_g^{\text{l}}(T)\rho_g + n^{\text{ex}}}, \quad 3.13$$

donde $v_g^{\text{l}}(T)$ es el volumen específico del gas licuado a la temperatura T y n^{ex} es el valor de la cantidad en exceso de gas absorbido por unidad de masa del absorbente, determinado usando la **ecuación 3.12**. La cantidad total de gas absorbido por unidad de masa del absorbente (n) se determina de la siguiente manera:

$$n = n^{\text{ex}} + v_g^{\text{l}}(T)\rho_{\text{gas}} \frac{y}{1-y}, \quad 3.14$$

Luego, la **ecuación 3.13** se puede reescribir en términos de fracción molar (x) de la siguiente forma:

$$x = \frac{n/M_g}{1/M_{\text{IL}} + n/M_g}, \quad 3.15$$

donde M_{IL} y M_g son los pesos moleculares del absorbente y del gas, respectivamente.

3.3. Validación de metodología

Este procedimiento experimental fue validado utilizando el LIF puro $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ para la absorción de R-134a y los resultados se compararon con la literatura ver **Figura 3.2** (Lepre et al., 2019; Sosa et al., 2019).

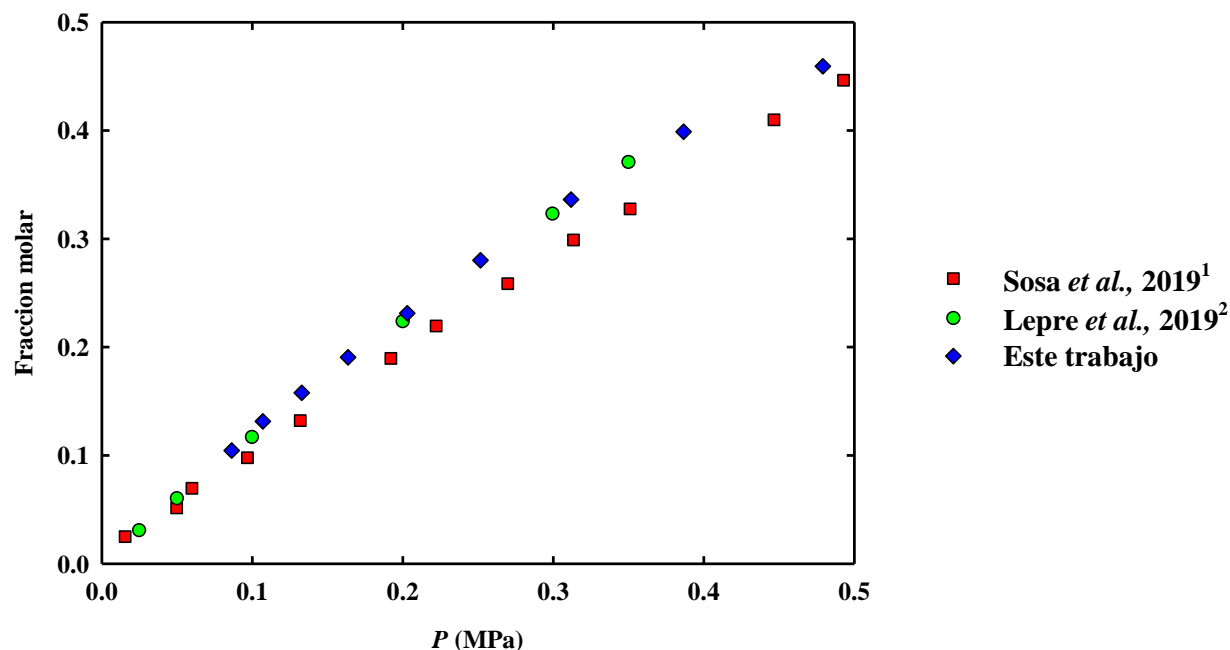


Figura 3. 2. Comparación de datos experimentales contra literatura, 1(Sosa et al., 2019) y 2(Lepre et al., 2019).

3.4. Solubilidad de gases fluorados en solventes eutécticos profundos

De los tres F-gases probados en este trabajo, R-134a es el que mostró una mayor solubilidad en LIFs puros, como se ha demostrado anteriormente en distintos trabajos de investigación (Sosa et al., 2019). Por lo tanto, se evaluó la solubilidad de R-134a en los 5 SEPs preparados en la relación molar (1:1). Los datos experimentales de solubilidad, expresados como fracción molar de gas disuelto (x_i), del F-gas i , en cada SEP, se presentan en la **Figura 3.3** en función de la presión de gas de equilibrio aplicada al sistema a una temperatura constante de 303,15 K (ver datos en la

Tabla B.1 en anexo B). Las isotermas de equilibrio de absorción se estudiaron hasta 0.6 MPa para no exceder la presión de saturación de R-134a (0.77 MPa a 303.15 K) (NIST, 2020).

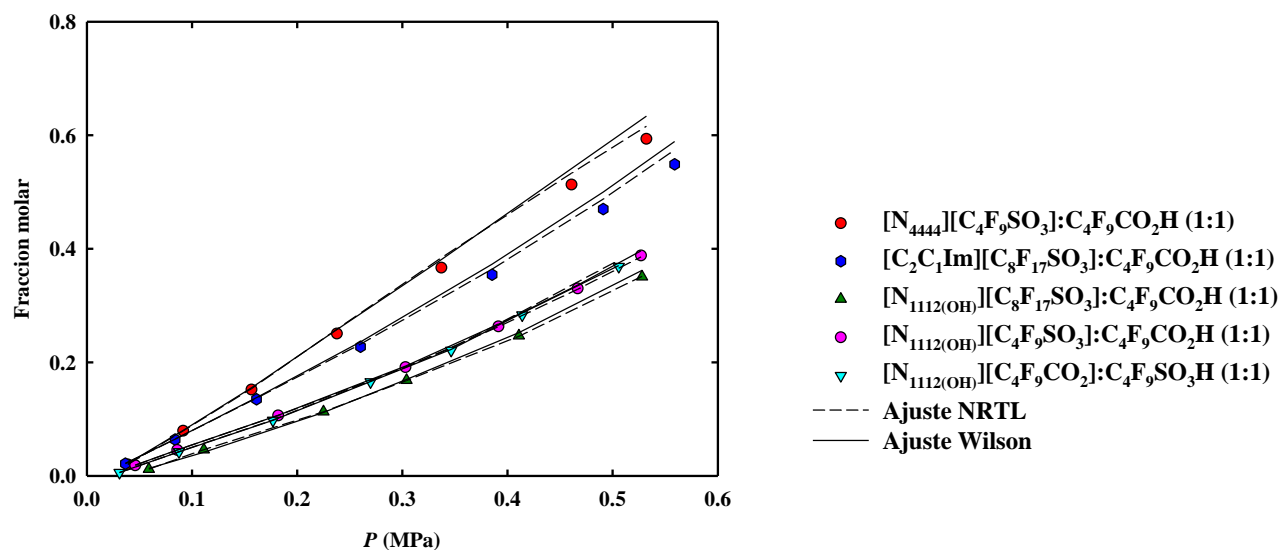


Figura 3. 3. Isotermas de equilibrios de absorción de R134a en los SEPs con relaciones molares (1:1) a 303,15K.

Como se ha demostrado anteriormente (A. Pereiro, Araújo, et al., 2013; A. Pereiro, Tomé, et al., 2013; Sosa et al., 2019), la alta capacidad de ajuste de los LIFs los convierte en excelentes candidatos para el diseño de sistemas para la absorción de gases específicos. En este trabajo, estudiamos tres LIFs basados en el catión $[N_{1112(OH)}]^+$, con diferente tamaño de la cadena perfluorada en el anión ($[C_4F_9SO_3]^-$ o $[C_8F_{17}SO_3]^-$) y con diferentes grupos funcionales ($[C_4F_9SO_3]^-$ o $[C_4F_9CO_2]^-$). Los cambios en la naturaleza del catión de los LIFs, también se evaluaron comparando las capacidades de solubilización de $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]$ con las de los correspondientes SEPs basados en el catión $[N_{1112(OH)}]^+$.

Todos los SEPs preparados a partir de LIFs basados en $[N_{1112(OH)}]^+$ tienen capacidades de absorción muy similares, con el $[N_{1112(OH)}][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9SO_3H$ presentando la capacidad de

absorción más baja. Esto indica que el factor principal que afecta la absorción de gas en estos sistemas es la naturaleza del catión del LIF. De hecho, la sustitución de $[N_{1112(OH)}]^+$ a $[C_2C_1Im]^+$ en LIF basados en el anión $[C_8F_{17}SO_3]^-$, conduce a un incremento drástico en la solubilidad del gas. Se observó la misma tendencia cuando $[N_{1112(OH)}]^+$ se sustituyó por $[N_{4444}]^+$ en LIFs basados en el anión $[C_4F_9SO_3]^-$. Dado que las isotermas de absorción de $[N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ y $[N_{1112(OH)}][C_4F_9CO_2]:C_4F_9SO_3H$ se superponen en casi todo el rango de presiones, se puede concluir que, en este caso, la ubicación de los grupos carboxilato y sulfonato en el anión de los LIFs o en el ácido perfluorado no afectaron la absorción de gas.

Luego, los SEPs preparados a partir de $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]$ mostraron una mayor capacidad de absorción hacia R-134a y, por lo tanto, se eligieron para estudiar la absorción de R-32, R-125 y R-134a a las diferentes temperaturas de 303.15K, 313.15K y 323.15K. Además, estas mezclas también se prepararon en las relaciones molares (1:2) y (2:1), con el objetivo de estudiar el efecto de las diferentes relaciones molares. Estas nuevas mezclas (proporciones 1:2 y 2:1) fueron líquidas a 233,15K y, por lo tanto, también se consideraron SEPs.

Las **Figuras 3.4 a 3.6** muestran las isotermas de los F-gases, para cada SEP ($[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ en las relaciones (1:1), (2:1) y (1:2)), a cada temperatura (ver datos en las **Tablas B.1-B.3** del anexo B). Para R-32, las relaciones molares de $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1) y (2:1) lograron demostrar la mayor capacidad de absorción en las temperaturas medidas, y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2) mostró la capacidad de absorción más baja para el mismo gas. En el caso del gas R-125, las capacidades de absorción más altas se obtuvieron con los mismos SEPs, $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ con las relaciones molares de (1:1) y (2:1), y también con $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1) a las temperaturas medidas. $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1) presenta los mejores resultados y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2) tiene nuevamente la capacidad de absorción más baja en

todas las temperaturas trabajadas. Para R-134a, $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1) presenta la capacidad de absorción más alta, mientras que las capacidades de absorción más bajas se obtuvieron para el sistema $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1) a la temperatura de 303.15K y para $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2) a las temperaturas de 313.15K y 323.15K.

3.5. Correlación de datos experimentales

Como fue mencionado en los apartados anteriores, la correlación de los datos experimentales se realizó por medio de los modelos Wilson y NRTL basados en sus ecuaciones de coeficientes de actividad.

Las **Figuras 3.3-3.6** muestran un ajuste aceptable entre los datos calculados y experimentales, Las **tablas 3.1-3.4** del anexo B contienen los parámetros de Wilson y los valores de RMSD. Estos resultados demuestran que Wilson correlaciona de manera aceptable los datos experimentales de solubilidad de F-gases en los SEPs estudiados.

Los resultados se representan en las **Figuras 3.3-3.6**. Las **tablas 3.5-3.8** del anexo B contienen los parámetros NRTL y los valores RMSD. Dado que para todos los sistemas los parámetros d_{ij} y d_{ji} obtenidos fueron cero, $\alpha_{ij} = c_{ij}$ y $\alpha_{ji} = c_{ji}$. Las **Figuras 3.3-3.6** muestran un buen ajuste entre los datos calculados y experimentales, lo que demuestra que NRTL correlaciona satisfactoriamente los datos experimentales de solubilidad de F-gases en los SEPs estudiados.

Las **Figuras 3.7 a 3.9** muestran las isoterms de $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ en las relaciones (1:1), (2:1) y (1:2), para cada F-gas, a cada temperatura junto con los ajustes termodinámicos:

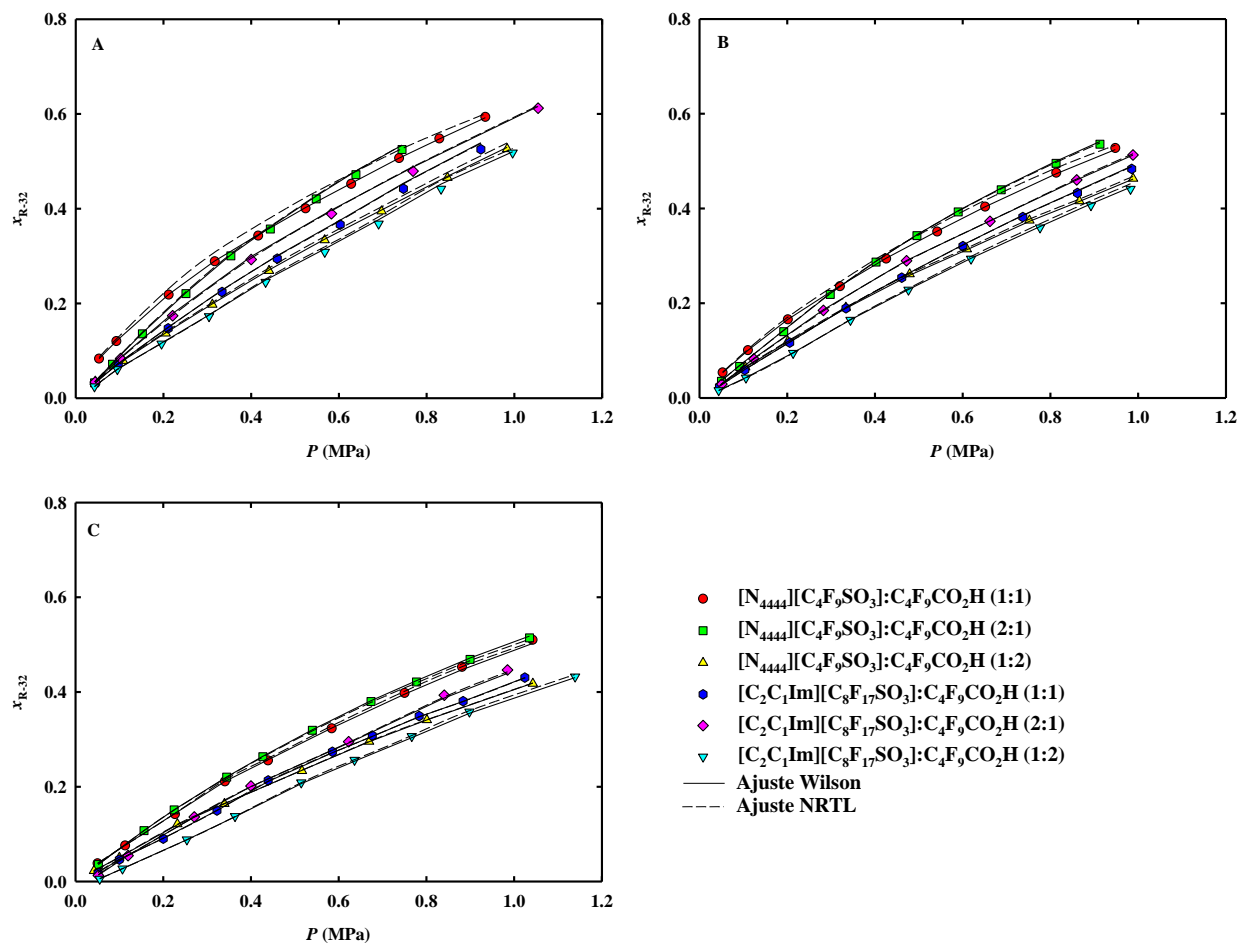


Figura 3. 4. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32; donde (A) es a temperatura de 303,15 K, (B) es a temperatura de 313,15 K y (C) es a temperatura de 323,15 K.

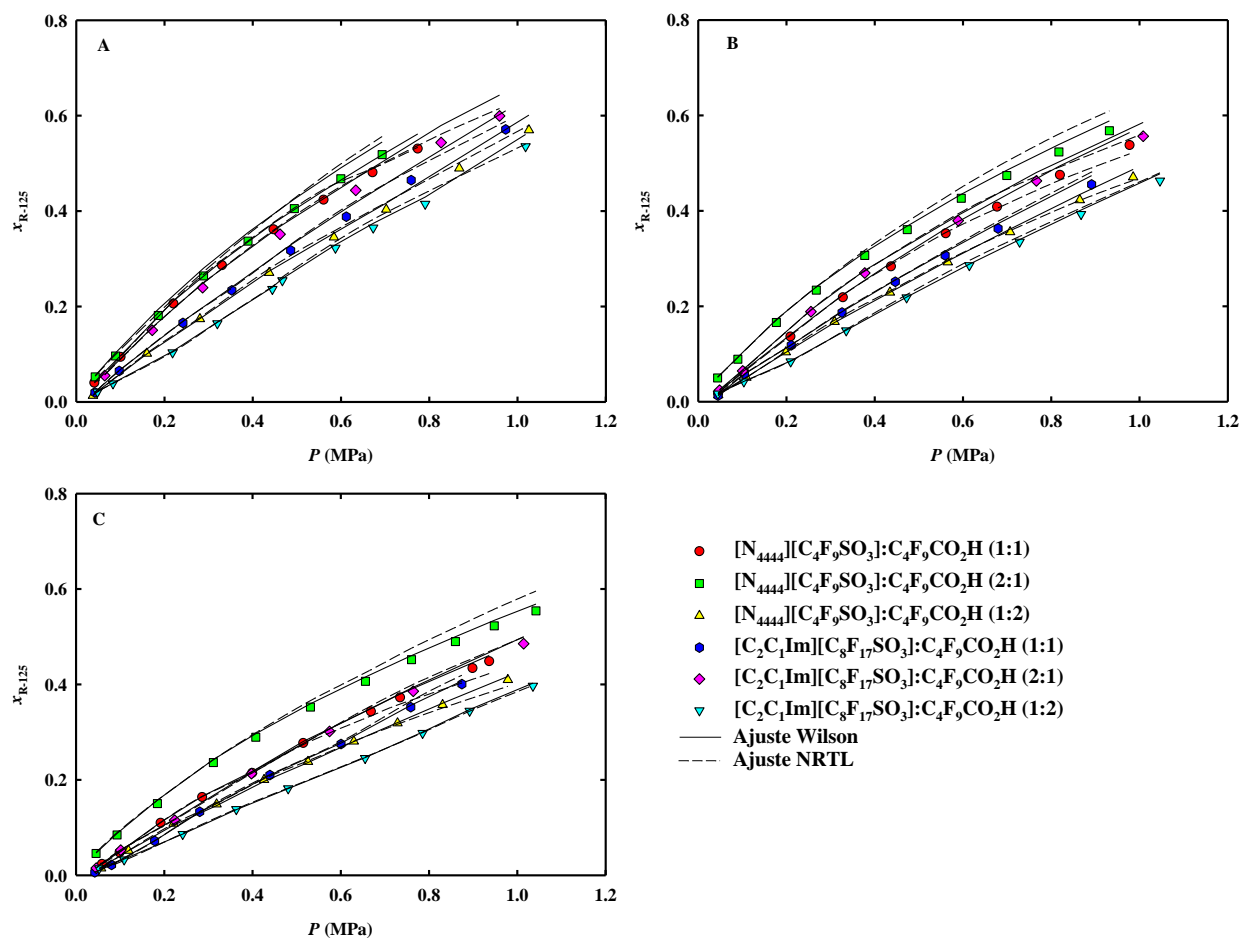


Figura 3. 5. Isotermas de equilibrio de absorción de R-125; donde (A) es a temperatura de 303,15 K, (B) es a temperatura de 313,15 K y (C) es a temperatura de 323,15 K.

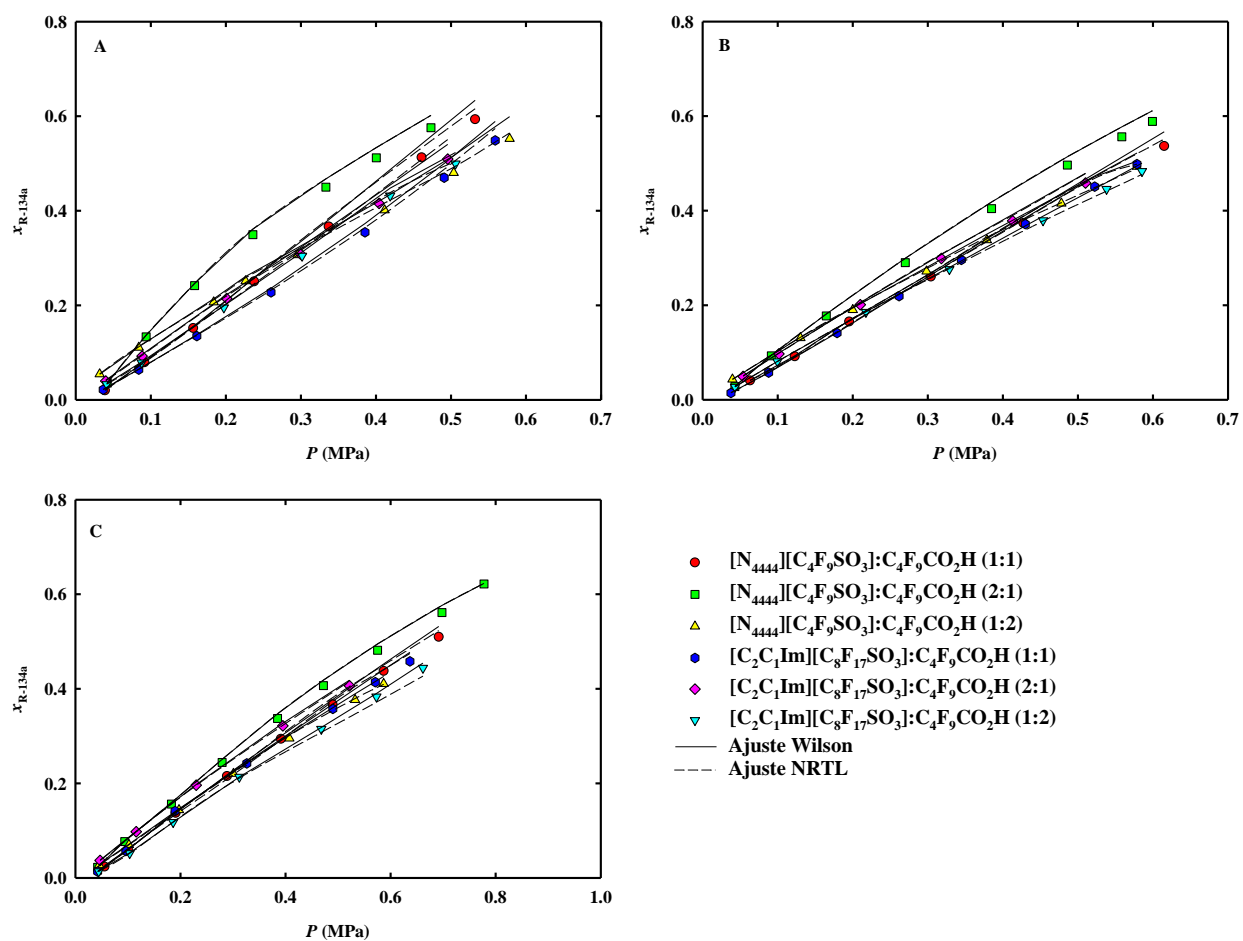


Figura 3. 6. Isotermas de equilibrio de absorción de R-134a; donde (A) es a temperatura de 303,15 K, (B) es a temperatura de 313,15 K y (C) es a temperatura de 323,15 K.

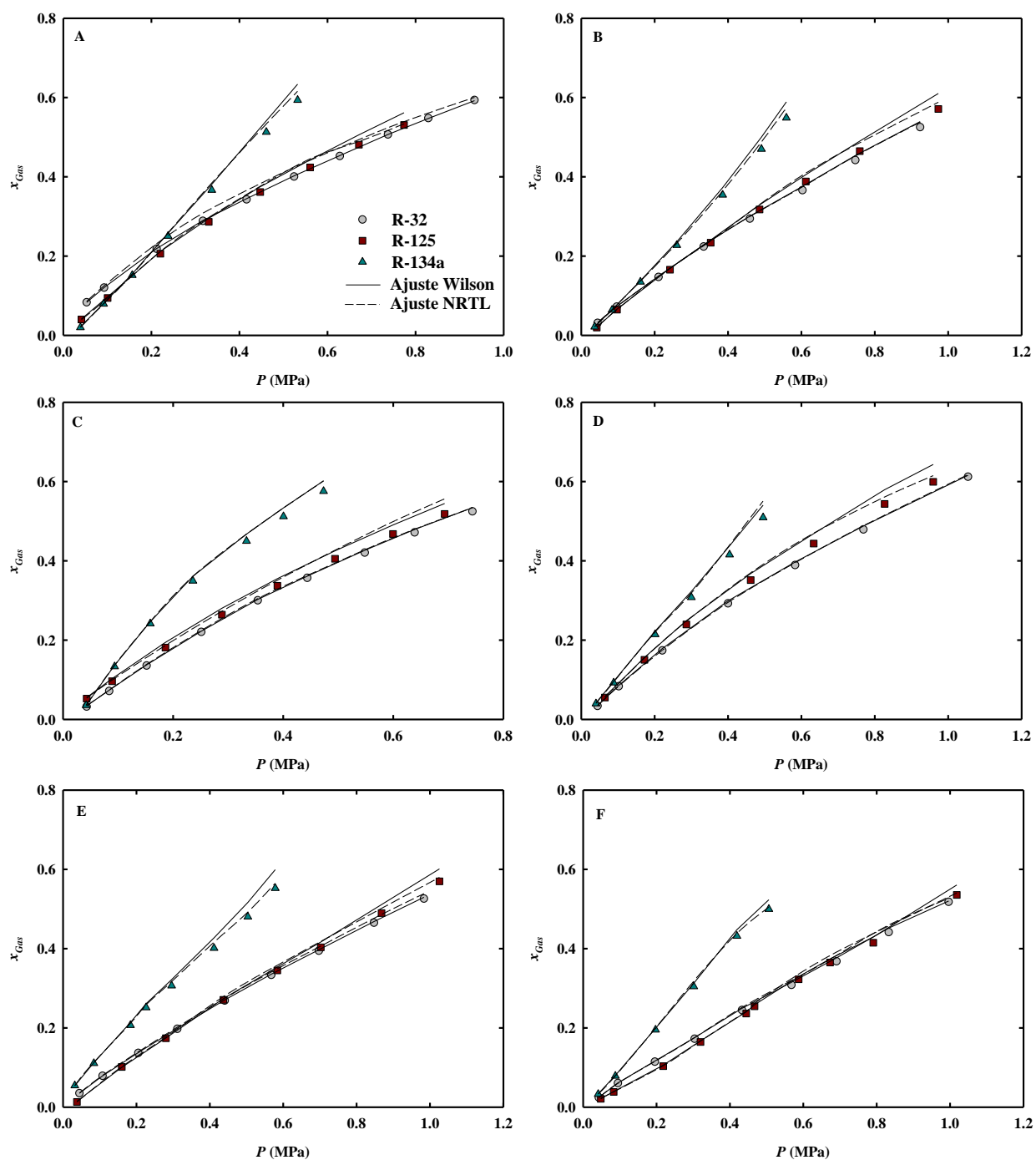


Figura 3. 7. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32, R-125 y R-134a; en donde (A) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (B) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (C) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (D) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (E) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2), (F) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2).

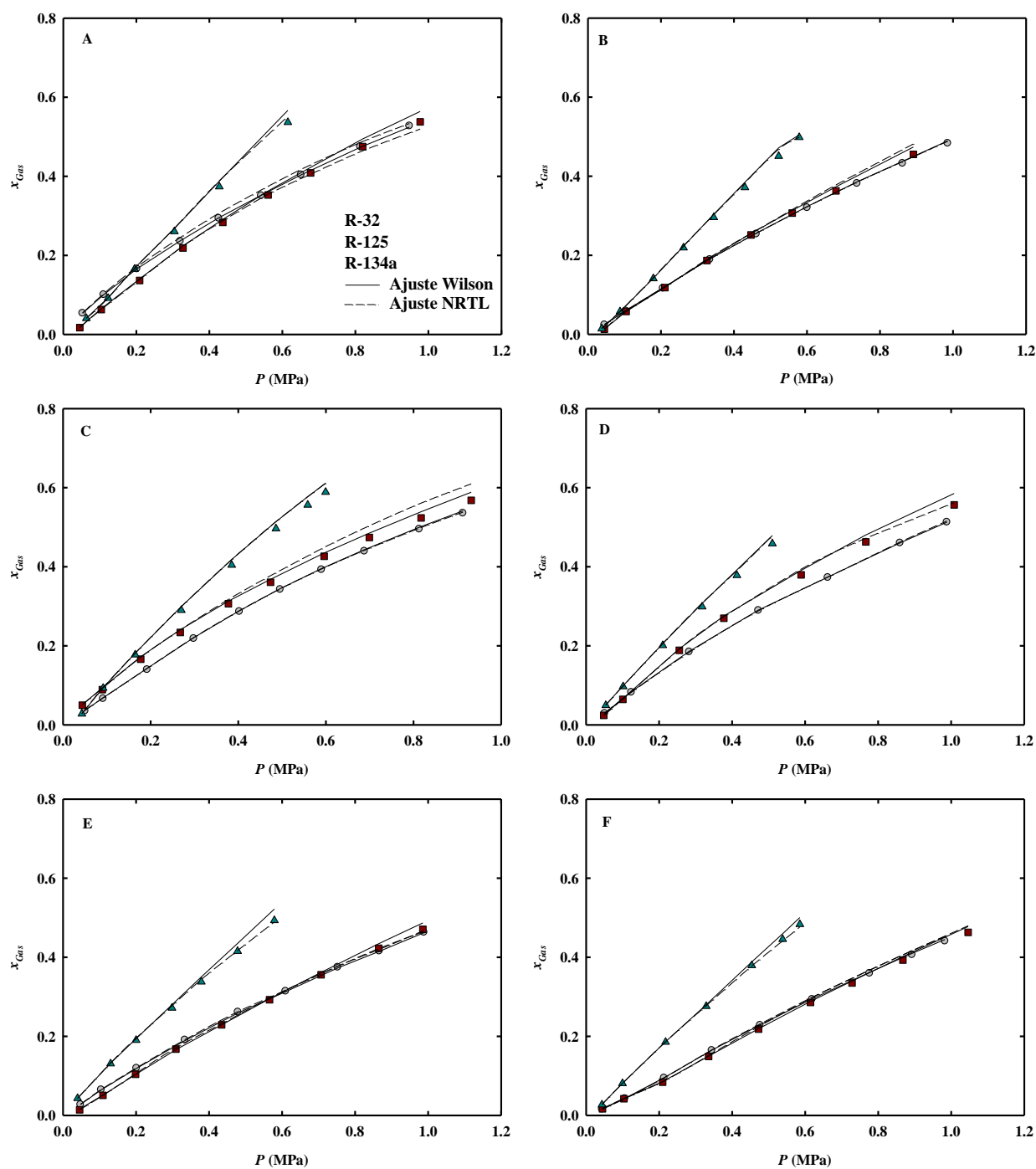


Figura 3. 8. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32, R-125 y R-134a; en donde (A) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (B) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (C) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (D) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (E) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2), (F) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2).

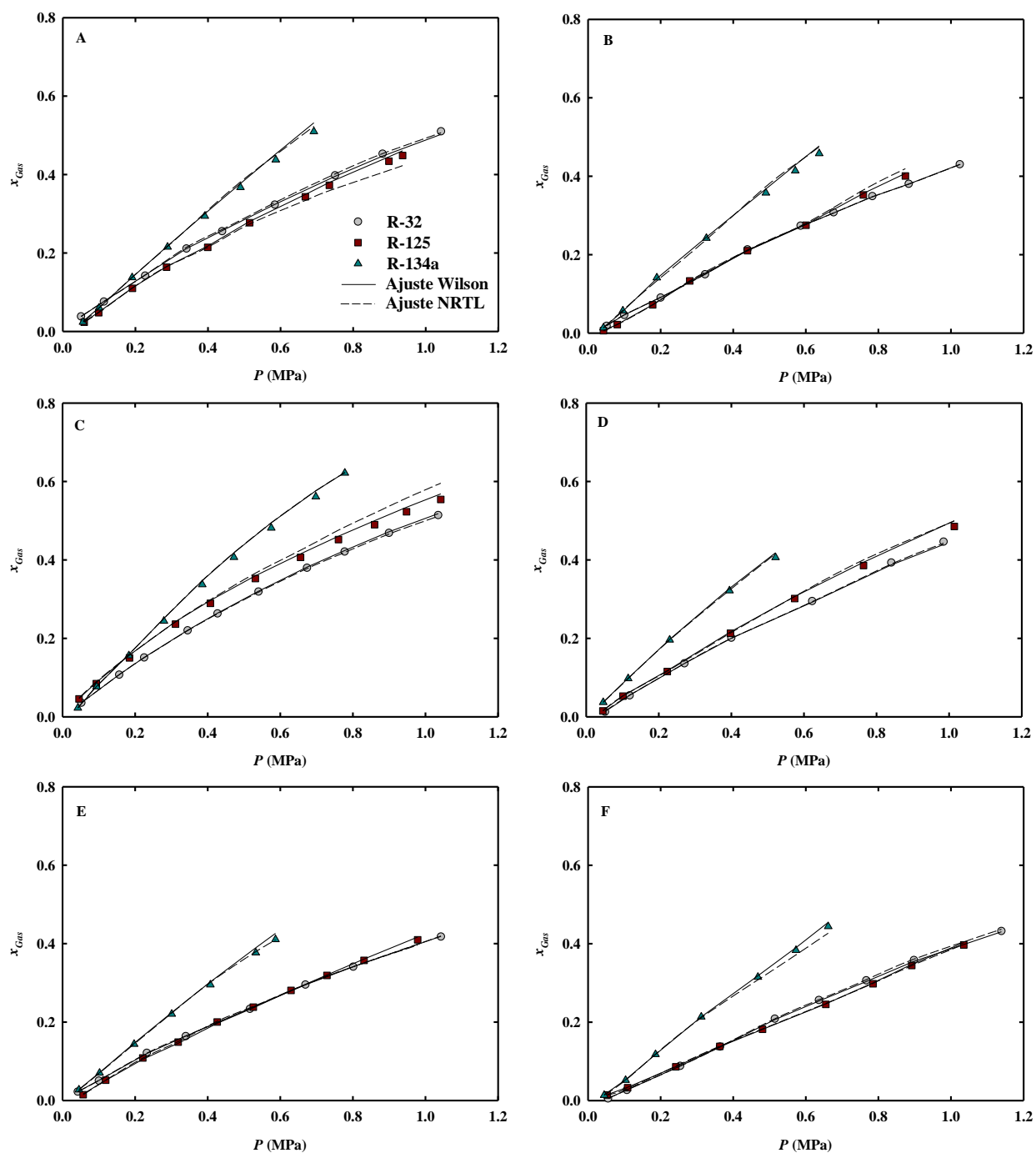


Figura 3. 9. Isotermas de equilibrio de absorción de R-32, R-125 y R-134a; en donde (A) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (B) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:1), (C) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (D) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (2:1), (E) es $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2), (F) es $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ (1:2).

Tabla 3. 1. *Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-32 (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{ij}	11.977	3.4185	10.469	1.2642	1.9352	-2.4114
a_{ji}	-15.122	2.3917	-6.8827	-2.4883	-4.7701	-1.4000
b_{ij} (K)	-3495.1	-586.27	-3184.2	-170.27	-915.93	370.28
b_{ji} (K)	4770.4	-1305.6	2202.0	659.39	1826.2	699.23
RMSD	0.0022	0.0035	0.0015	0.0046	0.0039	0.0035

Tabla 3. 2. *Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-125 (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{ij}	-1.8321	22.506	1.0962	-2.3134	-1.9727	1.0958
a_{ji}	-1.2233	-15.990	1.2878	-1.3972	-1.8360	0.4722
b_{ij} (K)	277.31	-7037.1	-390.96	359.80	244.03	-222.15
b_{ji} (K)	694.21	5244.7	-385.36	677.27	921.21	-441.35
RMSD	0.0104	0.0122	0.0091	0.0115	0.0168	0.0082

Tabla 3. 3. *Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{ij}	1.9841	0.1022	-0.3766	-11.941	2.7649	-0.2118
a_{ji}	1.7544	-0.5037	-1.6846	5.3082	1.2101	-1.2464
b_{ij} (K)	-1166.3	159.02	381.52	3201.1	-591.75	231.58
b_{ji} (K)	-319.61	-35.728	-44.856	-1458.4	-1019.3	-159.14
RMSD	0.0150	0.0127	0.0172	0.0141	0.0125	0.0091

Tabla 3. 4. *Parámetros Wilson obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).*

	[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃] :C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ CO ₂] :C ₄ F ₉ SO ₃ H (1:1)	[N _{1112(OH)}][C ₈ F ₁₇ SO ₃] :C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)
a_{ij}	-0.3419	0.0704	10.313
a_{ji}	-0.7351	-15.994	1.2725
b_{ij} (K)	64.137	-501.95	-3589.0
b_{ji} (K)	-378.86	4831.2	-450.50
RMSD	0.0043	0.0017	0.0056

Tabla 3. 5. *Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-32 (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{ij}	7.0175	1.5826	8.8271	0.8223	0.8223	0.8223
a_{ji}	16.001	-2.9756	-13.260	-1.0430	-1.0430	-1.0430
b_{ij} (K)	-2879.6	-105.76	-2923.0	-27.964	96.495	-772.35
b_{ji} (K)	-4474.8	423.07	4184.3	16.485	-69.304	1290.7
c_{ij}	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
c_{ji}	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
RMSD	0.0112	0.0035	0.0046	0.0041	0.0032	0.0065

Tabla 3. 6. *Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-125 (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{ij}	-18.693	-16.728	-4.1989	-3.3561	-11.102	-29.132
a_{ji}	9.8460	8.9038	13.712	13.408	4.8823	6.1242
b_{ij} (K)	8939.1	5259.1	4584.7	3217.4	5618.4	9999.6
b_{ji} (K)	-4067.4	-3071.4	-4918.3	-4567.3	-2000.2	-2225.8
c_{ij}	0.15	0.15	0.18	0.30	0.30	0.30
c_{ji}	0.15	0.15	0.18	0.30	0.30	0.30
RMSD	0.0104	0.0214	0.0062	0.0110	0.0108	0.0082

Tabla 3. 7. *Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{ij}	22.157	-18.684	30.760	-25.157	27.968	-25.445
a_{ji}	13.652	2.1163	9.5244	33.826	16.638	3.9167
b_{ij} (K)	-4561.2	7598.0	-6091.0	7501.0	-4954.2	9945.6
b_{ji} (K)	-4602.5	-1234.8	-3523.0	-9930.3	-5611.6	-1604.5
c_{ij}	0.30	0.30	0.18	0.15	0.20	0.30
c_{ji}	0.30	0.30	0.18	0.15	0.20	0.30
RMSD	0.0107	0.01271	0.0063	0.01637	0.0064	0.0137

Tabla 3. 8. *Parámetros NRTL obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).*

	[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃]	[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ CO ₂]	[N _{1112(OH)}][C ₈ F ₁₇ SO ₃]
	:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)	:C ₄ F ₉ SO ₃ H (1:1)	:C ₄ F ₉ CO ₂ H (1:1)
a_{ij}	-16.334	36.422	-10.541
a_{ji}	12.411	32.623	16.595
b_{ij} (K)	5468.7	-9150.2	3815.3
b_{ji} (K)	-4340.8	-9916.9	-5288.2
c_{ij}	0.18	0.3	0.2
c_{ji}	0.18	0.3	0.2
RMSD	0.0010	0.0051	0.0006

3.6. Constantes de Henry y selectividades ideales

Las constantes de Henry se determinan para un componente que esta disuelto en un solvente, por ejemplo, un F-gas en un SEP (Wilhelm et al., 1977). La absorción de cada F-gas en la fase absorbente también se evaluó con base en la constante de la ley de Henry (H_i), definida como:

$$H_i(T,P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} \quad 3.16$$

3.16

donde f_i^L es la fugacidad del gas disuelto en el absorbente y x_i es la fracción molar del gas en la fase absorbente, considerando las condiciones de dilución infinita. Como en el equilibrio termodinámico, la fugacidad del F-gas en la fase absorbente es igual a la fugacidad en la fase gaseosa, la ley de Henry se puede reescribir de la siguiente manera:

$$P_i = H_i(T) x_i \quad 3.17$$

donde P_i es la presión parcial del F-gas en la fase gaseosa. Por lo tanto, la ley de Henry es una constante de proporcionalidad entre la presión parcial del F-gas en la fase gaseosa y su solubilidad en la fase absorbente, en condiciones infinitamente diluidas. La pendiente de la tangente en $P = 0$ de los datos experimentales (x , P) corresponde a las constantes de la ley de Henry y, en consecuencia, los valores más bajos de esta constante corresponden a una mayor solubilidad de los gases. La **Figura 3.11** compara los SEPs estudiados en este trabajo en términos de las constantes de la ley de Henry (datos se muestran en las **Tablas B.4-B.6**).

Las constantes de Henry fueron ajustadas en la siguiente ecuación:

$$\ln H_{iA}(T, p_A^{*,l}) = a_{iA} + \frac{b_{iA}}{T} + c_{iA} \ln T + d_{iA} T + \frac{e_{iA}}{T^2}, \quad 3.18$$

Este ajuste fue realizado por el método de mínimos cuadrados minimizando la desviación estándar entre los valores de las constantes de Henry calculados y experimentales. Los ajustes se representan en la **Figura 3.10** y los datos en las **Tablas 3.9-3.11**.

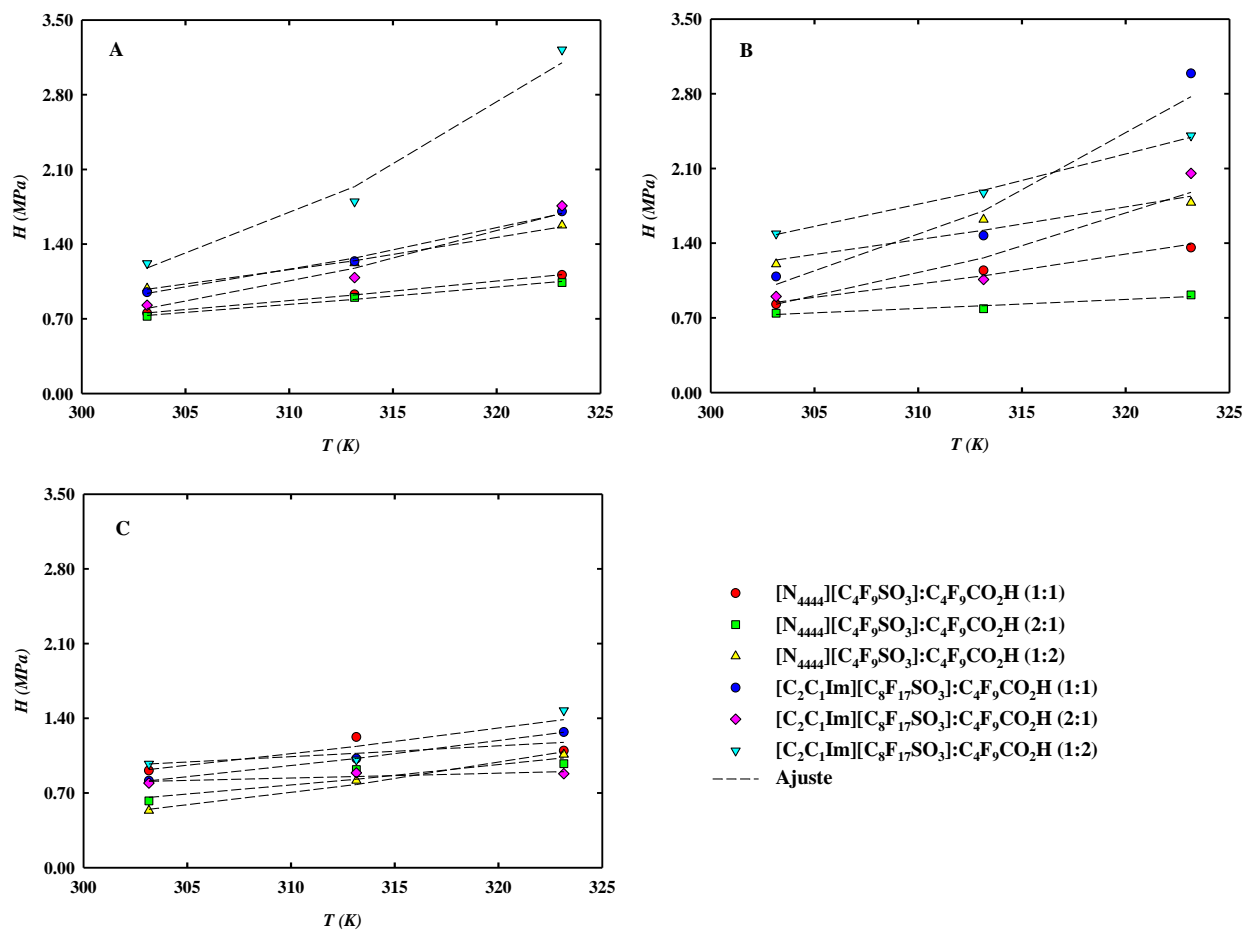


Figura 3. 10. Ajustes de las constantes de Henry; donde (A) es R-32, (B) es R-125 y (C) es R-134a.

Tabla 3. 9. *Parámetros de ajuste de constantes de Henry y desviación estándar obtenidos para los sistemas R-32 (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{iA}	5.9893	5.5523	7.5691	9.4159	11.928	15.826
b_{iA} (K)	-1900.6	-1778.1	-2301.8	-2873.9	-3685.0	-4748.5
c_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
d_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
e_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
D.S.	0.0041	0.0146	0.0124	0.0167	0.0549	0.0531

Tabla 3. 10. *Parámetros de ajuste de constantes de Henry y desviación estándar obtenidos para los sistemas R-125 (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{iA}	7.8594	3.0306	6.5673	16.288	13.045	8.1461
b_{iA} (K)	-2433.2	-1013.7	-1925.2	-4933.8	-4012.2	-2350.5
c_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
d_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
e_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
D.S.	0.0324	0.0248	0.0453	0.1035	0.1237	0.0090

Tabla 3. 11. *Parámetros de ajuste de constantes de Henry y desviación estándar obtenidos para los sistemas R-134a (i) + SEP (j).*

	[N ₄₄₄₄][C ₄ F ₉ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H			[C ₂ C ₁ Im][C ₈ F ₁₇ SO ₃]:C ₄ F ₉ CO ₂ H		
	(1:1)	(2:1)	(1:2)	(1:1)	(2:1)	(1:2)
a_{iA}	3.0338	6.7982	10.479	6.9821	1.5097	6.5710
b_{iA} (K)	-928.51	-2187.8	-3359.6	-2179.2	-522.24	-2017.7
c_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
d_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
e_{iA} (K)	0	0	0	0	0	0
D.S.	0.0948	0.0738	0.0327	0.0013	0.0279	0.0828

Las conclusiones tomadas del análisis de los resultados presentados en la **Figura 3.11** están en claro acuerdo con las conclusiones tomadas del análisis de las isothermas de absorción (**Figuras 3.3 a 3.6**). Como se esperaba, se observa un aumento de las constantes de Henry con el aumento de la temperatura, lo que muestra que la absorción de gas disminuye con el incremento de la temperatura. Los SEPs preparados a partir de LIFs basados en [N_{1112(OH)}]⁺ tienen las mayores constantes de Henry para los sistemas con R-134a a 303,15 K, lo que confirma que estos SEPs tienen las capacidades más bajas para absorber este F-gas. Además, los sistemas con R-134a tienen en todos los casos constantes de Henry similares o más pequeñas que las de R-32 y R-125, lo que indica que los SEPs probados en este trabajo son selectivos hacia R-134a.

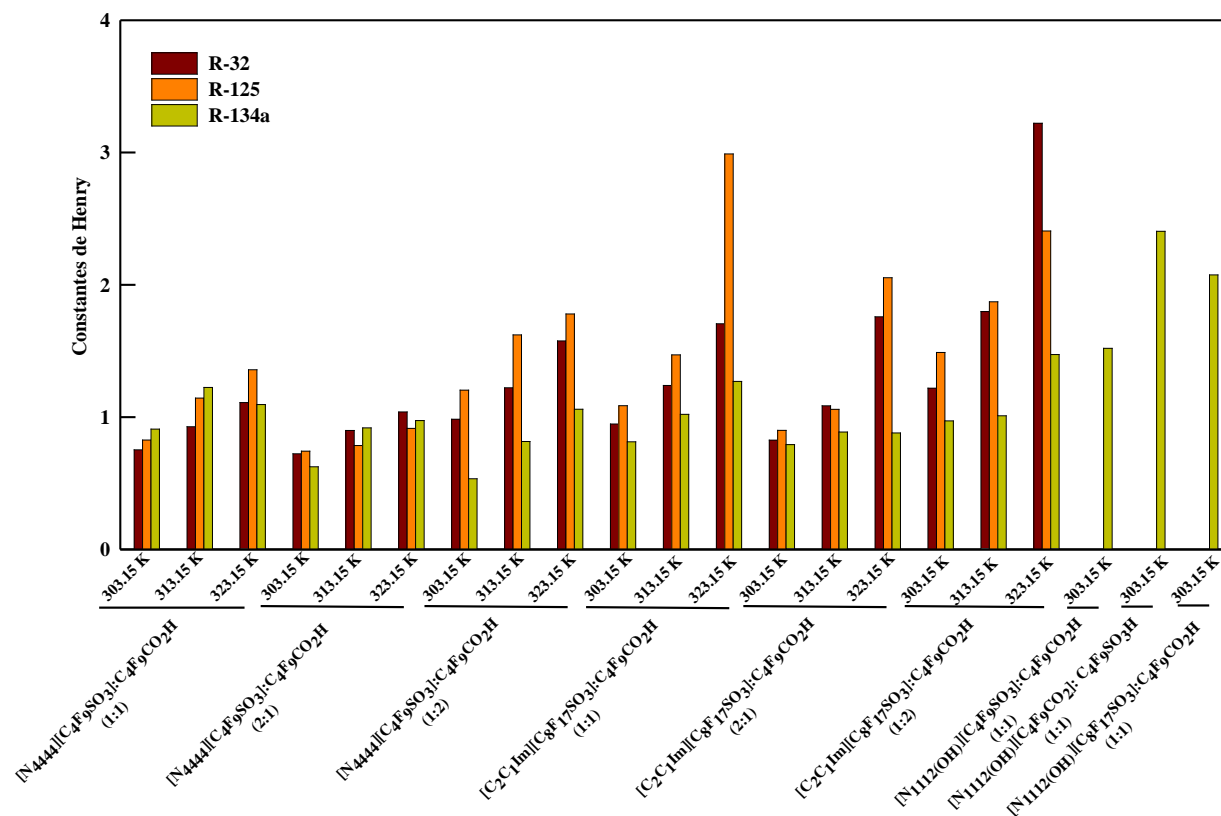


Figura 3. 11. Las constantes de la Ley de Henry (en MPa) de los SEPs, determinadas de la absorción de R-32, R-125 y R-134a a 303.15 K, 313.15 K y 323.15 K.

La capacidad de un absorbente para absorber selectivamente un F-gas de una mezcla de gases, es de vital importancia para el diseño de procesos específicos de separación de gases. Teniendo en cuenta las isotermas de absorción determinadas para cada F-gas en $[N_{4444}][C_4F_9SO_3]:C_4F_9CO_2H$ y $[C_2C_1Im][C_8F_{17}SO_3]:C_4F_9CO_2H$ en las relaciones molares de (1:1), (2:1) y (1:2), se determinó la selectividad ideal de cada SEPs para cada componente de mezclas binarias de F-gases, en todo el rango de presión abarcado experimentalmente. La selectividad ideal para un par binario de gases i y j a una presión dada P y temperatura T se expresa como la relación de solubilidades de gas puro en el SEP:

$$S_{ij} = \left(\frac{x_i}{x_j} \right)_{P,T}, \quad 3.19$$

donde x_i es la fracción molar del gas absorbido i en el SEP en equilibrio con su fase de vapor puro a presión P y temperatura T .

Las **Figuras 3.12-3.14** muestran las selectividades para las separaciones de las siguientes mezclas de gases R-32/R-125, R-134a/R-125 y R-134a/R-32 a 303.15K, 313.15K y 323.15K, respectivamente (ver datos en las **Tablas B.7-B.9** de anexo B).

Las selectividades R-32/R-125 (Panel A de las **Figuras 3.12-3.14**) están cerca de 1 a presiones superiores de 0.2 MPa a las 3 temperaturas medidas. A presiones inferiores de 0.2 MPa, [N₄₄₄₄][C₄F₉SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:1), [N₄₄₄₄][C₄F₉SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:2), [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:1) (a 313.15 K y 323.15 K), y [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:2) (a 303.15K) son selectivos hacia R-32. Mientras tanto, [N₄₄₄₄][C₄F₉SO₃]:C₄F₉CO₂H (2:1), [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (2:1), y [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:2) (solo a 323.15 K) son selectivos hacia R-125.

A presiones superiores de 0.2 MPa, todos los SEPs son selectivos hacia R-134a sobre R-32 y R-125, con valores de selectividad cercanos a 2, a todas las temperaturas medidas. A presiones inferiores de 0.2 MPa, se obtuvieron mayores selectividades R-134a/R-125 (Panel B de las **Figuras 3.12-3.14**) para [N₄₄₄₄][C₄F₉SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:2) y [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:2) a 303.15 K y 313.15 K, y para [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:1) a 323.15 K. La mayor selectividad de R-134a/R-32 (Panel C de las **Figuras 3.12-3.14**) se obtuvo a bajas presiones para [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (a 313.15K y 323.15K) y [C₂C₁Im][C₈F₁₇SO₃]:C₄F₉CO₂H (2:1) (a 323.15K), mientras que el SEP con mayor selectividad hacia R-32 fue [N₄₄₄₄][C₄F₉SO₃]:C₄F₉CO₂H (1:1).

La selectividad ideal para cada par binario de gases i y j también se determinó teniendo en cuenta las constantes de Henry de cada gas i y j en el mismo absorbente a una temperatura específica (H_i y H_j) como:

$$S_{ij} = \frac{H_j}{H_i} \quad 3.20$$

Los resultados presentados en la **Figura 3.15**, confirman las conclusiones tomadas a presiones más bajas cuando se determinó la selectividad a través de las fracciones molares de gas absorbido.

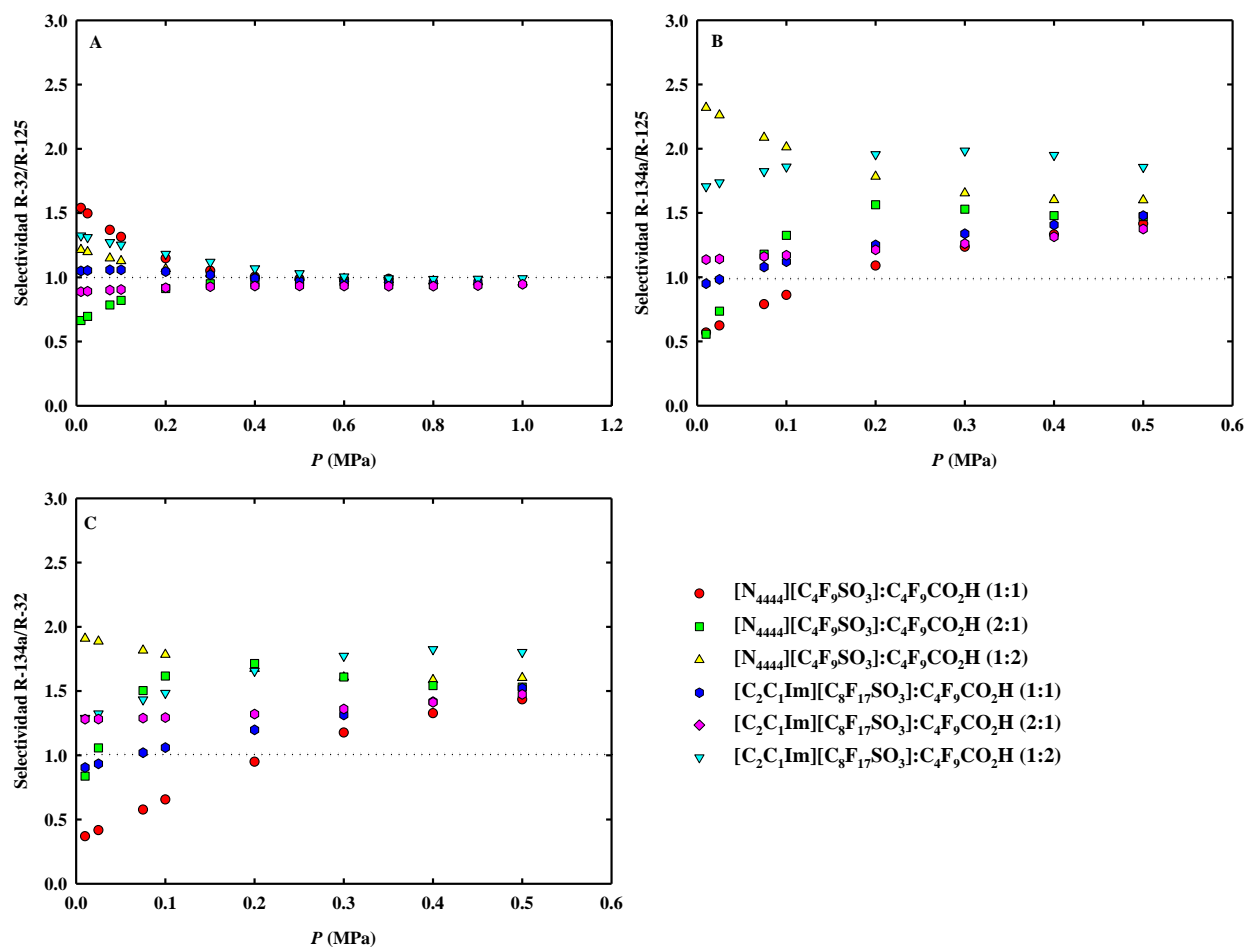


Figura 3. 12. Selectividades ideales de los sistemas estudiados en este trabajo, (A) R-32 sobre R-125, (B) R-134a sobre R-125 y (C) R-134a sobre R-32 a 303,15 K.

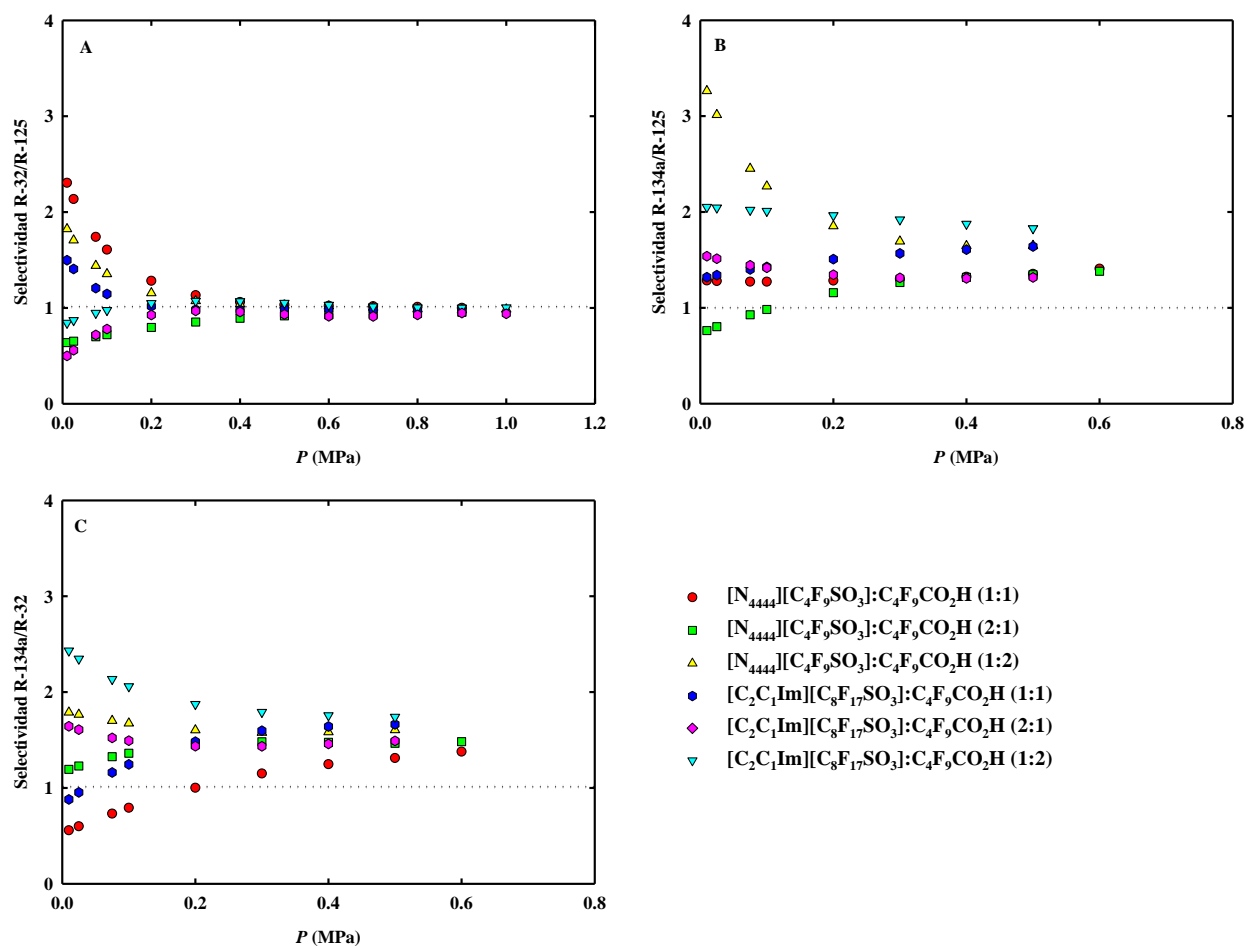


Figura 3. 13. Selectividades ideales de los sistemas estudiados en este trabajo, (A) R-32 sobre R-125, (B) R-134a sobre R-125 y (C) R-134a sobre R-32 a 313,15 K.

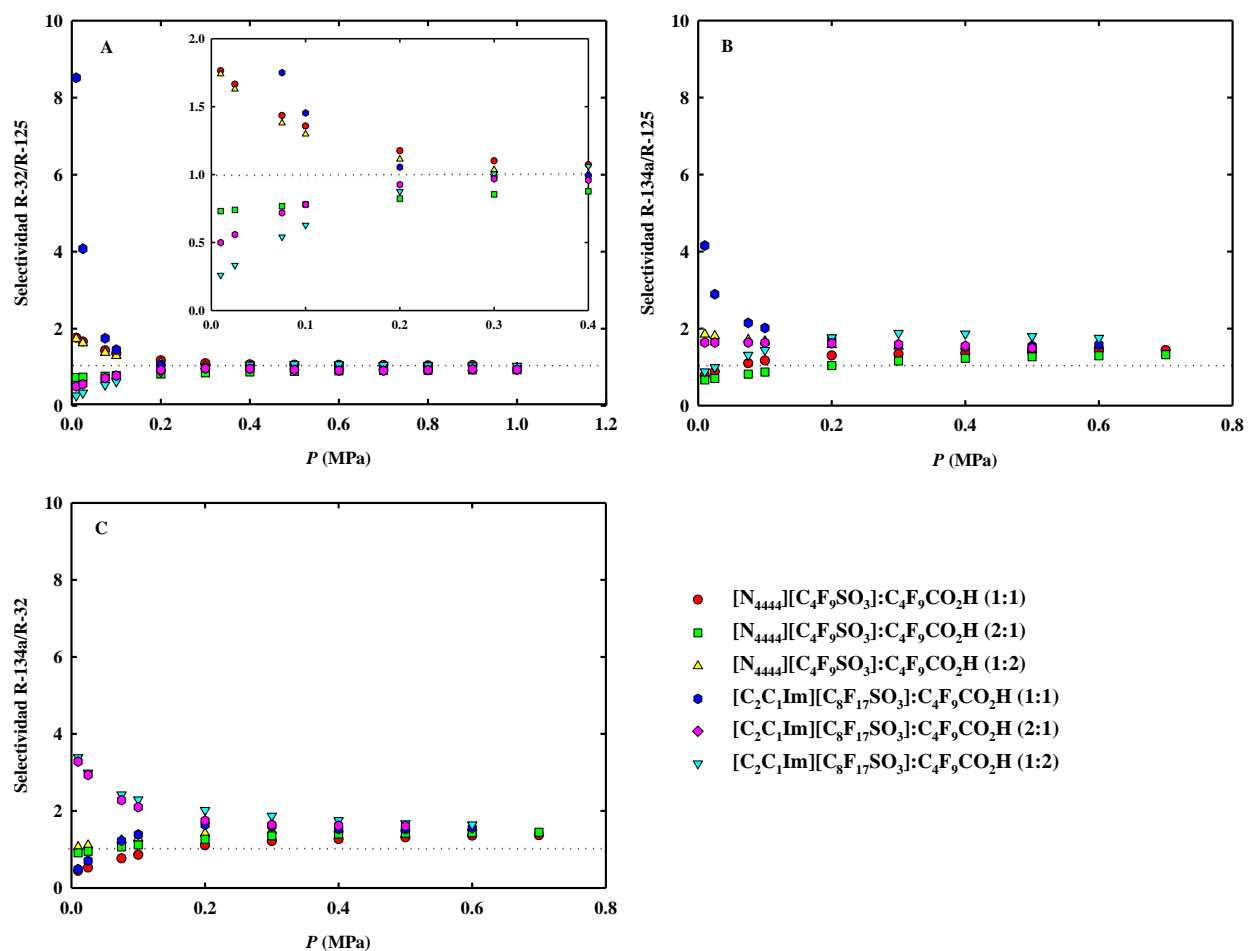


Figura 3. 14. Selectividades ideales de los sistemas estudiados en este trabajo, (A) R-32 sobre R-125 donde se incorporó una amplificación del rango de selectividades de 0–2 y un rango de presiones de 0-0.4 MPa para una mejor visualización, (B) R-134a sobre R-125 y (C) R-134a sobre R-32 a 323,15 K.

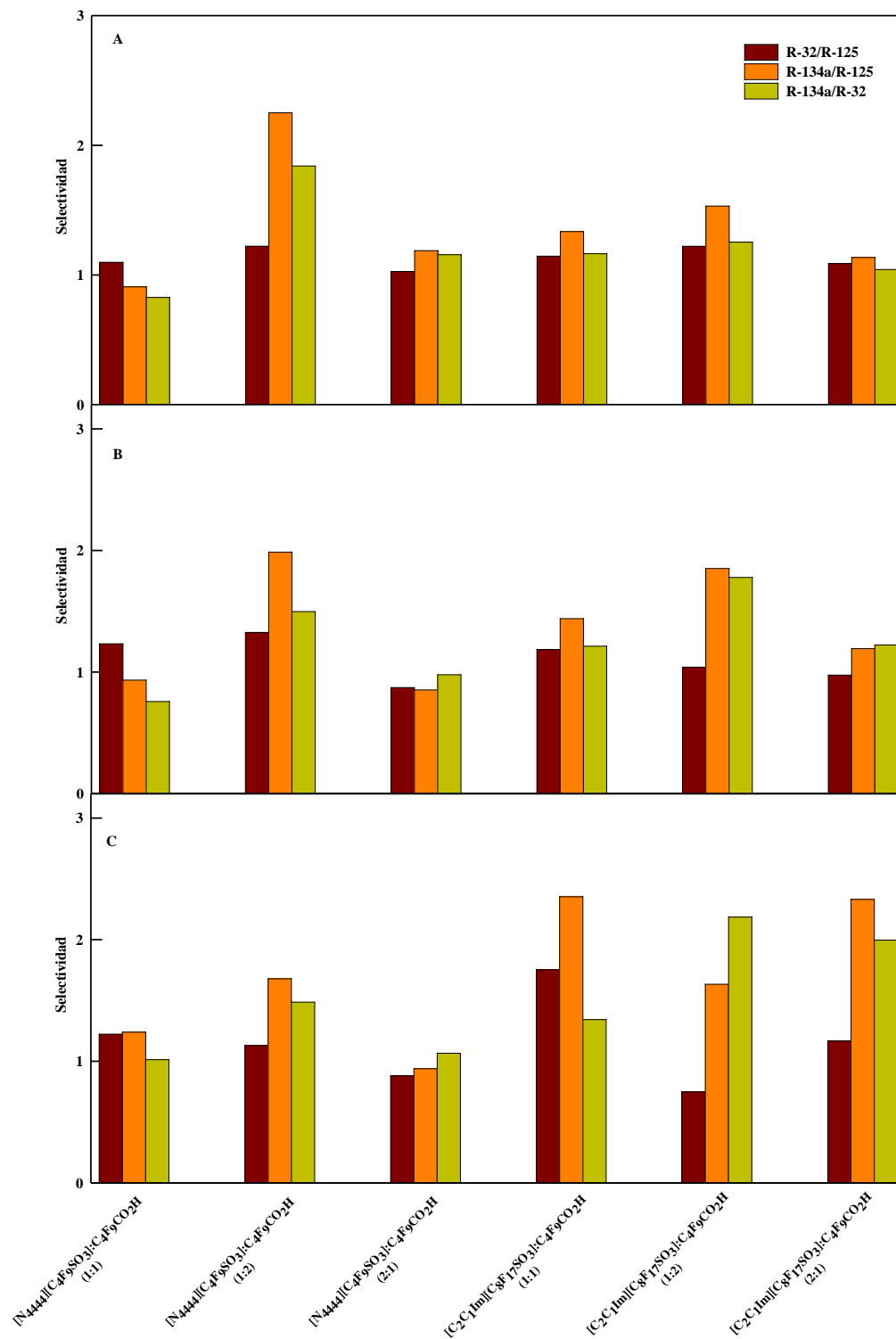


Figura 3. 15. Selectividades ideales, determinadas a partir de las constantes de Henry, de los sistemas estudiados en este trabajo a: (A) 303.15 K, (B) 313.15 K y (C) 323.15 K.

Capítulo IV

4.1. Conclusiones

En este trabajo, la preparación de mezclas eutécticas de LIF con ácidos perfluorados nos permitió aprovechar las propiedades de los LIFs para la absorción de F-gases, en un rango más amplio de temperaturas a las que pueden usarse en estado líquido. El cribado inicial de las mezclas preparadas con 5 LIF diferentes para la absorción de R-134a mostró que la naturaleza del catión LIF era el factor principal que influía en la solubilización del gas. Por lo tanto, seleccionamos mezclas de $[N_{4444}] [C_4F_9SO_3]$ o $[C_2C_1Im] [C_8F_{17}SO_3]$ y ácido n-perfluoropentanoico, en diferentes relaciones molares, para la absorción de R-32, R-125 y R-134a a 303.15 K, 313.15 K y 323.15 K. Los datos de solubilidad se compararon usando las constantes de Henry y se correlacionaron con éxito con el modelo NRTL y Wilson para cada sistema de F-gas/SEP.

De los tres gases probados, R-134a mostró la mayor solubilidad en todos los SEPs probados, en un amplio rango de presiones de operación. De hecho, todos los SEPs estudiados mostraron una selectividad ideal hacia R-134a en mezclas de gases binarios con los otros dos F-gases, a presiones superiores a 0.2 MPa. A presiones más bajas, la selectividad hacia cada F-gas podría ajustarse seleccionando la relación de componentes apropiada de cada SEP y la temperatura de operación.

Por lo tanto, este trabajo representa un paso adelante en el estudio de solventes alternativos, como LIF y SEP, para la separación selectiva de refrigerantes comerciales (mezclas de F-gases). Además, este estudio proporciona herramientas para la selección y la mejora del rendimiento de los absorbentes para el desarrollo y la ampliación de procesos específicos de separación de gases.

4.2.

Referencias bibliográficas

- 3M Specialty Materials. (n.d.). *Environmental, Health, Safety, and Regulatory (EHSR) Profile of Perfluorobutane Sulfonate (PFBS)*. Retrieved April 4, 2020, from <http://multimedia.3m.com/mws/media/172303O/ehsr-profile-of-perfluorobutane-sulfonate-pfbs.pdf>
- Abedin, R., Heidarian, S., Flake, J. C., & Hung, F. R. (2017). Computational Evaluation of Mixtures of Hydrofluorocarbons and Deep Eutectic Solvents for Absorption Refrigeration Systems. *Langmuir*, 33(42), 11611–11625. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02003>
- Abo-Hamad, A., Hayyan, M., AlSaadi, M. A. H., & Hashim, M. A. (2015). Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 273, pp. 551–567). Elsevier. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.091>
- Akitt, J. W. (2018). Some observations on the greenhouse effect at the Earth's surface. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 127–134. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.051>
- Akkimaradi, B. S., Prasad, M., Dutta, P., & Srinivasan, K. (2001). Adsorption of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane on Activated Charcoal. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(2), 417–422. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/je000277e>
- AlMalah, K. (2016). *Aspen Plus: Chemical Engineering Applications* (John Wiley & Sons (ed.); 1th editio).
- Anderson, J. L., Dixon, J. N. K., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2006). Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(31), 15059–15062. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/jp063547u>

- Ayres, R. U., & Walter, J. (1991). The greenhouse effect: Damages, costs and abatement. *Environmental & Resource Economics*, 1(3), 237–270. Recuperado de: <https://doi.org/10.1007/BF00367920>
- Bélafi-Bakó, K., Nemestóthy, N., & Bakonyi, P. (2014). Separation of Gases Using Membranes Containing Ionic Liquids. In *Ionic Liquids in Separation Technology* (pp. 261–273). Elsevier Ltd. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63257-9.00008-0>
- Brett, C. M. A. (2018). Deep eutectic solvents and applications in electrochemical sensing. In *Current Opinion in Electrochemistry* (Vol. 10, pp. 143–148). Elsevier B.V. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.05.016>
- Calm, J. M. (2008). The next generation of refrigerants – Historical review, considerations, and outlook. *International Journal of Refrigeration*, 31(7), 1123–1133. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013>
- Cardoso, B. J., Lamas, F. B., Gaspar, A. R., & Ribeiro, J. B. (2017). Frigorifèges utilisés dans l'industrie alimentaire portugaise: Statut actuel. In *International Journal of Refrigeration* (Vol. 83, pp. 60–74). Elsevier Ltd. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.07.013>
- Carvalho, P. J., & Coutinho, J. A. P. (2011). The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: A contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ selectivities. *Energy and Environmental Science*, 4(11), 4614–4619. Recuperado de: <https://doi.org/10.1039/c1ee01599k>
- Chaves, I., Guevara, J., García, L., & Robayo, L. (2015). *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering* (Springer (ed.); 1th editio).

- Chen, C. C., & Song, Y. (2004). Solubility modeling with a nonrandom two-liquid segment activity coefficient model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(26), 8354–8362. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ie049463u>
- Commission, E. (2019). *Fluorinated greenhouse gases | Climate Action*. https://ec.europa.eu/clima/policies/f-gas_en
- Domínguez de María, P., & Maugeri, Z. (2011). Ionic liquids in biotransformations: From proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. In *Current Opinion in Chemical Biology* (Vol. 15, Issue 2, pp. 220–225). Elsevier Current Trends. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2010.11.008>
- Dong, L., Zheng, D., Sun, G., & Wu, X. (2011). Vapor-liquid equilibrium measurements of difluoromethane + [Emim]OTf, difluoromethane + [Bmim]OTf, difluoroethane + [Emim]OTf, and difluoroethane + [Bmim]OTf systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(9), 3663–3668. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/je2005566>
- EU. (2014). Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006 Text with EEA relevance. *Official Journal of the European Union*, 150, 195–230. Recuperado de: <http://data.europa.eu/eli/reg/2014/517/oj>
- European Environment Agency. (2017). *EEA greenhouse gas - data viewer — European Environment Agency (EEA)*. Recuperado de: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>
- Farajnejhad, A., Afshar, O. A., Khansary, M. A., Shirazian, S., & Ghadiri, M. (2016). Correlation of interaction parameters in Wilson, NRTL and UNIQUAC models using theoretical methods.

Fluid Phase Equilibria, 417, 181–186. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.02.041>

Ferreira, M. L., Pastoriza-Gallego, M. J., Araújo, J. M. M., Canongia Lopes, J. N., Rebelo, L. P. N., M Piñeiro, M., Shimizu, K., & Pereiro, A. B. (2017). Influence of Nanosegregation on the Phase Behavior of Fluorinated Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(9), 5415–5427. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00516>

Fukumoto, K., Yoshizawa, M., & Ohno, H. (2005). Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(8), 2398–2399. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ja043451i>

García, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M. (2015). Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. *Energy and Fuels*, 29(4), 2616–2644. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ef5028873>

Ghazy, M., Harby, K., Askalany, A. A., & Saha, B. B. (2016). Isothermes et cinétique d'adsorption d'une paire d'adsorption de carbone actif/difluoroéthane: théorie et expériences. *International Journal of Refrigeration*, 70, 196–205. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.01.012>

Gow, A. S. (1993). Calculation of Vapor-Liquid Equilibria from Infinite-Dilution Excess Enthalpy Data Using the Wilson or NRTL Equation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32(12), 3150–3161. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ie00024a028>

Haider, M. B., Jha, D., Marriyappan Sivagnanam, B., & Kumar, R. (2018). Thermodynamic and Kinetic Studies of CO₂ Capture by Glycol and Amine-Based Deep Eutectic Solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 63(8), 2671–2680. Recuperado de:

<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00015>

Heath, E. A. (2017). Amendment to the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer (Kigali Amendment). *International Legal Materials*, 56(1), 193–205. Recuperado de: <https://doi.org/10.1017/ilm.2016.2>

Hu, Y., Azevedo, E. G., & Prausnitz, J. M. (1983). *Lawrence Berkeley National Laboratory Recent Work Title THE MOLECULAR BASIS FOR LOCAL COMPOSITIONS IN LIQUID MIXTURE MODELS* Permalink <https://escholarship.org/uc/item/3x693561> Publication Date. Recuperado de: <https://escholarship.org/uc/item/3x693561>

Kamgar, A., Mohsenpour, S., & Esmailzadeh, F. (2017). Solubility prediction of CO₂, CH₄, H₂, CO and N₂ in Choline Chloride/Urea as a eutectic solvent using NRTL and COSMO-RS models. *Journal of Molecular Liquids*, 247, 70–74. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.101>

Lei, Z., Dai, C., & Chen, B. (2014). Gas solubility in ionic liquids. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 2, pp. 1289–1326). American Chemical Society. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/cr300497a>

Lepre, L. F., Andre, D., Denis-Quanquin, S., Gautier, A., Pádua, A. A. H., & Costa Gomes, M. (2019). Ionic Liquids Can Enable the Recycling of Fluorinated Greenhouse Gases. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(19). Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04214>

Lewis, W. K., & Whitman, W. G. (1924). Principles of Gas Absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12), 1215–1220. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ie50180a002>

Lindley, A. A., & McCulloch, A. (2005). Regulating to reduce emissions of fluorinated greenhouse

- gases. *Journal of Fluorine Chemistry*, 126(11), 1457–1462. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.09.011>
- Liu, X., Pan, P., Yang, F., & He, M. (2018). Solubilities and diffusivities of R227ea, R236fa and R245fa in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 123, 158–164. Recuperado de: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.04.004>
- Makoś, P., Fernandes, A., Przyjazny, A., & Boczkaj, G. (2018). Sample preparation procedure using extraction and derivatization of carboxylic acids from aqueous samples by means of deep eutectic solvents for gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, 1555, 10–19. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.054>
- Makoś, P., Przyjazny, A., & Boczkaj, G. (2018). Hydrophobic deep eutectic solvents as “green” extraction media for polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1570, 28–37. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.07.070>
- Mitchell, J. F. B. (1989). The “Greenhouse” effect and climate change. In *Reviews of Geophysics* (Vol. 27, Issue 1, pp. 115–139). John Wiley & Sons, Ltd. Recuperado de: <https://doi.org/10.1029/RG027i001p00115>
- Mokhtar, W. N. A. W., Bakar, W. A. W. A., Ali, R., & Kadir, A. A. A. (2014). Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1542–1548. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.017>

- Mota-Babiloni, A., Makhnatch, P., & Khodabandeh, R. (2017). Études récentes sur la substitution des HFC par des frigorigènes synthétiques alternatifs à faible GWP : performances énergétiques et impacts environnementaux. In *International Journal of Refrigeration* (Vol. 82, pp. 288–301). Elsevier Ltd. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.06.026>
- Motkuri, R. K., Annapureddy, H. V. R., Vijaykumar, M., Schaef, H. T., Martin, P. F., McGrail, B. P., Dang, L. X., Krishna, R., & Thallapally, P. K. (2014). Fluorocarbon adsorption in hierarchical porous frameworks. *Nature Communications*, 5(1), 1–6. Recuperado de: <https://doi.org/10.1038/ncomms5368>
- Muldoon, M. J., Aki, S. N. V. K., Anderson, J. L., Dixon, J. K., & Brennecke, J. F. (2007). Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(30), 9001–9009. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/jp071897q>
- Newsted, J. L., Beach, S. A., Gallagher, S. P., & Giesy, J. P. (2008). Acute and chronic effects of perfluorobutane sulfonate (PFBS) on the mallard and northern bobwhite quail. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54(3), 535–545. Recuperado de: <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9039-8>
- NIST. (2020). *National Institute of Standards and Technology (NIST)*. <https://www.nist.gov/>
- Nkuku, C. A., & LeSuer, R. J. (2007). Electrochemistry in deep eutectic solvents. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(46), 13271–13277. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/jp075794j>
- Ochoa-Herrera, V., & Sierra-Alvarez, R. (2008). Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 72(10), 1588–1593. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.029>

- Ohlin, C. A., Dyson, P. J., & Laurency, G. (2004). Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation. *Chemical Communications*, 4(9), 1070–1071. Recuperado de: <https://doi.org/10.1039/b401537a>
- Pereiro, A., Araújo, J. M. M., Esperança, J. M. S. S., & Rebelo, L. P. N. (2018). Surfactant Fluorinated Ionic Liquids. In *RSC Smart Materials* (Vols. 2018-Janua, Issue 28, pp. 79–102). Royal Society of Chemistry. Recuperado de: <https://doi.org/10.1039/9781788011839-00079>
- Pereiro, A., Araújo, J. M. M., Martinho, S., Alves, F., Nunes, S., Matias, A., Duarte, C. M. M., Rebelo, L. P. N., & Marrucho, I. M. (2013). Fluorinated ionic liquids: Properties and applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(4), 427–439. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/sc300163n>
- Pereiro, A. B., Araújo, J. M. M., Teixeira, F. S., Marrucho, I. M., Piñeiro, M. M., & Rebelo, L. P. N. (2015). Aggregation behavior and total miscibility of fluorinated ionic liquids in water. *Langmuir*, 31(4), 1283–1295. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/la503961h>
- Pereiro, A., Pastoriza-Gallego, M. J., Shimizu, K., Marrucho, I. M., Lopes, J. N. C., Piñeiro, M. M., & Rebelo, L. P. N. (2013). On the formation of a third, nanostructured domain in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, 117(37), 10826–10833. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/jp402300c>
- Pereiro, A., Tomé, L. C., Martinho, S., Rebelo, L. P. N., & Marrucho, I. M. (2013). Gas permeation properties of fluorinated ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(14), 4994–5001. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ie4002469>
- Randall, M., & Failey, C. F. (1927). The activity coefficient of gases in aqueous salt solutions. *Chemical Reviews*, 4(3), 271–284. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/cr60015a003>

- Regel-Rosocka, M., & Materna, K. (2014). Ionic Liquids for Separation of Metal Ions and Organic Compounds from Aqueous Solutions. In *Ionic Liquids in Separation Technology* (pp. 153–188). Elsevier Ltd. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63257-9.00004-3>
- Reid, R., Prausnitz, J., & Poling. (1988). *The Properties of Gases & Liquids* (4th ed. London: McGraw-Hill (ed.)).
- Ribeiro, R. P. P. L., Silva, R. J. S., Esteves, I. A. A. C., & Mota, J. P. B. (2015). Development, construction, and operation of a multisample volumetric apparatus for the study of gas adsorption equilibrium. *Journal of Chemical Education*, 92(4), 757–761. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/ed500633h>
- Rocha, M. A., & Shiflett, M. B. (2019). Water Sorption and Diffusivity in [C 2 C 1 im][BF 4], [C 4 C 1 im][OAc], and [C 4 C 1 im][Cl]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(4), 1743–1753. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05689>
- Saha, B. B., El-Sharkawy, I. I., Thorpe, R., & Critoph, R. E. (2012). Accurate adsorption isotherms of R134a onto activated carbons for cooling and freezing applications. *International Journal of Refrigeration*, 35(3), 499–505. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.05.002>
- Sandler, S. (2015). *Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction: A Step-by-Step Guide* (Wiley & Sons (ed.); 1th editio).
- Schefflan, R. (2011). *Teach yourself the basics of Aspen Plus* (John Wiley & Sons (ed.); 1th editio).
- Shiflett, M. B., Harmer, M. A., Junk, C. P., & Yokozeki, A. (2006). Solubility and diffusivity of difluoromethane in room-temperature ionic liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(2), 483–495. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/je050386z>

- Shiflett, M. B., & Yokozeki, A. (2006a). Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids. *AIChE Journal*, 52(3), 1205–1219. Recuperado de: <https://doi.org/10.1002/aic.10685>
- Shiflett, M. B., & Yokozeki, A. (2006b). Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids. *AIChE Journal*, 52(3), 1205–1219. Recuperado de: <https://doi.org/10.1002/aic.10685>
- Shiflett, M. B., & Yokozeki, A. (2008). Binary Vapor–Liquid and Vapor–Liquid–Liquid Equilibria of Hydrofluorocarbons (HFC-125 and HFC-143a) and Hydrofluoroethers (HFE-125 and HFE-143a) with Ionic Liquid [emim][Tf2N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(2), 492–497. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/je700588d>
- Shishov, A., Bulatov, A., Locatelli, M., Carradori, S., & Andruch, V. (2017). Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. In *Microchemical Journal* (Vol. 135, pp. 33–38). Elsevier Inc. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.015>
- Silva, J. M., Reis, R. L., Paiva, A., & Duarte, A. R. C. (2018). Design of Functional Therapeutic Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Ascorbic Acid. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(8), 10355–10363. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01687>
- Silverman, N., & Tasslos, D. (1984). Prediction of Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium with the Wilson Equation: Effect of the Minimization Function and of the Quality of Binary Data. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(3), 586–589. <https://doi.org/10.1021/i200026a030>
- Sircar, S. (1999). Gibbsian surface excess for gas adsorption - Revisited. *Industrial and*

Engineering Chemistry Research, 38(10), 3670–3682. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1021/ie9900871>

Sircar, Shivaji. (1985). Excess properties and thermodynamics of multicomponent gas adsorption. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 81(7), 1527–1540. Recuperado de: <https://doi.org/10.1039/F19858101527>

Sosa, J. E., Malheiro, C., Ribeiro, R. P. P. L., Castro, P. J., Piñeiro, M. M., Araújo, J. M. M., Plantier, F., Mota, J. P. B., & Pereiro, A. B. (2020). Adsorption of Fluorinated Greenhouse Gases on Activated Carbons: Evaluation of their Potential for Gas Separation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, jctb.6371. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1002/jctb.6371>

Sosa, J. E., Ribeiro, R. P. P. L., Castro, P. J., Mota, J. P. B., Araújo, J. M. M., & Pereiro, A. B. (2019). Absorption of Fluorinated Greenhouse Gases Using Fluorinated Ionic Liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(45), 20769–20778. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04648>

Tomé, L. I. N., Baião, V., da Silva, W., & Brett, C. M. A. (2018). Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. In *Applied Materials Today* (Vol. 10, pp. 30–50). Elsevier Ltd. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>

United Nations. (2012). *Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer (Ninth Edition)*. Recuperado de:
<https://books.google.com/books?hl=es&lr=&id=nxeVIMFWd8UC&oi=fnd&pg=PR9&dq=Montreal+Protocol+on+Substances+That+Deplete+the+Ozone+Layer&ots=Sf136QC2kp&sig=EXsEv21OQqgDsd48HUKZB0toVCE>

- United Nations Environment Programme. (2016). *The Kigali Amendment to the Montreal protocol: another global commitment to stop climate change*. UN Environment. Recuperado de: <https://www.unenvironment.org/es/node/20806>
- Vekariya, R. L. (2017). A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 227, p. 44). Elsevier B.V. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>
- Vieira, N. S.M., Luís, A., Reis, P. M., Carvalho, P. J., Lopes-Da-Silva, J. A., Esperança, J. M. S. S., Araújo, J. M. M., Rebelo, L. P. N., Freire, M. G., & Pereiro, A. B. (2016). Fluorination effects on the thermodynamic, thermophysical and surface properties of ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 97, 354–361. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.02.013>
- Vieira, N. S.M., Reis, P. M., Shimizu, K., Cortes, O. A., Marrucho, I. M., Araújo, J. M. M., Esperança, J. M. S. S., Lopes, J. N. C., Pereiro, A. B., & Rebelo, L. P. N. (2015). A thermophysical and structural characterization of ionic liquids with alkyl and perfluoroalkyl side chains. *RSC Advances*, 5(80), 65337–65350. Recuperado de: <https://doi.org/10.1039/c5ra13869h>
- Vieira, Nicole S.M., Bastos, J. C., Rebelo, L. P. N., Matias, A., Araújo, J. M. M., & Pereiro, A. B. (2019). Human cytotoxicity and octanol/water partition coefficients of fluorinated ionic liquids. *Chemosphere*, 216, 576–586. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.159>
- Vieira, Nicole S.M., Stolte, S., Araújo, J. M. M., Rebelo, L. P. N., Pereiro, A. B., & Markiewicz, M. (2019). Acute Aquatic Toxicity and Biodegradability of Fluorinated Ionic Liquids. *ACS*

Sustainable Chemistry and Engineering, 7(4), 3733–3741. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03653>

WALDEN, P. (1914). Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800.

Wanigarathna, D. J. A., Gao, J., Takanami, T., Zhang, Q., & Liu, B. (2016). Adsorption Separation of R-22, R-32 and R-125 Fluorocarbons using 4A Molecular Sieve Zeolite. *ChemistrySelect*, 1(13), 3718–3722. Recuperado de: <https://doi.org/10.1002/slct.201600689>

Wanigarathna, D. K. J. A., Gao, J., & Liu, B. (2018). Fluorocarbon Separation in a Thermally Robust Zirconium Carboxylate Metal-Organic Framework. *Chemistry - An Asian Journal*, 13(8), 977–981. Recuperado de: <https://doi.org/10.1002/asia.201800337>

Wanigarathna, D. K. J. A., Liu, B., & Gao, J. (2018). Adsorption separation of R134a, R125, and R143a fluorocarbon mixtures using 13X and surface modified 5A zeolites. *AIChE Journal*, 64(2), 640–648. Recuperado de: <https://doi.org/10.1002/aic.15955>

Warrag, S. E. E., Peters, C. J., & Kroon, M. C. (2017). Deep eutectic solvents for highly efficient separations in oil and gas industries. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 5, pp. 55–60). Elsevier B.V. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.013>

Wilhelm, E., Battino, R., & Wilcock, R. J. (1977). Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. *Chemical Reviews*, 77(2), 219–262. Recuperado de:
<https://doi.org/10.1021/cr60306a003>

Wilkes, J. S. (2002). A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents. In *Green Chemistry* (Vol. 4, Issue 2, pp. 73–80). Royal Society of Chemistry. Recuperado de:

<https://doi.org/10.1039/b110838g>

- Williamson, S. T., Shahbaz, K., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., & Farid, M. M. (2017). Application of deep eutectic solvents as catalysts for the esterification of oleic acid with glycerol. *Renewable Energy*, *114*, 480–488. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.046>
- Yoo, C. G., Pu, Y., & Ragauskas, A. J. (2017). Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 5, pp. 5–11). Elsevier B.V. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>
- Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 41, Issue 21, pp. 7108–7146). The Royal Society of Chemistry. Recuperado de: <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
- Zhang, Yao, Yin, J., & Wang, X. (2018). Vapor-liquid equilibrium of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene with 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-hexyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate, and 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Molecular Liquids*, *260*, 203–208. Recuperado de: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.112>
- Zhang, Yingying, Ji, X., & Lu, X. (2015). Choline-Based Deep Eutectic Solvents for Mitigating Carbon Dioxide Emissions. In *Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology* (pp. 87–116). Elsevier. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63259-3.00003-3>
- Zheng, J., Vemuri, R. S., Estevez, L., Koech, P. K., Varga, T., Camaioni, D. M., Blake, T. A., McGrail, B. P., & Motkuri, R. K. (2017). Pore-Engineered Metal-Organic Frameworks with

Excellent Adsorption of Water and Fluorocarbon Refrigerant for Cooling Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 139(31), 10601–10604. Recuperado de: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04872>

Zoubeik, M., Mohamedali, M., & Henni, A. (2016). Experimental solubility and thermodynamic modeling of CO₂ in four new imidazolium and pyridinium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 419, 67–74. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.03.009>