



EVALUACIÓN DE LAS INTERACCIONES TIOFENO E HIDROCARBUROS PARA EL ENTENDIMIENTO DE LA AFINIDAD DE LÍQUIDOS IÓNICOS (LI) DE IMIDAZOLIO A PARTIR DE VOLÚMENES DE EXCESO MOLAR Y VARIACIONES DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS.

CRISTHIAN ALBERTO MORINELLY VILLAMIZAR

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA Y QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PAMPLONA, COLOMBIA

2022

EVALUACIÓN DE LAS INTERACCIONES TIOFENO E HIDROCARBUROS PARA EL ENTENDIMIENTO DE LA AFINIDAD DE LÍQUIDOS IÓNICOS (LI) DE IMIDAZOLIO A PARTIR DE VOLÚMENES DE EXCESO MOLAR Y VARIACIONES DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS.

CRISTHIAN ALBERTO MORINELLY VILLAMIZAR

Tesis presentada para optar el título de Magister en Química

Director:

PhD, Eliseo Amado González

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA Y QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PAMPLONA, COLOMBIA

2022

DEDICATORIA

A Dios, mi familia

Y mi abuelo Luis Antonio Villamizar que murió mientras escribía este libro

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a la universidad de pamplona, al profesor Eliseo Amado, a los demás docentes del programa maestría en química por su paciencia para conmigo y por los saberes que me transmitieron, A mis compañeros de cohorte que también fueron un apoyo importante en el proceso.

RESUMEN:

Se determinaron densidades e índices de refracción de mezclas binarias de 1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato, 1-Etil-3-metilimidazolio tiocianato, 1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato, hexano, ciclohexano, benceno, heptano, nonano, dodecano con tiofeno y a partir de estos datos se calcularon propiedades de exceso como volumen de exceso molar y variación del índice de refracción a 298,15 y 308,15K.

El volumen de exceso molar y la desviación del índice de refracción para estos sistemas se ajustaron a una ecuación polinomial de Redlich-Kister.

Las densidades de las mezclas binarias con los hidrocarburos obtenidas mostraron que en fracciones ricas en hidrocarburos estas aumentan con el número de átomos de carbono, Las densidades de las mezclas disminuyeron con el aumento de la temperatura.

Los volúmenes de exceso molar fueron positivos en todo el rango de fracción molar en los solventes estudiados y aumentaron levemente con la temperatura, las variaciones en el índice de refracción tendieron hacia valores negativos en la mayoría de los casos.

Los cambios de índice de refracción produjeron valores negativos en todo el rango de fracción molar para las seis mezclas con hidrocarburos investigadas; el valor menos negativo se reporta para la mezcla benceno + tiofeno, el valor más negativo del cambio de índice de refracción es para la mezcla dodecano + tiofeno.

Para las mezclas binarias estudiadas los factores que influyen en el valor y el signo del cambio de índice de refracción y volumen de exceso molar son entre otras la diferencia en la forma, el tamaño y polaridad de las moléculas y la variación de las fuerzas existentes entre las moléculas de los compuestos puros con la adición de un nuevo componente.

Palabras clave:

Líquidos iónicos, volumen de exceso molar, cambio de índice de refracción, ecuación polinomial de Redlich-Kister, fuerzas intermoleculares.

ABSTRACT

Densities and refractive indices of binary mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, 1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate, hexane, cyclohexane, benzene, heptane, nonane, dodecane with thiophene and from these data excess properties are calculated as molar excess volume and refractive index change at 298,15 and 308,15K.

The molar excess volume and refractive index deviation for these systems were fitted to a Redlich-Kister polynomial equation.

The densities of the binary mixtures with the hydrocarbons obtained showed that in fractions rich in these hydrocarbons they increase with the number of carbon atoms. The densities of the mixtures decreased with increasing temperature.

The volumes of molar excess were positive throughout the range of molar fraction in the studied solvents and increased slightly with temperature, the variations in the refractive index tended towards negative values in most cases.

The refractive index changes produce negative values throughout the molar fraction range for the six mixtures with hydrocarbons investigated; the least negative value is reported for the benzene + thiophene mixture, the most negative value of the refractive index change is for the dodecane + thiophene mixture.

For the binary mixtures studied, the factors that influence the value and sign of the change in refractive index and molar excess volume are, among others, the difference in the shape, size and polarity of the molecules and the variation of the forces existing between them, the molecules of pure compounds with the addition of a new component.

Keywords:

Ionic liquids, molar excess volume, refractive index change, Redlich-Kister polynomial equation, intermolecular forces.

CONTENIDO

Pág.

DEDICATORIA	
AGRADECIMIENTOS.....	1
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
CONTENIDO	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	9
1. INTRODUCCIÓN:.....	9
2. MARCO REFERENCIAL	10
2.1. Los Líquidos iónicos.....	10
2.2. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos	11
2.2.1. Volumen de exceso molar y otras propiedades de mezclas binarias con líquidos iónicos de imidazolio.....	12
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL:.....	17
3.1. Reactivos:.....	17
3.2. Equipos:.....	17
3.3. Preparación de las mezclas binarias	17
3.4. Calibración del densímetro.....	18
3.5. Determinación de las densidades de las mezclas binarias.....	18
3.6. Calibración del refractómetro.....	18
3.7. Determinación de los índices de refracción de las mezclas binarias.....	18
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS:	19
4.1. Densidades e índices de refracción para las mezclas binarias	19
4.2. Determinación de los volúmenes de exceso molar y la variación en el índice de refracción.	25
5. CONCLUSIONES:.....	50
6. RECOMENDACIONES:.....	51
7. REFERENCIAS:.....	52

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Estructura propuesta por RMN ^1H del tiofeno en el LI BMIM SCN ⁶³	16
Figura 3. densidades experimentales de los sistemas binarios alcano - tiofeno a 298,15k.....	23
Figura 4. Densidades experimentales de los sistemas binarios alcano - tiofeno a 308,15k.....	24
Figura 5. Densidades experimentales de los sistemas binarios LI - Tiofeno a 298,15K.....	24
Figura 6. Densidades experimentales de los sistemas binarios LI - tiofeno a 308,15K.....	25
Figura 7. Volumen de exceso molar para los sistemas binarios a: 1-etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + tiofeno (x_2), b: 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + tiofeno (x_2), c: 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato (x_1) + tiofeno (x_2) a 298,15K y 308,15K.....	34
Figura 8. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria hexano-tiofeno	35
Figura 9. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria ciclohexano-tiofeno	35
Figura 10. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria benceno-tiofeno	36
Figura 11. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria heptano-tiofeno	36
Figura 12. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria nonano-tiofeno	37
Figura 13. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria dodecano-tiofeno	37
Figura 14. Comparación de los volúmenes de exceso molar de mezclas binarias con alcanos a 298,15K.....	38
Figura 15. Comparación de los volúmenes de exceso molar de mezclas binarias con alcanos a 308,15K.....	39
Figura 16. Comparación de los volúmenes de exceso molar para el heptano en este trabajo y los reportados previamente	40
Figura 17. Comparación de los volúmenes de exceso molar del nonano de este trabajo y los reportados previamente	40
Figura 18. Variación del índice de refracción para la mezcla 1-etil-3-metilimidazolio metano sulfonato tiofeno	41
Figura 19. Variación del índice de refracción para la mezcla 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato-tiofeno.....	42
Figura 20. Variación del índice de refracción para la mezcla 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato - tiofeno.....	42
Figura 21. Variación del índice de refracción para la mezcla hexano-tiofeno	43
Figura 22. Variación del índice de refracción para la mezcla ciclohexano-tiofeno	43
Figura 23. Variación del índice de refracción para la mezcla benceno-tiofeno	44
Figura 24. Variación del índice de refracción para la mezcla heptano-tiofeno	44
Figura 25. Variación del índice de refracción para la mezcla nonano-tiofeno	45
Figura 26. Variación del índice de refracción para la mezcla dodecano-tiofeno	45
Figura 27. Comparación de la variación en el índice de refracción para las mezclas con tiofeno de los seis alcanos estudiados a 298,15K.....	46
Figura 28. Comparación de la variación en el índice de refracción para las mezclas con tiofeno de los seis alcanos estudiados a 308,15K.....	47

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Reactivos utilizados	17
Tabla 2. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio metano sulfonato (x_1) + tiofeno (x_2).....	19
Tabla 3. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + tiofeno (x_2)	20
Tabla 4. índices de refracción y densidades para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato (x_1) + tiofeno (x_2).....	20
Tabla 5. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria hexano (x_1) + tiofeno (x_2)..	21
Tabla 6. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria ciclohexano (x_1) + tiofeno (x_2)	21
Tabla 7. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria benceno (x_1) + tiofeno (x_2)	21
Tabla 8. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria heptano (x_1) + tiofeno (x_2)	22
Tabla 9. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria nonano (x_1) + tiofeno (x_2)	22
Tabla 10. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria dodecano (x_1) + tiofeno (x_2)	23
Tabla 11. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + tiofeno (x_2)	26
Tabla 12. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + tiofeno (x_2)	26
Tabla 13. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato (x_1) + tiofeno (x_2)	27
Tabla 14. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria hexano (x_1) + tiofeno (x_2).....	27
Tabla 15. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria ciclohexano (x_1) + tiofeno (x_2)	28
Tabla 16. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria benceno (x_1) + tiofeno (x_2).....	28

Tabla 17. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria heptano (x_1) + tiofeno (x_2)29

Tabla 18. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria nonano (x_1) + tiofeno (x_2)29

Tabla 19. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria dodecano (x_1) + tiofeno (x_2).....30

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS:

LI	Líquidos Iónicos
HDS	Hidrodeshulfuración
[EtNH ₃][NO ₃]	Nitrato de etilamonio
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
VTF	Voguel – Fulcher – Tamman
BMIM-PF ₆	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphate
EMIM-NO ₃	Nitrato de 1-etil-3-metilimidazolio
TGA	Análisis termogravimétrico
EMIM-OTf	1-etil-3-metil-imidazolium-trifluorometanosulfonato
EMIM-EtSO ₄	1-etil-3-metil-imidazolium etilsulfato
NRTL	Non-Randon-Two-Liquids
UNIQUAC	UNIversal QUAsi-Chemical
BMIM-BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

1. INTRODUCCIÓN:

Los compuestos azufrados como el tiofeno en los hidrocarburos son responsables de las lluvias acidas y de la contaminación del aire y son estables a los procesos de extracción por hidrodesulfuración (HDS).

La actual legislación ambiental se enfoca en la reducción del contenido de azufre en productos derivados del petróleo¹ y en este contexto Estados Unidos², Canadá, Japón y la Unión Europea, establecen en su normatividad vigente (2016) concentraciones por debajo de 80ppm³, Marruecos estableció límites de 50 ppm en 2009, y Túnez requirió 50 ppm de azufre en sus combustibles entre 2014-2015, Croacia, Rusia y Turquía adoptaron normas de 50 ppm entre 2008 y 2010, En la industria petroquímica la técnica que se utiliza para extraer el azufre desde los derivados del petróleo es la hidrodesulfuración (HDS), Esta técnica requiere de altas inversiones en equipos y en operación por su alto consumo de hidrógeno y condiciones de altas temperatura y presión. Además, algunos compuestos orgánicos azufrados tales como tioles y tiofenoles son muy estables al proceso de HDS^{4 5 6 7}. Teniendo en cuenta los altos costos de la HDS y con el fin de satisfacer las estrictas regulaciones ambientales para disminuir el contenido de azufre en los productos derivados del petróleo es necesario combinar diferentes técnicas y desarrollar nuevos enfoques en este campo. Para la extracción de compuestos azufrados desde el diésel y la gasolina una de las tecnologías más promisorias es el desarrollo de procesos de extracción líquido-líquido utilizando como disolventes LI^{8 9 10 11}. Para el desarrollo de procesos de extracción líquido - líquido de compuestos azufrados aromáticos del diésel y otros combustibles se hace necesario el conocimiento de las interacciones de los hidrocarburos con dichos compuestos azufrados, además de la búsqueda de LI promisorios para estos procesos de extracción. Una de las maneras de obtener información es mediante el estudio de propiedades de mezcla como volúmenes de exceso molar e índices de refracción que pueden ser relacionados con las propiedades microscópicas de los componentes. En este trabajo se analizaron mezclas binarias de tiofeno con diferentes hidrocarburos a las temperaturas de 298,15 y 308,15K, se obtuvieron los volúmenes de exceso molar y las variaciones en el índice de refracción y estos datos se interpretaron a partir de las posibles interacciones de los componentes.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1. Los Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LI) son sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperaturas por debajo de los 100°C¹²⁻¹⁴. Debido a los enlaces iónicos y a las características individuales de cada ion, los LI poseen varias propiedades de utilidad. Los LI son sales orgánicas con iones muy asimétricos y voluminosos que presentan fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales¹⁴. Su estructura presenta un catión orgánico con un heteroátomo (N, P o S), como por ejemplo los LI basados en el catión imidazolio, piridinio, pirrolidinio, alquil amonio, fosfonio y sulfonio, asociado a un anión orgánico o inorgánico como por ejemplo los LI basados en los aniones alquil sulfato, haluro, nitrato, acetato, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato.

Los LI comenzaron a ser estudiados desde 1914, cuando Walden sintetizó el primer LI a temperatura ambiente, el nitrato de etilamonio ([EtNH₃][NO₃] P,F, 12°C)¹⁵. A partir de los años ochenta. Seddon y su equipo empezaron a utilizar los LI como disolventes polares no acuosos; las principales propiedades fisicoquímicas de los LI son: (i) en una atmosfera inerte permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas (entre 200 y 300°C); (ii) a temperatura y presión atmosférica tienen bajas presiones de vapor; (iii) poseen una amplia estabilidad electroquímica, una elevada conductividad iónica en ausencia de agua (es decir, una movilidad iónica elevada), y una estabilidad química importante^{16,17}.

El objetivo de la "Química Verde" es crear una química amigable con el medio ambiente y por tanto, pretende desarrollar procesos cíclicos que reduzcan o eliminen la producción de sustancias contaminantes¹⁸. Desde esta perspectiva, los LI han sido propuestos como potenciales solventes "verdes" debido a su presión de vapor insignificante, esto hace que en sus aplicaciones no se emitan compuestos orgánicos volátiles (COVs) y que sean una clase de compuestos con las características necesarias para reemplazar los actuales solventes orgánicos tradicionales en procesos de extracción líquido-líquido, con lo cual se generarían nuevas tecnologías limpias y eficientes en procesos de separación¹⁹⁻²³.

El creciente interés académico e industrial por la tecnología de LI es representado por el aumento anual del número de publicaciones relacionadas con sus propiedades termodinámicas y sus posibles aplicaciones industriales, que a comienzo de 1990 eran menos de 100 pasando a más de 800 artículos publicados en el 2010 (de solamente el catión de imidazolio) y miles en la actualidad; los principales temas de publicación son: propiedades fisicoquímicas de LI puros y sus mezclas con otros solventes; aplicación de los LI como solventes en procesos de biocatálisis, polimerización, reacciones orgánicas y catalíticas; aplicación de los LI en la recuperación de iones metálicos mediante procesos de extracción líquido-líquido; viabilidad técnica de usar los LI como solventes para separación de mezclas azeotrópicas; aplicación de los LI en química analítica (técnicas instrumentales), electroquímica y nanomateriales^{15,24-26}.

2.2. *Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos*

Las características fisicoquímicas de los LI se pueden alterar por la presencia de impurezas que se adquieren durante su síntesis. La presencia de agua puede reducir la densidad y la viscosidad de los LI; pero también puede afectar sus propiedades químicas; por ejemplo, en el caso del anión PF_6^- los rastros de agua pueden generar la descomposición del anión y formar HF ²⁷⁻³⁰. Los LI son por lo general más densos que el agua; muchos de los valores de densidad divulgados están generalmente a 20 o 25 °C; el índice de refracción de los LI es superior al índice de refracción aceptado para el agua 1,3333; son más viscosos que los solventes tradicionales; la dependencia de la viscosidad con la temperatura en los LI es más compleja que en los solventes moleculares, porque la mayoría no siguen el comportamiento ordinario de Arrhenius^{31,32}. La mayoría de los estudios reportados hasta la fecha se ajustan a la ecuación VTF (Vogel – Fulcher – Tamman), que agrega un parámetro adicional relacionando la temperatura de transición vítrea con un término exponencial. La solubilidad de LI en agua se puede medir utilizando electrodos de ion selectivo; se han reportado a 21 °C valores de 2,12% (0,075 mol*L⁻¹) para el LI BMIM-PF₆ y de 0,77% (0,018 mol*L⁻¹) para el LI BMIM-Tf₂N.³³⁻³⁵

La conductividad eléctrica ha sido medida analizando el efecto del tipo de anión del LI; se reportan valores de 7,9, 6,1 y 7,2 x 10⁻³ S*cm⁻¹ para los LI EMIM-NO₃, EMIM-PF₆ y EMIM-Cl.

Los LI son muy estables térmicamente y su temperatura inicial de descomposición no es un impedimento para su utilización en un amplio número de reacciones químicas; la temperatura a la cual el LI empieza a descomponerse en un ensayo de TGA (Análisis termogravimétrico) está bien definida, es fácil de medir y se puede considerar como un ensayo reproducible. Los LI con temperaturas más altas de inicio de descomposición en el ensayo TGA son más estables que los LI que presentan temperaturas más bajas; lo anterior, cuando el ensayo de TGA se realiza bajo las mismas condiciones. En los casos en que se requiere estabilidad a largo plazo a una temperatura relativamente alta, se deben realizar experimentos de estabilidad isotérmica a la temperatura de trabajo^{36,37}.

H, Ngo, mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial encontró que la estabilidad térmica de LI de imidazolium depende del efecto de los aniones usados y que la presión de vapor de los LI es muy baja a temperaturas cercanas a la temperatura de descomposición térmica (400 °C); por ejemplo, la temperatura de descomposición térmica para el EMIM-(PF₆) fue reportada en 375 °C; mientras que para el EMIM-Cl la temperatura reportada fue de 285 °C.³⁸

A, Diedrichs, determinó por calorimetría de barrido diferencial la capacidad calorífica de LI de imidazolium; por ejemplo, para el LI EMIM-OTf (1-etil-3-metil-imidazolium-trifluorometanosulfonato) a 320,15 K se reporta una capacidad calorífica de 388 J/(mol K); los valores para el agua y el benceno a esta misma temperatura son respectivamente 74,93 J/(mol K) y 140,85 J/(mol K).³⁹

Los estudios de estabilidad isotérmica (temperatura constante en un intervalo de tiempo) para LI de imidazolium con el anión PF_6^- , permiten concluir que estos LI no son convenientes para aplicaciones que requieren estabilidad térmica a largo plazo a temperaturas superiores

a los 200 °C. Temperatura a la cual los LI presentan un fenómeno conocido como carbonización que se manifiesta con un color oscuro que causa un deterioro en sus propiedades⁴⁰.

Las propiedades fisicoquímicas de los LI de imidazolium se ven afectadas con la naturaleza del anión que acompaña el catión de imidazolium; H, Tozuda, encontró que la temperatura de descomposición térmica de los LI BMIM depende de la especie aniónica en el siguiente orden: $\text{PF}_6 > \text{BF}_4 > (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N} > \text{CF}_3\text{SO}_3 > (\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N} > \text{CF}_3\text{CO}_2$.⁴¹⁻⁴³

La utilización creciente de LI en los procesos químicos y su mezcla con otros solventes, requiere el estudio de calores de dilución, el estudio de equilibrio de fases, la determinación de los coeficientes de actividad y el estudio de propiedades de mezcla como la densidad, viscosidad e índice de refracción⁴⁴.

Se han determinado a 298,15 K densidad e índice de refracción de las mezclas binarias del LI BMIM- BF_4 con solventes moleculares (etanol, nitrometano, 1,3-dicloropropano, dietilenglicol monoetil éter o etilenglicol); a esta temperatura las mezclas binarias LI + (etanol, nitrometano, 1,3-dicloropropano, dietilenglicol monoetil éter) presentaron valores negativos de volumen de exceso; la mezcla binaria LI + etilenglicol presentó un volumen de exceso positivo⁴⁵,

El equilibrio de fases de sistemas binarios del LI EMIM- EtSO_4 (1-etil-3-metil-imidazolium etilsulfato) con hidrocarburos, cetonas y éteres fue reportado por U, Domanska; para los sistemas binarios LI + (benceno o tolueno) a 298,15 K se encontró que el rango de miscibilidad iniciaba en fracciones molares 0,42 y 0,89 de LI respectivamente, Es decir, cualquier fracción molar de LI por debajo de estos valores indica la presencia de dos fases en equilibrio⁴⁶,

Se han realizado estudios de coeficientes de actividad y equilibrio de fases en sistemas que contienen LI; A, Heintz, determinó los coeficientes de actividad a dilución infinita de solutos polares (metanol, etanol, propanol, etc.) en el LI 4-metil-N-butil-pyridinium-tetrafluoroborato usando cromatografía gas-líquido⁴⁷, A, Pereiro, reportó estudios relacionados con equilibrio líquido-líquido de sistemas que contienen LI de imidazolium; en uno de sus estudios presenta propiedades del HMIM(PF_6) con carbonatos, cetonas y acetatos de alquilo; los datos experimentales incluyen densidad, volumen de exceso molar e índices de refracción; en un estudio similar, densidades experimentales, índices de refracción y velocidad del sonido son reportadas para mezclas binarias de etanol con BMIM-(MeSO_4), BMIM-(PF_6), HMIM-(PF_6) y OMIM-(PF_6) entre 293,15 K y 303,15 K, El equilibrio líquido-líquido de las mezclas binarias de los LI con etanol se correlacionaron con NRTL (Non-Randon-Two-Liquids) y UNIQUAC (UNlversal QUAsi-Chemical); posteriormente, estudió el sistema ternario 2-butanona-etanol-EMIM- MeSO_4 ; los valores obtenidos fueron correlacionados con NRTL⁴⁸⁻⁵⁰.

2.2.1. Volumen de exceso molar y otras propiedades de mezclas binarias con líquidos iónicos de imidazolio

El efecto de la longitud de cadena del catión de imidazolio se ha analizado con los líquidos iónicos BMIM- PF_6 , HMIM- PF_6 y OMIM- PF_6 , donde se deja fija la estructura del anión

(hexafluorofosfato) y se varia la longitud de la cadena alquílica del catión de imidazolio (butil, hexil y octil); mezclados cada uno con etanol, 2-butanona y acetato de etilo; a 298,15K se reportan volúmenes de exceso molar negativos para las 9 mezclas⁵¹⁻⁵⁴

El volumen de exceso molar negativo en las mezclas binarias BMIM-PF₆, HMIM-PF₆ y OMIM-PF₆ con etanol indica que las interacciones entre las moléculas de líquido iónico y etanol son más fuertes que las interacciones entre moléculas de los componentes puros; a 298,15 K se reporta un rango de inmiscibilidad en fracción molar de líquido iónico desde 0,0056 hasta 0,4960 para la mezcla BMIM-PF₆ + etanol⁵¹⁻⁵⁴; las otras dos mezclas son miscibles en todo el rango de fracción molar, el aumento de longitud de cadena alquílica del catión del líquido iónico de imidazolio desde butil hasta octil afecta la polaridad del líquido iónico favoreciendo su miscibilidad con etanol.

El efecto de la naturaleza del anión del LI ha sido reportado por ejemplo para mezclas binarias BMIM-BF₄, BMIM-PF₆ y BMIM-MeSO₄ con etanol, manteniendo la estructura del catión de imidazolio^{45,51} y variando la estructura del anión reportando volúmenes de exceso molar negativos a la temperatura de 298,15K las mezclas con metilsulfato y tetrafluoroborato son miscibles en todo el rango de fracción molar, la mezcla de BMIM-PF₆ con etanol presenta una zona de inmiscibilidad.

Para los sistemas binarios etanol + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y agua + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato a las temperaturas de 298,15, 313,15 y 328,15K y presión atmosférica, en todo el rango de composición, han sido reportados los volúmenes molares en exceso, las desviaciones de viscosidad y las desviaciones en la compresibilidad isoentrópica, se determinaron a partir de datos experimentales, Estos datos se ajustaron a la ecuación de Redlich-Kister para probar la calidad de los valores experimentales, Los volúmenes molares en exceso calculados son negativos en todo el rango de composición para el sistema de etanol + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y negativos para el sistema binario de agua + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato, excepto para grandes concentraciones de agua a 298,15 y 313,15 K, Las desviaciones en el índice de refracción son positivas para ambos sistemas binarios en todo el rango de composición, Los índices de refracción se determinaron a 298,15 K para los dos sistemas binarios estudiados⁵⁵.

Se midieron y compararon la dependencia de la temperatura en las densidades viscosidades e índices de refracción de siete mezclas de LI así como de los componentes puros, los resultados mostraron propiedades intermedias entre las de dos de los LI iniciales, Estos resultados indican que las propiedades de los LI se pueden ajustar fácilmente mezclando a temperatura ambiente en función de sus aplicaciones⁵⁶.

Se midieron densidades, conductividades eléctricas, viscosidades dinámicas y tensiones superficiales de 1-cianopropil-3-metilimidazolio bis(fluorosulfonil)imida y de 1-cianopropil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato puros y dos sistemas binarios con acetoneitrilo a temperaturas de 288,15 a 323,15 K a 101 kPa dentro de todo el rango de composición, Se reportaron valores negativos para los volúmenes de exceso molar y estos disminuyeron con el aumento de la temperatura, Se emplearon cálculos DFT y espectro IR para describir las interacciones intermoleculares entre los iones LI y las moléculas de solvente⁵⁷.

La densidad y la viscosidad del tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] y el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] y sus mezclas binarias dentro de las temperaturas de 303,15 K a 323,15 K y a presión ambiental fueron determinadas, El volumen molar y la viscosidad de las mezclas binarias de LI se predijeron a través de reglas de mezcla ideales que mostraron que se observaron desviaciones casi nulas para las mezclas de LI y su mezcla fue notablemente cercana al comportamiento ideal lineal en los volúmenes molares, mientras que ocurrieron errores comparativamente grandes en la viscosidad, Además, el volumen molar de los LI puros investigados y sus mezclas bien podría predecirse mediante un modelo predictivo presentado por Valderrama et al⁵⁸.

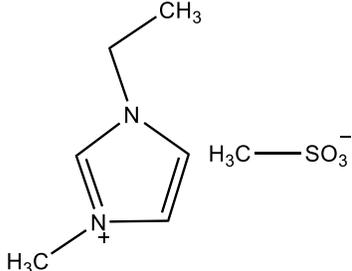
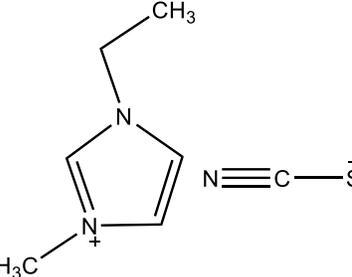
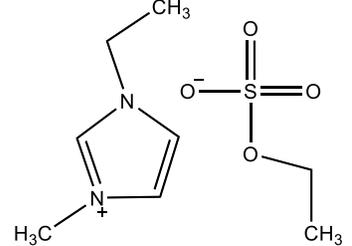
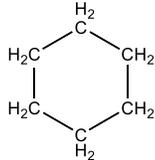
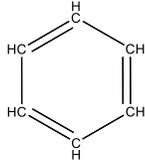
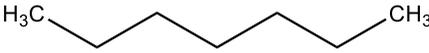
Se han medido las densidades de diferentes sistemas binarios compuestos por alcanos como heptano, octano, nonano o decano y tiofeno a diferentes temperaturas obteniendo volúmenes de exceso molar a partir de estos resultados experimentales mostrando por ejemplo que, para alcanos alifáticos de 6, 7, 8 y 9 carbonos los volúmenes molares en exceso exhiben desviaciones positivas del comportamiento ideal^{59,60}.

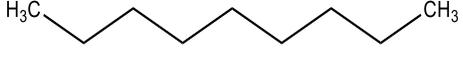
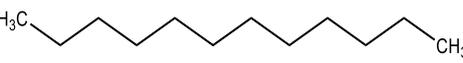
El efecto en el tamaño de la cadena alquílica del grupo cetona se analiza en el estudio de tres mezclas binarias del líquido iónico HMIM-PF₆ con acetona, 2-butanona y 2-pentanona donde se obtuvieron volúmenes de exceso molar negativos para todas las fracciones molares analizadas a la temperatura de 298,15 K, La reducción del volumen de exceso molar se hace menor con el aumento de la longitud de cadena de la cetona desde 3 hasta 5 carbonos; el aumento de la cadena alquílica a lado y lado del enlace (C=O) causa una disminución de la efectividad del empaquetamiento de la cetona en el líquido iónico y por consiguiente una disminución de la desviación del volumen de exceso⁶¹.

Los cambios en los índices de refracción en las mezclas se dan debido a cambios en el comportamiento óptico de las mezclas líquidas a causa de perturbaciones electrónicas durante la realización de la mezcla, El análisis de los volúmenes de exceso molar desde el punto de vista microscópico, es dependiente principalmente de las interacciones que existen entre las moléculas de los líquidos, y estas interacciones pueden detectarse mediante medidas de la densidad de las mezclas y de los compuestos puros, De esta manera las interacciones moleculares que podrían ocurrir basadas en la estructura de los componentes nos brindan una explicación de los cambios en propiedades macroscópicas como la densidad y el índice de refracción⁶².

Las estructuras de los líquidos iónicos y de los solventes orgánicos estudiados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Estructuras moleculares de las sustancias estudiadas.

Compuesto	Estructura
1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato	
1-Etil-3-metilimidazolio tiocianato	
1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato	
Tiofeno	
Hexano	
Ciclohexano	
Benceno	
Heptano	

Nonano	
Dodecano	

En resumen, la comunidad científica ha sido testigo de una creciente investigación en el área de los LIs, la literatura ha señalado procesos basados en tecnología de LIs que ya se están aplicando en plantas reales, Entre los campos de aplicación de estos compuestos cabe destacar el uso de LIs como disolventes para procesos de extracción líquido-líquido, El futuro de los LIs en este tipo de procesos se puede mejorar por el reciente descubrimiento de LIs mutuamente inmiscibles que pueden generar varias capas para ser aplicadas en la separación de múltiples componentes en una sola etapa del proceso de extracción, Considerar el uso de LIs como disolventes en los procesos de extracción líquido-líquido supone el uso de una tecnología respetuosa con el medio debido a las potenciales propiedades de los LIs (LIs no tienen presión de vapor apreciable a temperaturas y presiones moderadas) en procesos de separación utilizando tecnologías “limpias” ya que se considera que es fundamental recuperar el disolvente utilizado en la separación para reutilizarlo en el proceso de producción, minimizando los residuos industriales, Así, podemos considerar que la sustitución de los actuales disolventes, empleados en los procesos de separación a nivel industrial, por los LIs está asociada a una serie de ventajas como son el desarrollo de procesos más sencillos o al hecho de que la recuperación y reutilización de estos agentes separadores pueda realizarse mediante procesos como la evaporación, aspecto que contribuye de forma clara a la viabilidad económica del proceso, Desde este punto de vista se hace importante los datos de LI en mezclas y sus posibles interacciones con solventes para así poder determinar cuáles de estos LI son más promisorios en procesos de extracción líquido -líquido.

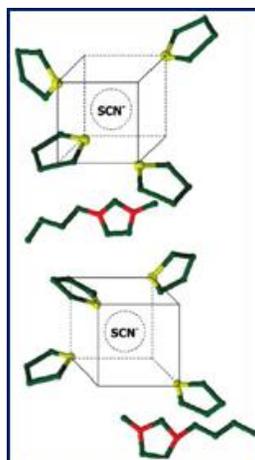


Figura 1. Estructura propuesta por RMN ^1H del tiofeno en el LI BMIM SCN⁶³

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL:

3.1. Reactivos:

Tabla 2. Reactivos utilizados

<i>Compuesto</i>	<i>Número de CAS</i>	<i>Pureza</i>	<i>Marca</i>
1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato	145022-45-3	≥95%	Aldrich
1-Etil-3-metilimidazolio tiocianato	331717-63-6	≥99,0%	Sigma-Aldrich
1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato	342573-75-5	≥95%	Sigma-Aldrich
Tiofeno	110-02-1	≥99,0%	Merck
Hexano	110-54-3	98,5%	Merck
Ciclohexano	110-82-7	99,5%	Merck
Heptano	142-82-5	99%	Sigma-Aldrich
Nonano	111-84-2	≥99,0%	Sigma-Aldrich
Benceno	71-43-2	99,8%	Sigma-Aldrich
Dodecano	112-40-3	≥99,0%	Sigma-Aldrich

3.2. Equipos:

Refractometro automatico RUDOLPH (J357 Automatic refractometer) con precisión +/- 0,00001; con control de temperatura (+/- 0,01 K)

Balanza Analítica Ohaus con una precisión de +/- 0,0001 g

Densímetro automático Rudolph DDM 2911 con una precisión de 0,00005 g/cm³

Termostato PolyScience con una precisión de ± 0,01 K.

3.3. Preparación de las mezclas binarias

Las mezclas binarias de tiofeno-LI y tiofeno-hidrocarburo en el rango de 0 a 1 de fracción molar se prepararon de la siguiente manera, taramos viales de vidrio de unos 10 mL, perfectamente limpios, y con sumo cuidado introducimos los líquidos separadamente, pesándolos con una balanza Ohaus, con una precisión de 0,0001 g; la cantidad de cada reactivo es determinada previamente con una hoja de cálculo Excel que tiene como datos de entrada: formula molecular de los componentes de la mezcla y la fracción molar requerida; El dato de salida son la masa de los dos componentes, El orden de pesada de estos componentes está relacionado a la mayor o menor toxicidad/volatilidad que presentan, siendo el más tóxico/volátil el que se añade en último lugar, Realizadas las pesadas los frascos se cierran con tapones de rosca y juntas de teflón, con el objeto de evitar posibles

pérdidas por evaporación, que producirían cambios en la fracción molar de las mezclas, La composición de las mezclas se calcula en fracción molar utilizando pesos atómicos recomendadas por la IUPAC en 1995; la precisión en fracción molar es de 0,0002.

3.4. Calibración del densímetro

El densímetro se calibro usando agua doblemente destilada como estándar y se tomaron las densidades para esta en una rampa de temperatura de 293,15 hasta 323,15K tomando medidas cada 5K, esto se realizó por triplicado para verificar la consistencia y precisión de los datos.

Además de esta calibración, el equipo había sido calibrado con diferentes estándares por la casa comercial casa científica por tratarse de un equipo recién adquirido.

3.5. Determinación de las densidades de las mezclas binarias

Una vez preparada la mezcla deseada esta se inyecta de manera manual en el densímetro digital cuidando que no queden burbujas en el porta muestras (usando la cámara del equipo) y se determinó la densidad por triplicado para cada muestra según el método programado en el equipo a las dos temperaturas deseadas (298,15 y 308,15K).

3.6. Calibración del refractómetro

Para la calibración del refractómetro se usó un estándar de agua y etanol suministrado por el fabricante y se realizaron medidas del índice de refracción en el rango de temperatura de 293,15 a 323,15K con medidas cada 5K para los dos líquidos, los resultados se compararon con los reportados para los estándares que estuvieron en el rango normal de error del equipo.

3.7. Determinación de los índices de refracción de las mezclas binarias

Con una jeringa se tomó de los viales cada una de las mezclas inmediatamente fueron preparadas y se colocó sobre el porta muestras del refractómetro digital verificando que la calidad de la muestra que pide el equipo fuera buena, seguidamente se tomaron las lecturas por triplicado para cada una de las dos temperaturas y se reportó el promedio de los datos.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS:

4.1. Densidades e índices de refracción para las mezclas binarias

A continuación, se presentan (tabla 3) las densidades e índices de refracción de los componentes puros a las dos temperaturas trabajadas.

Tabla 3. Propiedades de los componentes puros

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	ρ (g/cm ³)		η_D	
		298,15K	308,15K	298,15K	308,15K
1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato	206,26	1,24230	1,23539	1,49566	1,49296
1-Etil-3-metilimidazolio tiocianato	169,25	1,11581	1,10969	1,55082	1,54821
1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato	236,29	1,20500	1,19300	1,47672	1,47409
Tiofeno	84,14	1,05864	1,04677	1,52557	1,51926
Hexano	86,17	0,66609	0,65632	1,37613	1,37080
Ciclohexano	84,16	0,7740	0,7646	1,42362	1,41809
Heptano	100,2	0,67986	0,67131	1,39211	1,38723
Nonano	128,16	0,71396	0,70614	1,40313	1,39853
Benceno	78,11	0,87371	0,86299	1,49744	1,49120
Dodecano	170,34	0,74530	0,73806	1,41957	1,41530

Los valores de densidad e índice de refracción para las mezclas binarias en función de la fracción molar a 298,15K y 308,15K son presentados en la tabla 4 a la 12.

Tabla 4. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio metano sulfonato (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ (g x cm ⁻³)	
	1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52557	1,51926	1,05864	1,04677
0,10394	1,50606	1,50497	1,11160	1,10309
0,20058	1,50510	1,50110	1,18695	1,17859
0,30120	1,50870	1,50415	1,18455	1,17623
0,39734	1,50462	1,50218	1,18716	1,18058
0,51182	1,50263	1,49482	1,19786	1,19065
0,58505	1,49741	1,49440	1,20660	1,20002
0,69626	1,49677	1,49416	1,21981	1,21410
0,80141	1,49673	1,49363	1,23070	1,22637
0,87835	1,49610	1,49382	1,23585	1,23252
1,00000	1,49566	1,49296	1,24230	1,23539

Tabla 5. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	1-Etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium tiocianato (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	1-Etil-3-methylimidazolium tiocianato (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium tiocianato (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,05071	1,52727	1,52198	1,06405	1,05288
0,11138	1,53204	1,52490	1,07098	1,06043
0,17635	1,53391	1,52781	1,07743	1,06746
0,24976	1,53587	1,53073	1,08386	1,07450
0,33302	1,53959	1,53364	1,09025	1,08135
0,42740	1,54240	1,53655	1,09664	1,08825
0,53502	1,54520	1,53947	1,10303	1,09527
0,66096	1,54801	1,54238	1,10933	1,10210
0,81979	1,54994	1,54530	1,11221	1,10572
1,00000	1,55082	1,54821	1,11581	1,10969

Tabla 6. índices de refracción y densidades para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium Etil Sulfato (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,03659	1,52011	1,51396	1,07324	1,06210
0,08103	1,51390	1,51021	1,08927	1,07856
0,13479	1,50919	1,50457	1,10625	1,09546
0,19189	1,50298	1,50007	1,12239	1,11149
0,26391	1,49695	1,49856	1,13960	1,12914
0,34583	1,49133	1,49200	1,15618	1,14521
0,45134	1,48738	1,48732	1,17321	1,16190
0,58130	1,48213	1,48299	1,18687	1,17728
0,76535	1,47964	1,47863	1,19589	1,18623
1,00000	1,47672	1,47409	1,20500	1,19300

Tabla 7. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria hexano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,12017	1,49895	1,49296	0,98506	0,97359
0,26195	1,47104	1,46133	0,90853	0,89749
0,39282	1,44478	1,43453	0,84962	0,83901
0,50061	1,42819	1,42284	0,80556	0,79522
0,60769	1,41366	1,40933	0,76725	0,75730
0,70409	1,40176	1,39618	0,73529	0,72549
0,78968	1,39204	1,38672	0,70981	0,70044
0,86275	1,38452	1,37903	0,69005	0,68111
0,93330	1,37800	1,37280	0,67457	0,66551
1,00000	1,37613	1,37080	0,66609	0,65632

Tabla 8. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria ciclohexano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,0586	1,0469
0,10092	1,51024	1,50442	1,0799	1,0064
0,20250	1,49593	1,49045	0,9802	0,9689
0,30237	1,48430	1,47856	0,9471	0,9361
0,41093	1,47178	1,46645	0,9131	0,9025
0,49782	1,46282	1,45705	0,8885	0,8780
0,59823	1,45328	1,44758	0,8618	0,8516
0,69592	1,44493	1,43939	0,8380	0,8279
0,79879	1,43685	1,43148	0,8146	0,8048
0,89988	1,42986	1,42434	0,7934	0,7837
1,00000	1,42362	1,41809	0,7740	0,7646

Tabla 9. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria benceno (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,10784	1,52144	1,51573	1,03637	1,02474
0,21010	1,51789	1,51286	1,01589	1,00433
0,31357	1,51516	1,50990	0,99571	0,98425

0,41756	1,51227	1,50686	0,97594	0,96459
0,51842	1,50930	1,50408	0,95722	0,94598
0,59979	1,50700	1,50185	0,94244	0,93130
0,71525	1,50401	1,49874	0,92195	0,91093
0,79817	1,50190	1,49646	0,90757	0,89663
0,90507	1,49885	1,49358	0,88943	0,87861
1,00000	1,49744	1,49120	0,87371	0,86299

Tabla 10. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria heptano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2)	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2)	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2)	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2)
	298,15K	308,15K	298,15K	308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,08881	1,50594	1,49960	0,99921	0,98773
0,16045	1,48631	1,48012	0,95708	0,94599
0,24718	1,46830	1,46240	0,91226	0,90156
0,36120	1,45026	1,44204	0,86211	0,85179
0,43557	1,43872	1,43137	0,83294	0,82291
0,54298	1,42480	1,41692	0,79510	0,78539
0,65113	1,41036	1,40355	0,76215	0,75280
0,72704	1,40508	1,39901	0,74148	0,73229
0,86086	1,39457	1,38845	0,70915	0,70035
1,00000	1,39211	1,38723	0,67986	0,67131

Tabla 11. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria nonano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2)	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2)	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2)	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2)
	298,15K	308,15K	298,15K	308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,06992	1,50538	1,49948	1,00601	0,99466
0,14102	1,48907	1,48290	0,96134	0,95052
0,22052	1,47341	1,46683	0,91871	0,90838
0,30434	1,45891	1,45321	0,88157	0,87168
0,39686	1,44725	1,44006	0,84706	0,83754
0,46816	1,43984	1,43327	0,82420	0,81501
0,59326	1,42678	1,42435	0,78993	0,78113
0,72313	1,41740	1,41197	0,76036	0,75200
0,85110	1,41045	1,40493	0,73688	0,72877
1,00000	1,40313	1,39853	0,71396	0,70614

Tabla 12. Índices de refracción y densidades para la mezcla binaria dodecano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	η_D		ρ ($g \times cm^{-3}$)	
	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	1,52556	1,51907	1,05864	1,04685
0,04926	1,50947	1,50345	1,01472	1,00342
0,11568	1,49261	1,48444	0,96778	0,95719
0,17767	1,48014	1,47390	0,93183	0,92173
0,24936	1,46808	1,46288	0,89885	0,88925
0,32506	1,45896	1,45344	0,86950	0,86033
0,41917	1,44886	1,44382	0,84032	0,83161
0,51930	1,44074	1,43609	0,81571	0,80739
0,65429	1,43250	1,42797	0,78879	0,78092
0,81241	1,42579	1,42140	0,76615	0,75857
1,00000	1,41957	1,41530	0,74530	0,73806

Para cada sistema se midieron al menos nueve composiciones diferentes distribuidas a lo largo del intervalo de composición. Las densidades se representan en función de la composición de alcanos en la figura 5 y 6 para cada sistema.

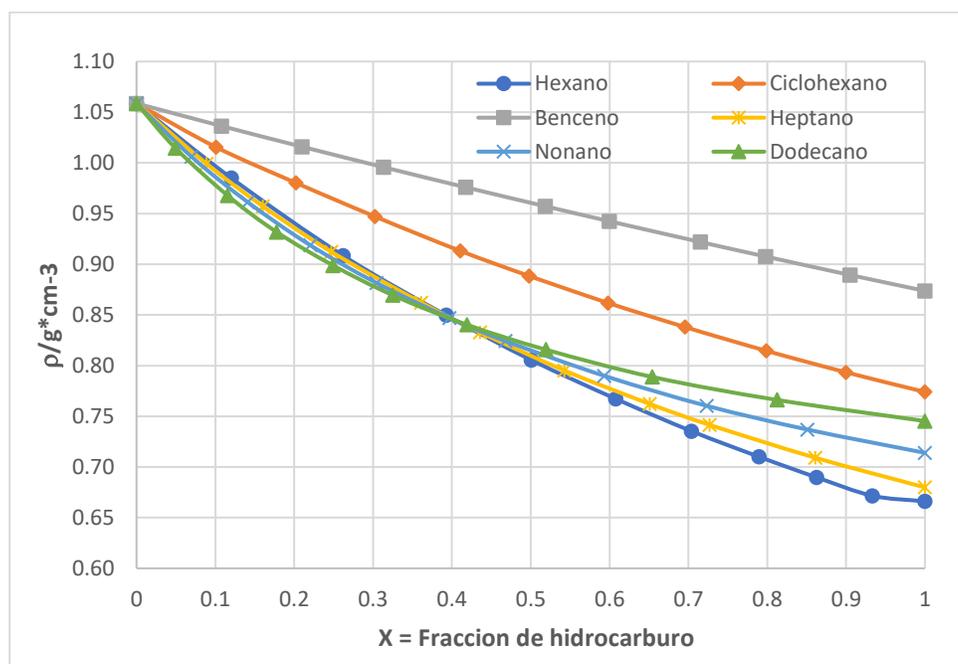


Figura 2. densidades experimentales de los sistemas binarios alcano - tiofeno a 298,15k

Cuando se compararon las densidades de los seis sistemas binarios a la misma temperatura, se encontró que, en la región rica en alcanos, las densidades aumentaron de la siguiente manera: benceno > ciclohexano > dodecano > nonano > heptano > hexano como se observa

en la figura 5, Sin embargo, en la región rica en tiofeno los valores de densidad son muy similares lo que indica que los valores de densidad están mayormente influenciados por la presencia de altas concentraciones de tiofeno en las mezclas binarias.

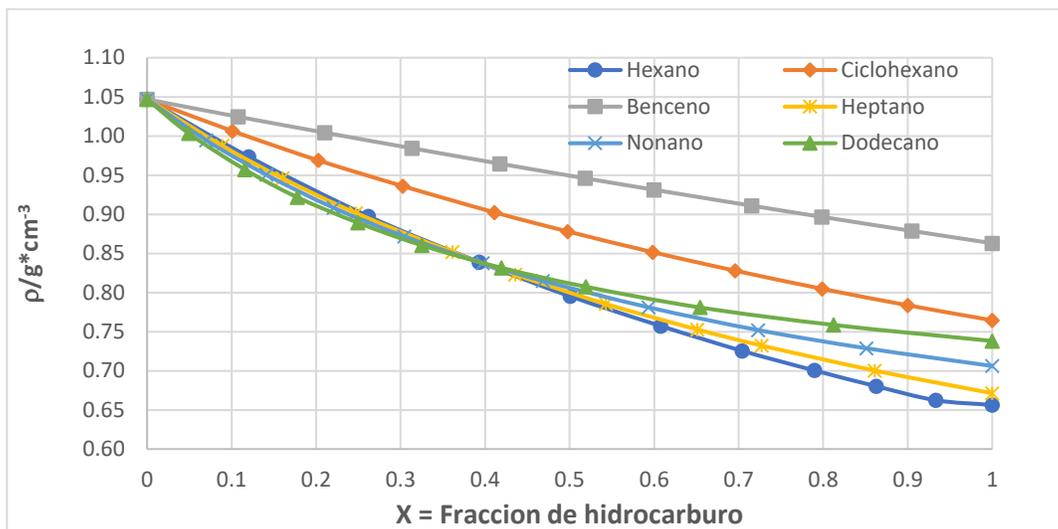


Figura 3. Densidades experimentales de los sistemas binarios alcano - tiofeno a 308,15K

Los valores de densidad disminuyeron en todos los sistemas binarios hidrocarburo - tiofeno con el aumento de la temperatura de 298,15 a 308,15K así como en las mezclas con LI como se puede ver en las tablas de la 4 a la 12 y en las figuras 5 y 6 donde se muestran los datos de densidad de las mezclas con tiofeno para los seis hidrocarburos trabajados.

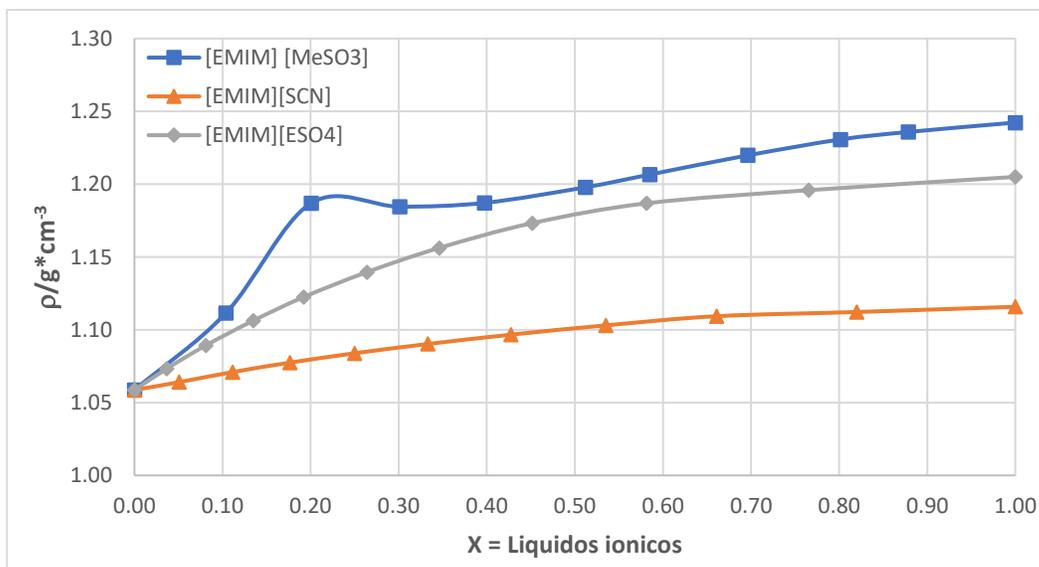


Figura 4. Densidades experimentales de los sistemas binarios LI - Tiofeno a 298,15K

Para el caso de las densidades de las mezclas con líquidos iónicos y tiofeno a la misma temperatura se observa que en la región donde predomina la fase de LI las densidades se dan en el siguiente orden $[EMIM][MeSO_3] > [EMIM][SCN] > [EMIM][ESO_4]$, Mientras que en

las fracciones ricas en tiofeno los valores de densidad tienden al mismo valor como se muestra en la figura 7 y 8

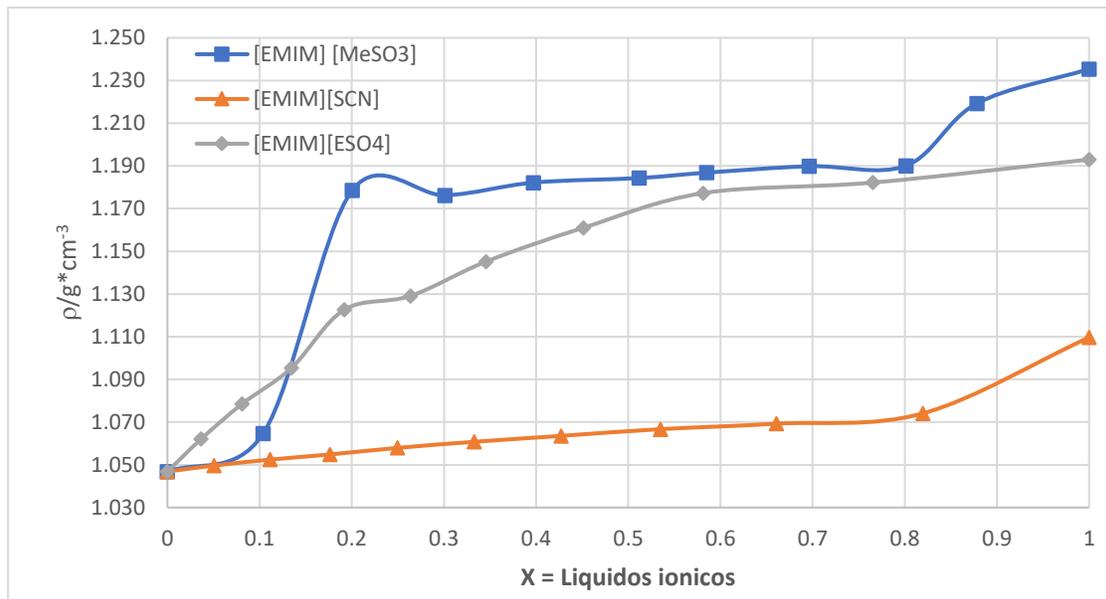


Figura 5. Densidades experimentales de los sistemas binarios LI - tiofeno a 308,15K

4.2. Determinación de los volúmenes de exceso molar y la variación en el índice de refracción

El volumen de exceso molar (V_M^E) y la desviación del índice de refracción ($\delta\eta$), se calculan, respectivamente, usando las ecuaciones:

$$V_M^E = \sum_{i=1}^2 x_i M_i (\rho^{-1} - \rho^{o-1}) [1]$$

$$\delta\eta_D = \eta_D - \sum_{i=1}^2 x_i \eta_{Di}^o [2]$$

En estas ecuaciones, x_i ($i=1;2$) es la fracción molar de cada componente, ρ y η_D son la densidad y los índices de refracción de la mezcla; ρ_i^o , η_{Di}^o y M_i ($i=1;2$) son la densidad, los índices de refracción y la masa molar de los componentes puros.

Los valores obtenidos para volúmenes de exceso molar y variación del índice de refracción se observan a partir de la tabla 13.

Tabla 13. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	1-Etil-3-methylimidazolium methanesulfonate (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium methanesulfonate (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	1-Etil-3-methylimidazolium methanesulfonate (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium methanesulfonate (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,10394	-0,01640	-0,01156	-1,3639	-1,5960
0,20058	-0,01447	-0,01288	-5,3154	-5,5729
0,30120	-0,00786	-0,00719	-3,4655	-3,6530
0,39734	-0,00907	-0,00663	-2,1213	-2,4107
0,51182	-0,00763	-0,01098	-1,3568	-1,5308
0,58505	-0,01066	-0,00947	-1,1701	-1,3804
0,69626	-0,00797	-0,00679	-1,0583	-1,3264
0,80141	-0,00487	-0,00455	-0,9526	-1,3536
0,87835	-0,00320	-0,00234	-0,6253	-1,1322
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 14. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	1-Etil-3-methylimidazolium thiocyanate (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium thiocyanate (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	1-Etil-3-methylimidazolium thiocyanate (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium thiocyanate (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,05071	0,00043	0,00143	-0,0094	-0,0196
0,11138	0,00367	0,00258	-0,1066	-0,1255
0,17635	0,00390	0,00360	-0,1888	-0,2141
0,24976	0,00400	0,00438	-0,2707	-0,3041
0,33302	0,00562	0,00487	-0,3527	-0,3792
0,42740	0,00604	0,00503	-0,4437	-0,4665
0,53502	0,00613	0,00481	-0,5470	-0,5778
0,66096	0,00575	0,00263	-0,6457	-0,6718
0,81979	0,00367	0,00234	-0,2874	-0,3222
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 15. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria 1-etil-3-metilimidazolium etil sulfato (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	1-Etil-3-methylimidazolium Ethyl Sulfat (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium Ethyl Sulfat (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	1-Etil-3-methylimidazolium Ethyl Sulfat (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	1-Etil-3-methylimidazolium Ethyl Sulfat (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,03659	-0,00366	-0,00346	-0,1607	-0,2185
0,08103	-0,00770	-0,00522	-0,3657	-0,4687
0,13479	-0,00979	-0,00844	-0,6000	-0,7086
0,19189	-0,01321	-0,01037	-0,8786	-0,9902
0,26391	-0,01572	-0,00864	-1,1863	-1,3554
0,34583	-0,01734	-0,01151	-1,5228	-1,6574
0,45134	-0,01614	-0,01145	-1,8602	-1,9737
0,58130	-0,01504	-0,00993	-1,8542	-2,1910
0,76535	-0,00854	-0,00601	-0,9972	-1,3509
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 16. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria hexano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Hexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,12017	-0,00865	-0,00503	0,1894	0,1797
0,26195	0,00305	0,00010	0,6492	0,6305
0,39282	-0,00248	-0,00730	0,8947	0,8590
0,50061	-0,02256	-0,02200	1,2569	1,2203
0,60769	-0,02109	-0,01964	1,4767	1,4173
0,70409	-0,01859	-0,01849	1,7702	1,7214
0,78968	-0,01552	-0,01526	1,9244	1,8296
0,86275	-0,01212	-0,01212	1,9533	1,8009
0,93330	-0,00810	-0,00789	1,5005	1,3808
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 17. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria ciclohexano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Ciclohexano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,10092	-0,00503	-0,00446	0,4259	0,2389
0,20250	-0,00899	-0,00817	0,4402	0,4599
0,30237	-0,01044	-0,00998	0,5208	0,5388
0,41093	-0,01189	-0,01112	0,6556	0,6636
0,49782	-0,01199	-0,01175	0,6669	0,6865
0,59823	-0,01130	-0,01108	0,6662	0,6779
0,69592	-0,00969	-0,00941	0,5840	0,6078
0,79879	-0,00728	-0,00693	0,4620	0,4728
0,89988	-0,00397	-0,00386	0,2675	0,2882
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 18. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria benceno (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Benceno (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,10784	-0,00009	0,00009	0,0105	0,0065
0,21010	0,00024	-0,00018	0,0099	0,0117
0,31357	-0,00058	-0,00029	0,0108	0,0124
0,41756	-0,00069	-0,00057	0,0150	0,0114
0,51842	-0,00074	-0,00054	0,0110	0,0107
0,59979	-0,00069	-0,00044	0,0114	0,0110
0,71525	-0,00041	-0,00040	0,0096	0,0098
0,79817	-0,00022	-0,00017	0,0070	0,0074
0,90507	0,00024	0,00026	0,0073	0,0088
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 19. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria heptano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Heptano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,08881	-0,00777	-0,00777	0,1240	0,1369
0,16045	-0,01784	-0,01780	0,2310	0,2405
0,24718	-0,02427	-0,02408	0,3201	0,3285
0,36120	-0,02710	-0,02941	0,3202	0,3344
0,43557	-0,03501	-0,03027	0,3574	0,3681
0,54298	-0,02830	-0,03056	0,4407	0,4563
0,65113	-0,02831	-0,02967	0,4249	0,4320
0,72704	-0,02346	-0,02421	0,3749	0,3876
0,86086	-0,01611	-0,01712	0,2095	0,2048
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 20. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria nonano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Nonano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,06992	-0,01162	-0,01116	0,2240	0,2418
0,14102	-0,01923	-0,01917	0,3963	0,4169
0,22052	-0,02515	-0,02566	0,6142	0,6398
0,30434	-0,02939	-0,02917	0,7189	0,7465
0,39686	-0,02972	-0,03117	0,7801	0,8148
0,46816	-0,02840	-0,02937	0,7836	0,8100
0,59326	-0,02615	-0,01899	0,7551	0,7841
0,72313	-0,01963	-0,01993	0,7113	0,7215
0,85110	-0,01091	-0,06218	0,4156	0,4269
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

Tabla 21. Variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar para la mezcla binaria dodecano (x_1) + tiofeno (x_2)

x_1	$\delta\eta$		V_M^E	
	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 298,15K	Dodecano (x_1) + Tiofeno (x_2) 308,15K
0,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000
0,04926	-0,01087	-0,01051	0,2838	0,3032
0,11568	-0,02069	-0,02263	0,5253	0,5503
0,17767	-0,02659	-0,02673	0,7726	0,8077
0,24936	-0,03105	-0,03031	0,8780	0,9158
0,32506	-0,03215	-0,03190	1,0655	1,1075
0,41917	-0,03227	-0,03175	1,1692	1,2086
0,51930	-0,02978	-0,02909	1,1417	1,1756
0,65429	-0,02371	-0,02320	1,1617	1,1809
0,81241	-0,01366	-0,01337	0,6429	0,6643
1,00000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000

El volumen de exceso molar (V_M^E) y la desviación del índice de refracción ($\delta\eta$) se ajustan a la ecuación polinomial de Redlich-Kister⁶⁴

$$\delta_M = x_1 x_2 \sum_{p=0}^m B_p (x_1 - x_2)^p \quad [3]$$

En esta ecuación, δ_M es cualquiera de las dos propiedades de los sistemas binarios (volumen de exceso molar o desviación del índice de refracción), x_1 y x_2 son la fracción molar de los componentes, $m = 4$ es el grado de expansión polinomial y B_p son los parámetros de ajuste.

El error de correlación se determinó mediante la ecuación 4 donde z_{exp} es el valor experimental de la propiedad de la mezcla z_{pred} se determina mediante los parámetros de ajuste polinomial de Redlich - Kister y $nDAT$ es la cantidad de datos experimentales⁶⁵.

$$\sigma = \left[\frac{\sum_i^{nDAT} (z_{exp} - z_{pred})^2}{nDAT} \right]^{1/2} \quad [4]$$

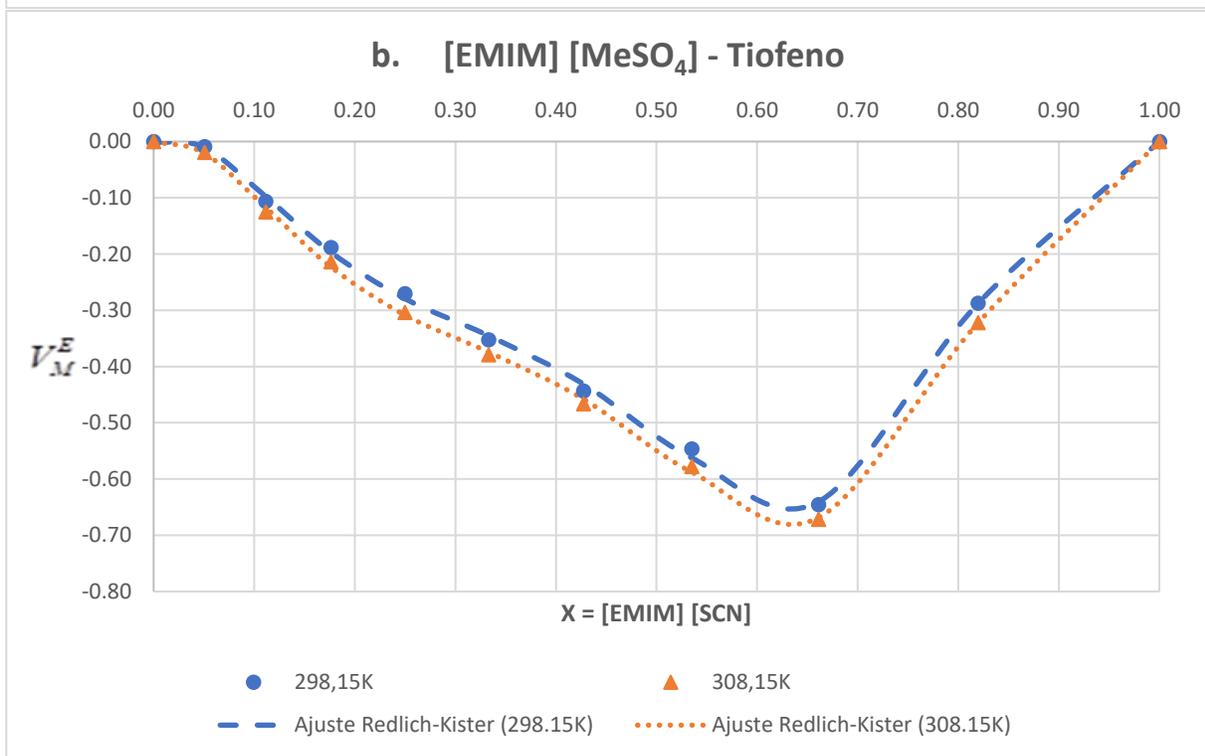
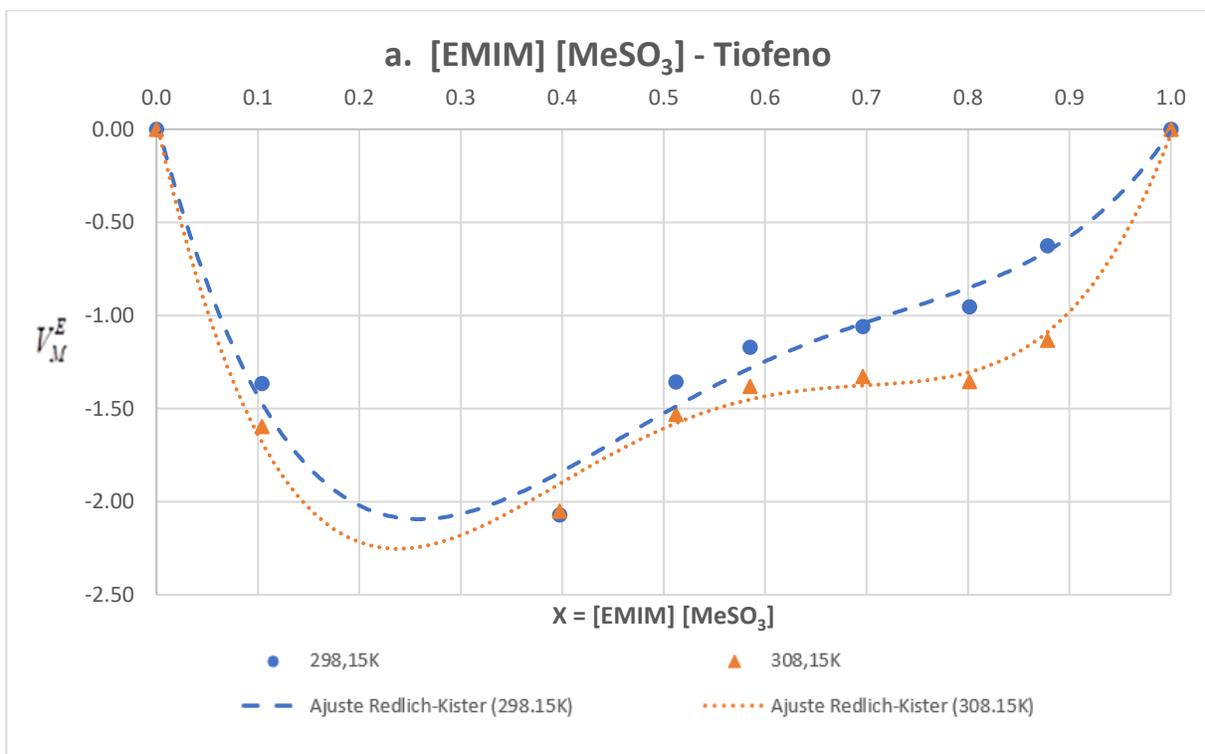
Los parámetros de ajuste obtenidos mediante la ecuación 3 de los sistemas binarios se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Parámetros de ajuste de la ecuación 3 a 298,15 y 308,15K y error de correlación (σ) con ecuación 4 para la variación del índice de refracción y volúmenes de exceso molar en los sistemas binarios trabajados

Propiedad de la mezcla binaria	T (K)	Parámetros de ajuste Redlich-Kister					
		B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	σ
Mezcla binaria [EMIM] [MeSO₃] (x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,0355	-0,0219	-0,0096	0,1844	-0,1565	0,0268
	308,15	-0,0350	-0,0133	-0,0140	0,1307	-0,0744	0,0315
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	-3,8109	22,95	-78,487	-21,765	111,02	0,7221
	308,15	-1,3901	4,5638	-12,396	-5,863	20,293	1,3430
Mezcla binaria [EMIM] [SCN] (x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	0,0218	0,0096	0,0552	-0,0338	-0,1044	0,0240
	308,15	0,0188	-0,0184	-0,0146	0,0289	0,0418	0,0115
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	-2,0744	-2,5434	-2,098	5,1115	7,6143	0,0870
	308,15	-2,1758	-2,5221	-2,3552	4,9508	7,6173	0,0741
Mezcla binaria [EMIM] [MeSO₄] (x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,0657	0,031	0,012	0,0018	-0,0269	0,0195
	308,15	-0,0442	0,0171	0,0140	0,0111	-0,0506	0,0232
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	-7,6209	-1,373	6,1752	6,1419	1,823	0,0872
	308,15	7,2085	1,9392	6,3032	-7,7541	15,2	0,2383
Mezcla binaria Hexano (x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,0919	-0,0010	0,0538	-0,0295	-0,1029	0,0174
	308,15	-0,0934	0,0413	-0,0054	-0,1074	0,0096	0,0269
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	4,9783	3,9819	3,1778	11,767	9,7252	0,1894
	308,15	5,4502	1,9507	-8,9632	18,213	33,485	0,3680
Mezcla binaria Ciclohexano (x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,0475	0,0064	-0,0093	0,0018	0,0086	0,0109
	308,15	-0,0462	0,0047	-0,0018	-0,0004	0,0030	0,0119
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	2,7472	0,9979	-1,7215	-3,1634	5,3619	0,1338
	308,15	2,7376	0,1559	0,32	0,2496	-0,0395	0,0997
Mezcla binaria Benceno (x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,0066	0,0032	-0,0028	-0,0069	0,0111	0,0113
	308,15	-0,0022	-0,0001	0,0024	0,0007	-0,0063	0,0038
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	0,0485	-0,0167	0,0326	-0,0246	0,0431	0,0109
	308,15	0,0417	-0,0334	0,0602	0,0392	0,0475	0,0381
Mezcla binaria Heptano(x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,1121	0,0152	-0,1155	-0,0466	0,1692	0,0279
	308,15	-0,1214	0,0172	-0,0738	-0,0637	0,1104	0,0281
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	1,5581	0,6432	1,7146	-1,1572	-2,7778	0,1184
	308,15	1,6169	0,6967	1,5965	-1,4396	-2,645	0,1123
Mezcla binaria Nonano(x₁) + Tiofeno (x₂)							
$\delta\eta$	298,15	-0,1147	0,0413	-0,0165	0,0225	-0,0011	0,0169
	308,15	-0,1133	0,0573	-0,0230	-0,0193	-0,0054	0,0231
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	3,1813	0,1747	1,5661	-0,6283	-2,3056	0,1258
	308,15	3,3069	0,0812	1,3399	-0,5628	-1,766	0,1278
Mezcla binaria Dodecano (x₁) + Tiofeno (x₂)							
	298,15	-0,1219	0,0616	-0,0236	0,0266	-0,0235	0,0111

$\delta\eta$	308,15	-0,1164	0,0522	-0,0795	0,0677	0,0734	0,0243
V_M^E (cm ³ /mol)	298,15	4,8342	0,8213	0,0334	-3,7093	-1,3551	0,1705
	308,15	4,9812	0,6149	-0,2042	-3,3312	-0,5378	0,1726

A continuación, se muestran las gráficas para los volúmenes de exceso molar (figuras de la 6 a la 12) de los sistemas estudiados en función de las fracciones molares de líquidos iónicos o del hidrocarburo según sea el caso, Las líneas discontinuas en las figuras representan los valores calculados a partir de la ecuación 3 utilizando los parámetros informados en la tabla 22.



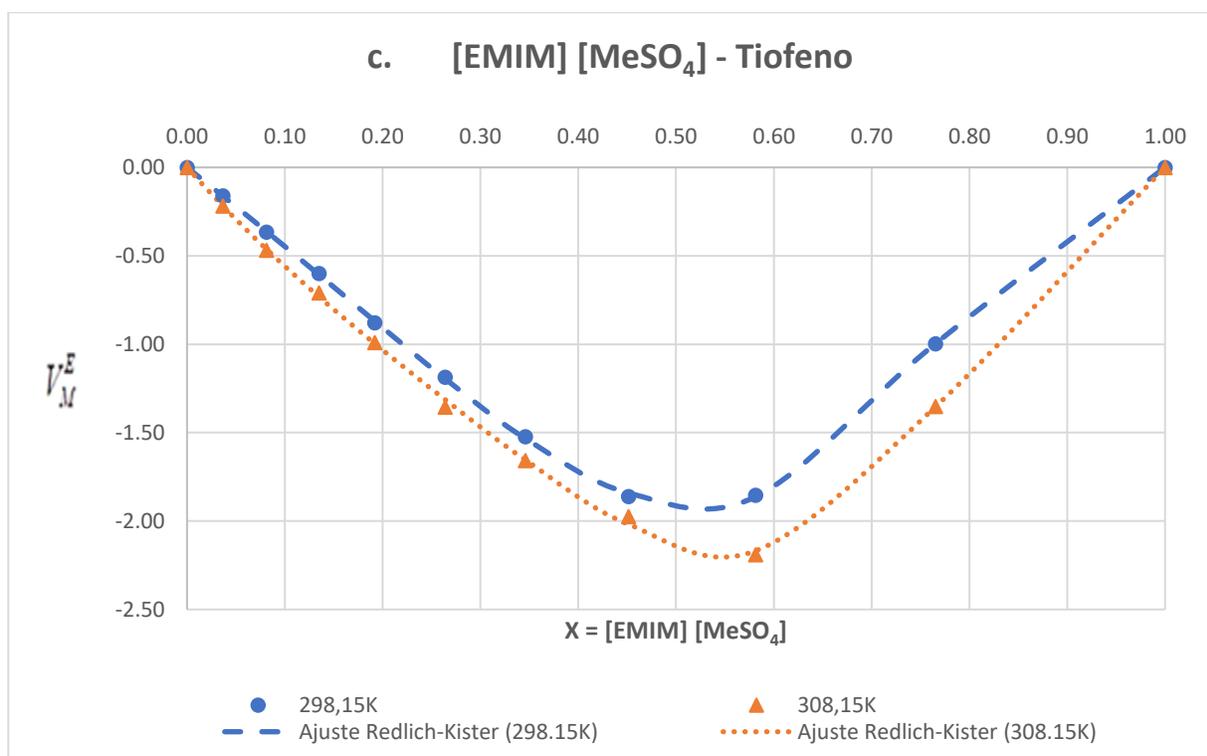


Figura 6. Volumen de exceso molar para los sistemas binarios a: 1-etil-3-metilimidazolio metanosulfonato (x_1) + tiofeno (x_2), b: 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato (x_1) + tiofeno (x_2), c: 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato (x_1) + tiofeno (x_2) a 298,15K y 308,15K

Un análisis de los resultados en la figura 6 muestra un comportamiento sigmoideo en los volúmenes de exceso molar para la mezcla 1-etil-3-metilimidazolio metanosulfonato + tiofeno, a las dos temperaturas trabajadas siendo negativos en todo el rango de fracción molar lo que sugiere mayores interacciones entre los componentes de la mezcla que de los puros, pero los datos no son concluyentes debido al comportamiento que muestran y al alto valor de σ que se da con el ajuste propuesto.

Para la mezcla de tiofeno con 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato se obtuvieron volúmenes de exceso molar negativos las dos temperaturas trabajadas para todas las fracciones molares, Esto podría indicar una mayor interacción entre los compuestos de la mezcla a la temperatura de 298,15K y 308,15K lo que también indican los parámetros de ajuste.

Por último, en el sistema binario 1-etil-3-metilimidazolio etil sulfato + tiofeno se observan solo valores negativos para los volúmenes de exceso para todas las fracciones molares, siendo a 308,15K donde está el valor más negativo -2,1910 para una fracción del LI de 0,5813.

Al realizar las mezclas binarias de tiofeno con los tres líquidos iónicos estudiados se observa que son prácticamente insolubles como ya había sido reportado por Alonso L, et al⁶⁶ para la mezcla 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato con tiofeno, al estudiar la separación de este compuesto azufrado de mezclas con hidrocarburos alifáticos usando este LI.

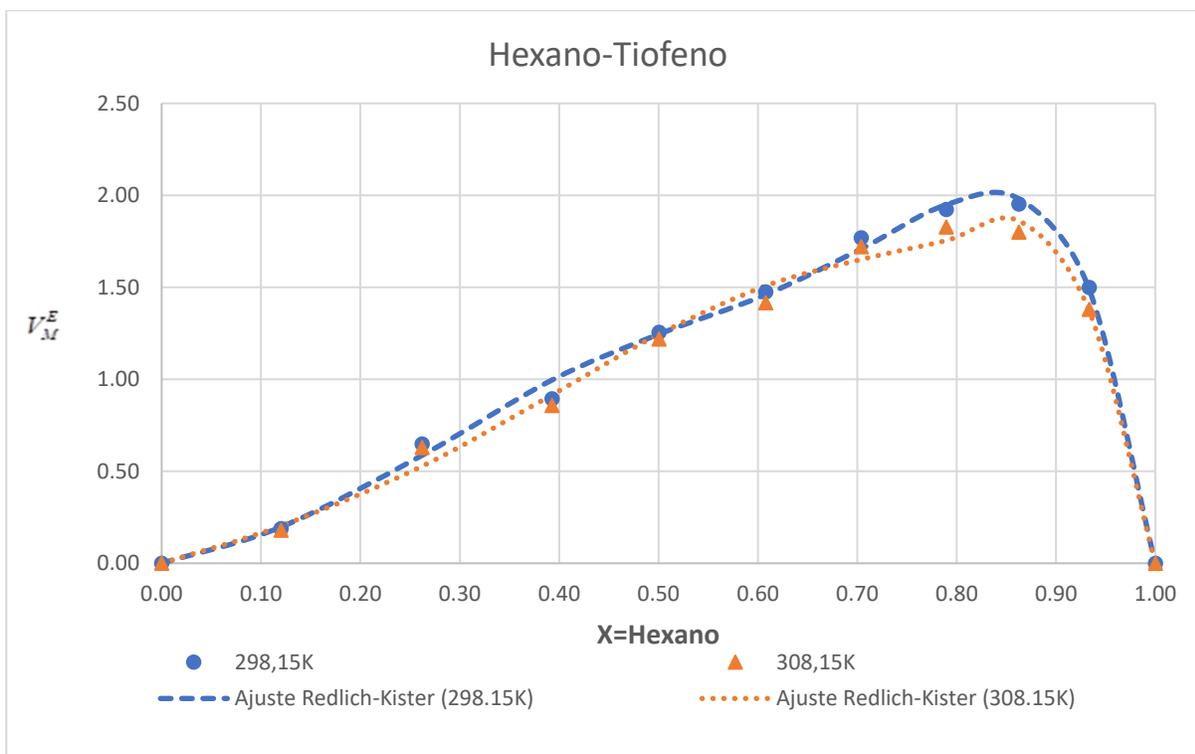


Figura 7. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria hexano-tiopheno

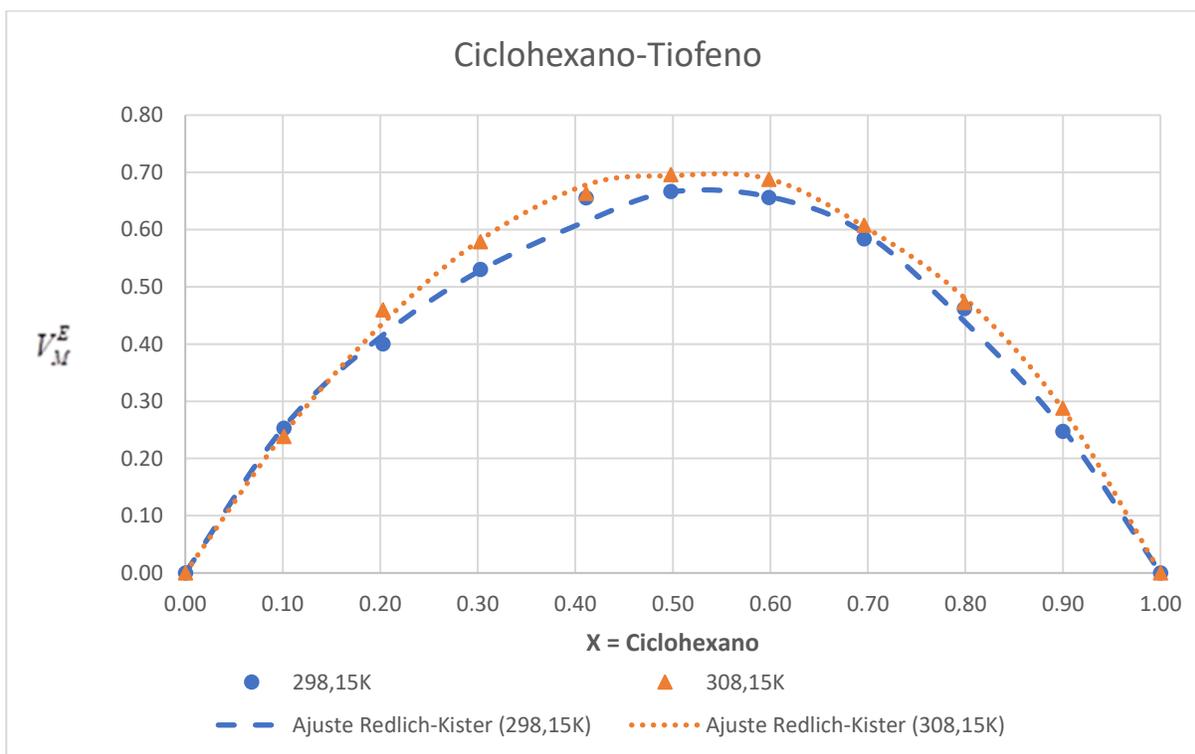


Figura 8. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria ciclohexano-tiopheno

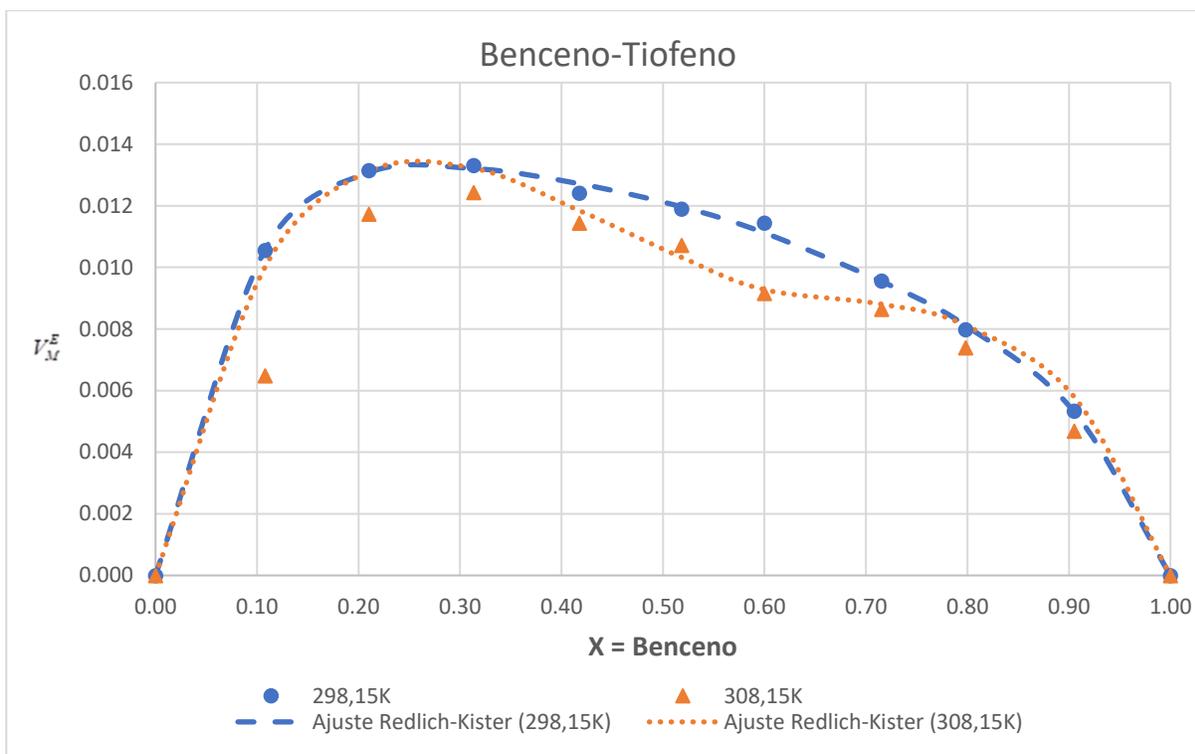


Figura 9. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria benceno-tiofeno

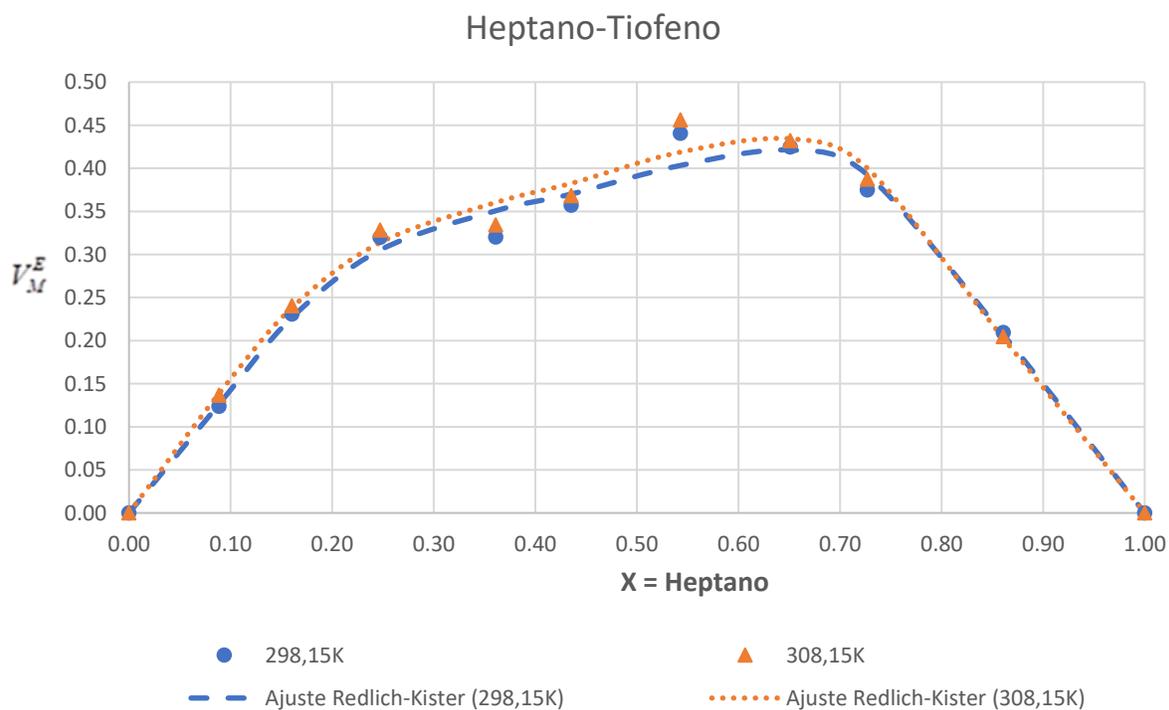


Figura 10. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria heptano-tiofeno

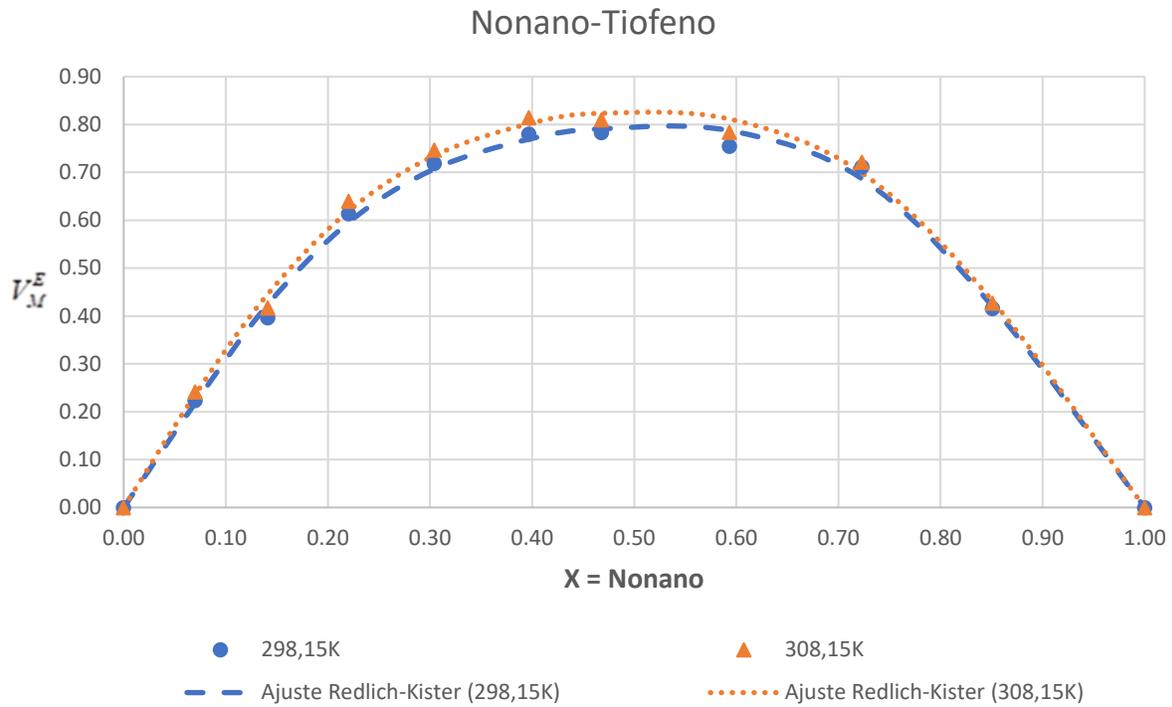


Figura 11. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria nonano-tiofeno

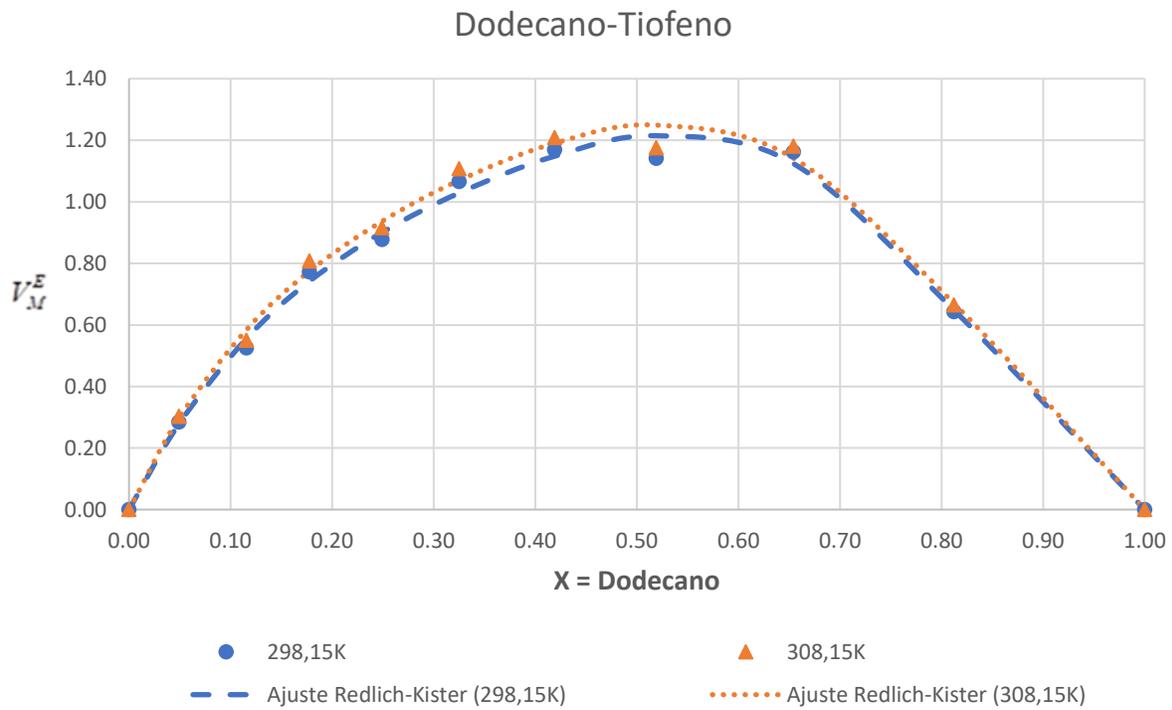


Figura 12. Volumen de exceso molar para la mezcla binaria dodecano-tiofeno

Los volúmenes de exceso molar para las mezclas binarias con los hidrocarburos Hexano, ciclohexano, benceno, heptano, nonano y Dodecano son positivos como se observa en las figuras 7, 8, 9, 10, 11 y 12, Los volúmenes de exceso molar aumentan ligeramente a medida que aumenta la temperatura para los sistemas binarios con ciclohexano, heptano, nonano y dodecano, El sistema hexano-tiofeno tiene un valor máximo en aproximadamente $x = 0,93$ como queda claro en la Fig. 10

Para los sistemas binarios alcano-tiofeno los volúmenes de exceso molar aumentan a medida que aumenta el número de átomos de carbono del alcano lineal, como se puede ver en las Figuras 16 y 17 para el heptano, nonano y Dodecano, El hexano muestra un comportamiento atípico comparado con los demás hidrocarburos, la mezcla benceno-tiofeno muestra los valores de volumen de exceso molar más bajos y los datos del alcano cíclico ciclohexano se observan intermedios entre los del nonano y el heptano.

Los volúmenes de exceso molar positivos en todo el rango de fracción molar para las mezclas estudiadas indica que las interacciones moleculares entre hexano, ciclohexano, heptano, benceno, nonano y dodecano con el tiofeno son más pequeñas que las interacciones entre moléculas de los componentes puros.

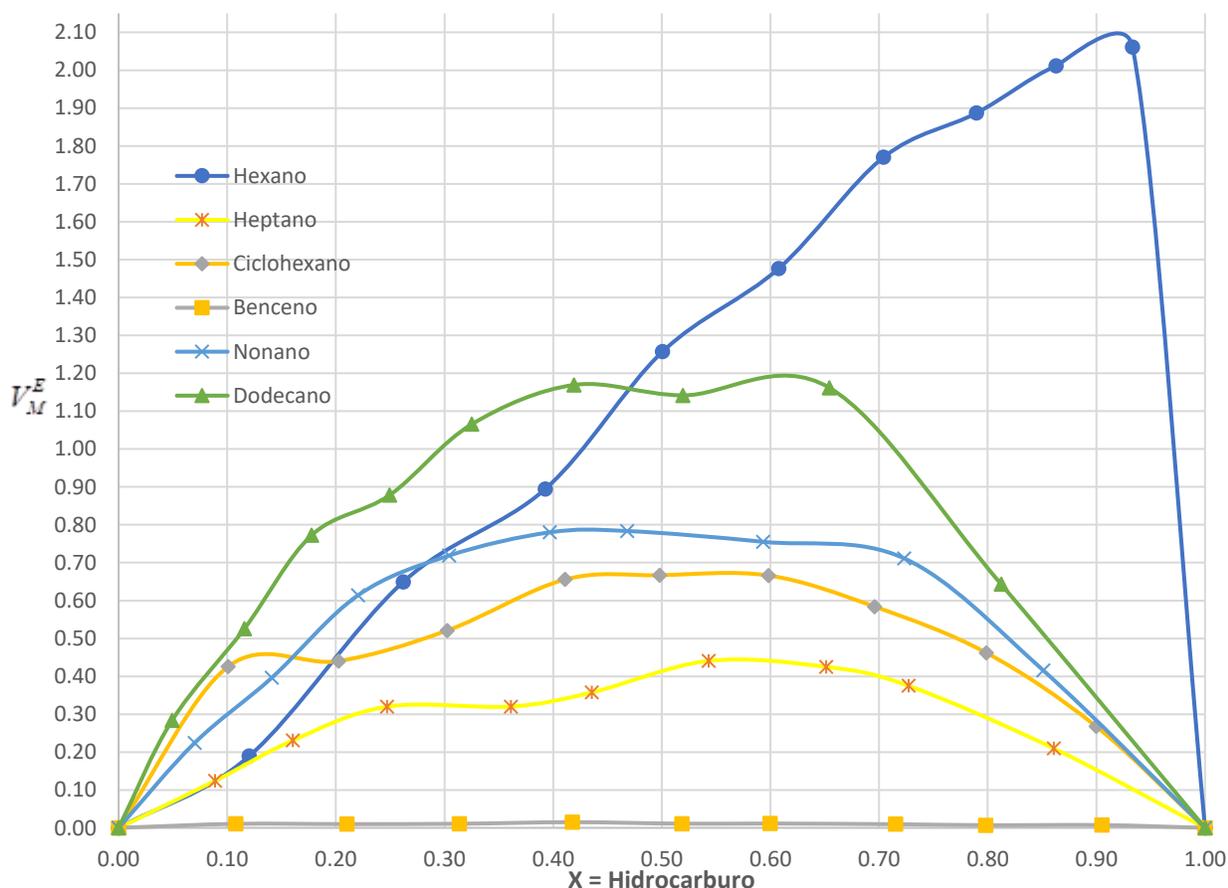


Figura 13. Comparación de los volúmenes de exceso molar de mezclas binarias con alcanos a 298,15K

A la temperatura de 308,15K (figura 17) los datos de volúmenes de exceso molar mantienen la misma tendencia con leves incrementos en la mayoría de las mezclas de tiofeno con los hidrocarburos estudiados.

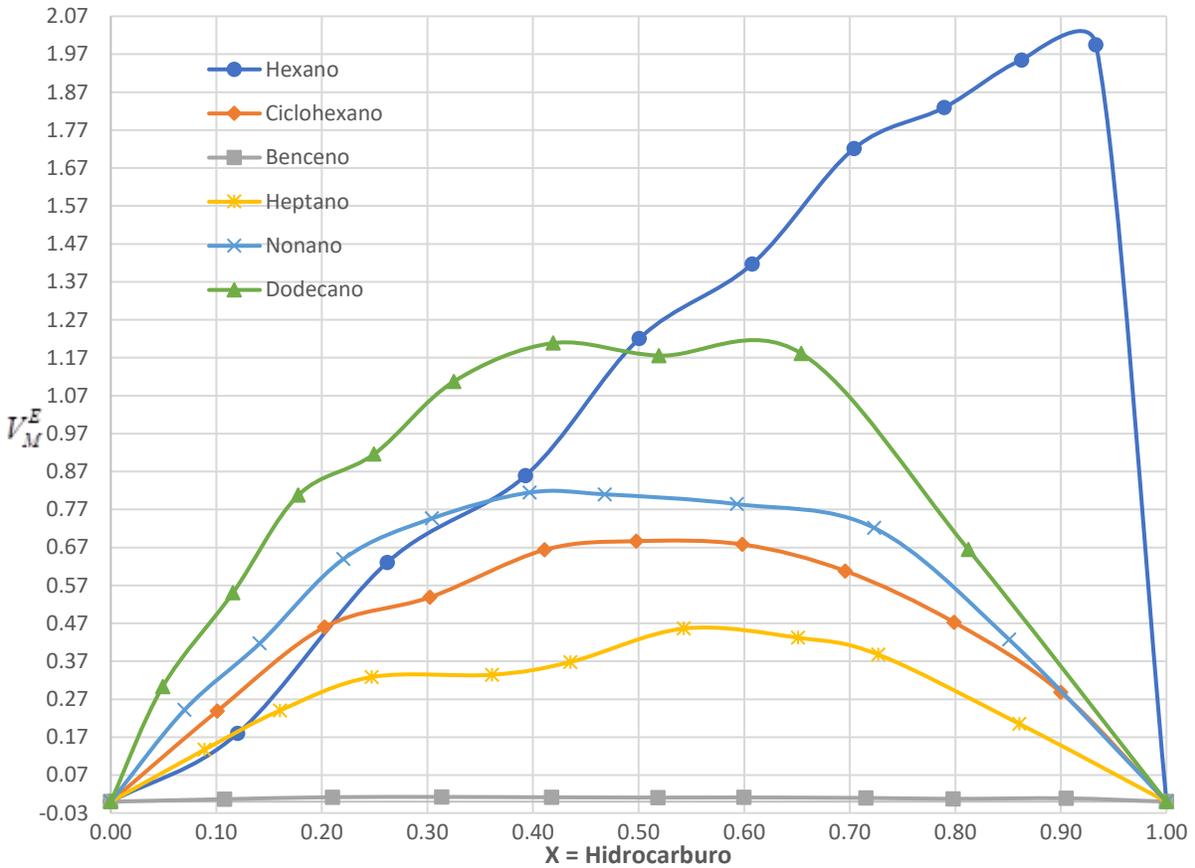


Figura 14. Comparación de los volúmenes de exceso molar de mezclas binarias con alcanos a 308,15K

Al comparar los datos obtenidos para la mezcla heptano-tiofeno se puede apreciar que los resultados muestran un comportamiento similar en las temperaturas trabajadas a los reportados previamente por Cisneros-Pérez⁵⁹ et al como se muestra en la figura 15

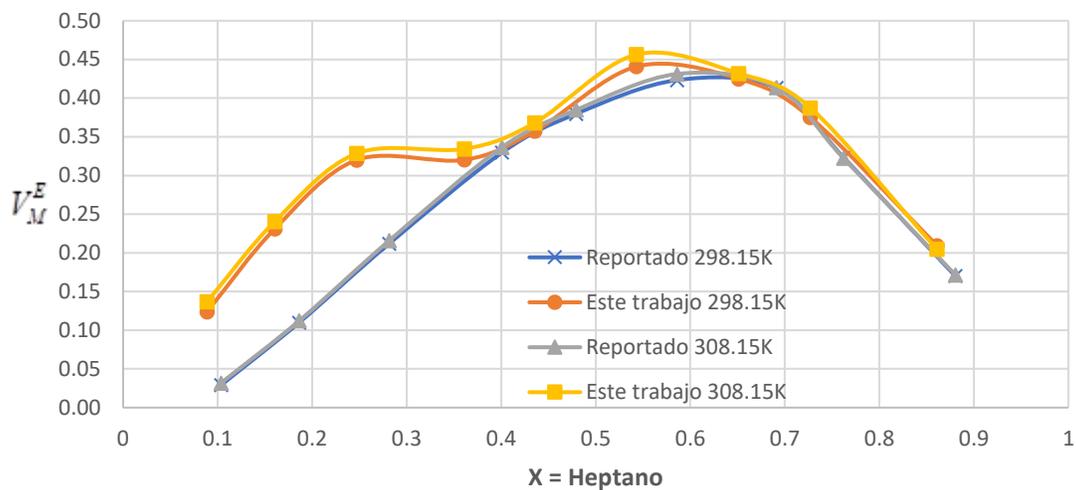


Figura 15. Comparación de los volúmenes de exceso molar para el heptano en este trabajo y los reportados previamente

Al graficar los datos obtenidos para la mezcla binaria nonano-tiofeno junto con los datos reportados por Cisneros-Pérez et al⁵⁹ se observa una misma tendencia de los datos del volumen de exceso y una gran concordancia entre estos para ambos sistemas, Resultados similares a 293,15 y 313,15K fueron reportados por Manríquez M para las mezclas de tiofeno con heptano y nonano,⁶⁰

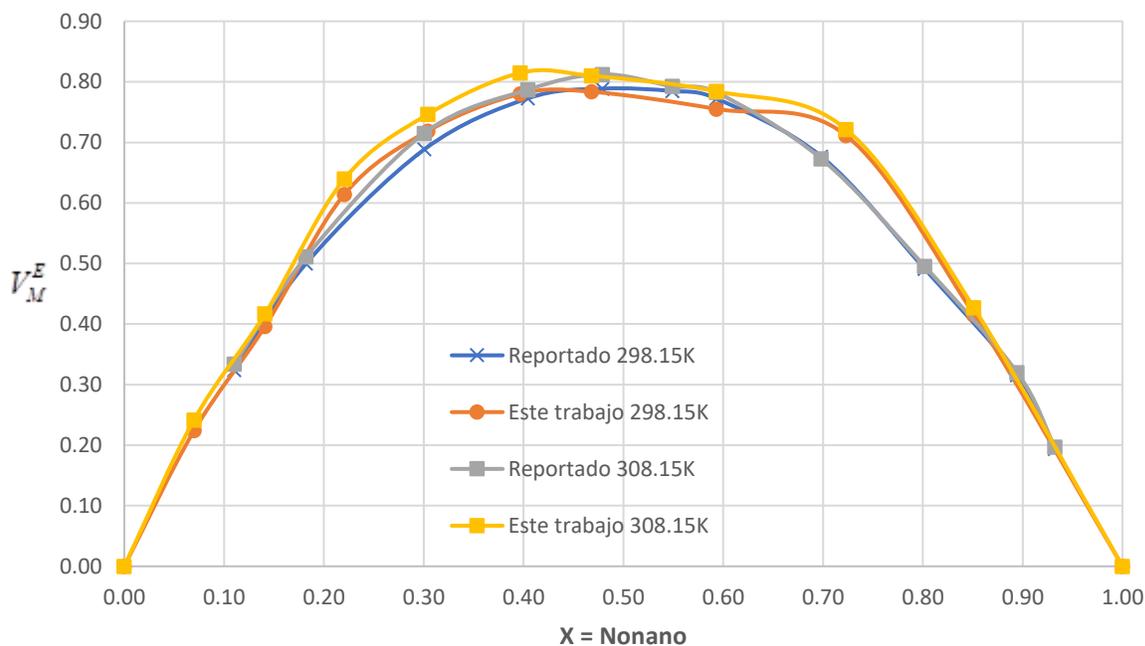


Figura 16. Comparación de los volúmenes de exceso molar del nonano de este trabajo y los reportados previamente

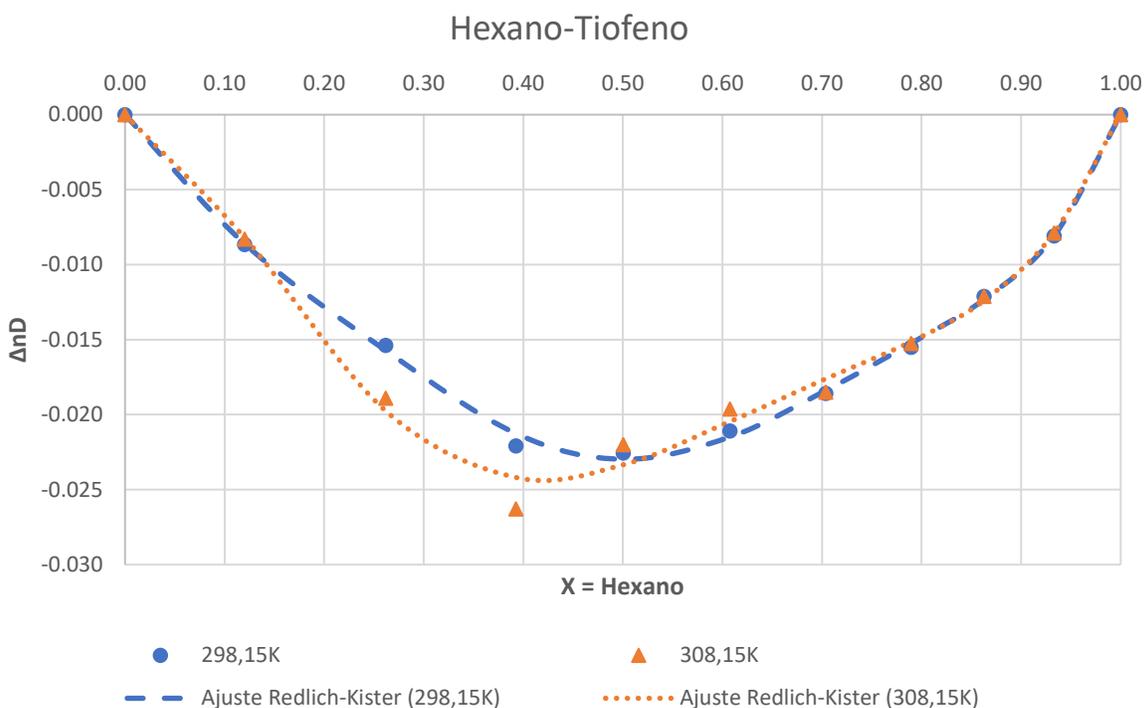


Figura 20. Variación del índice de refracción para la mezcla hexano-tiofeno

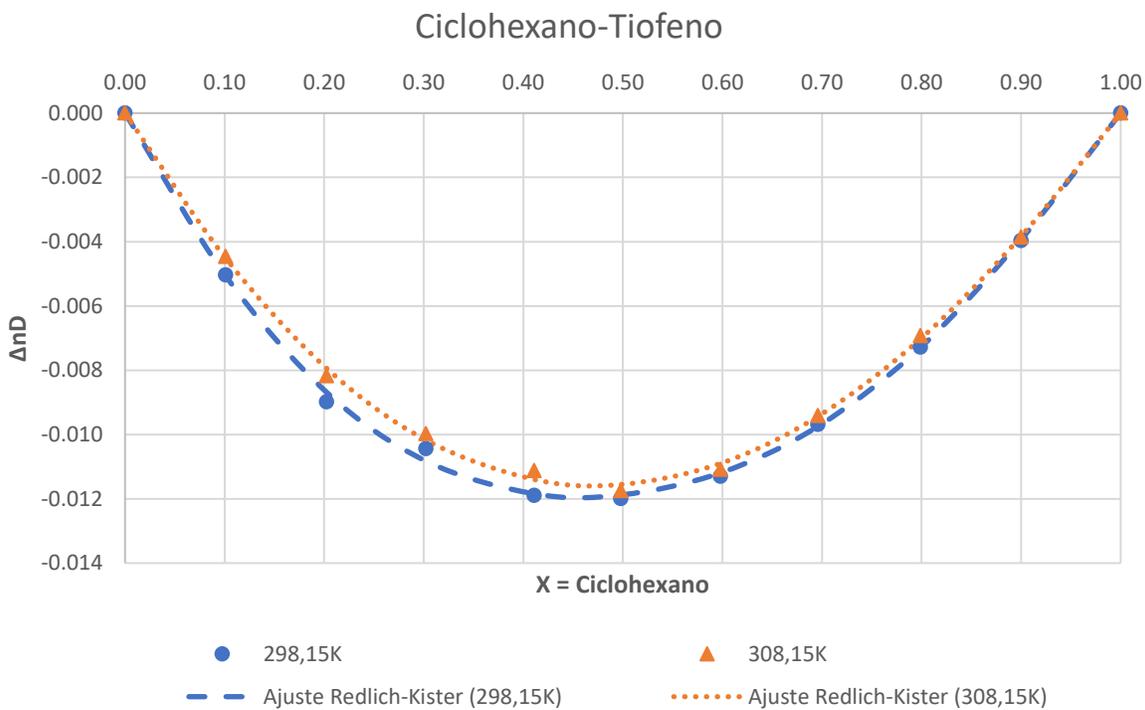


Figura 21. Variación del índice de refracción para la mezcla ciclohexano-tiofeno

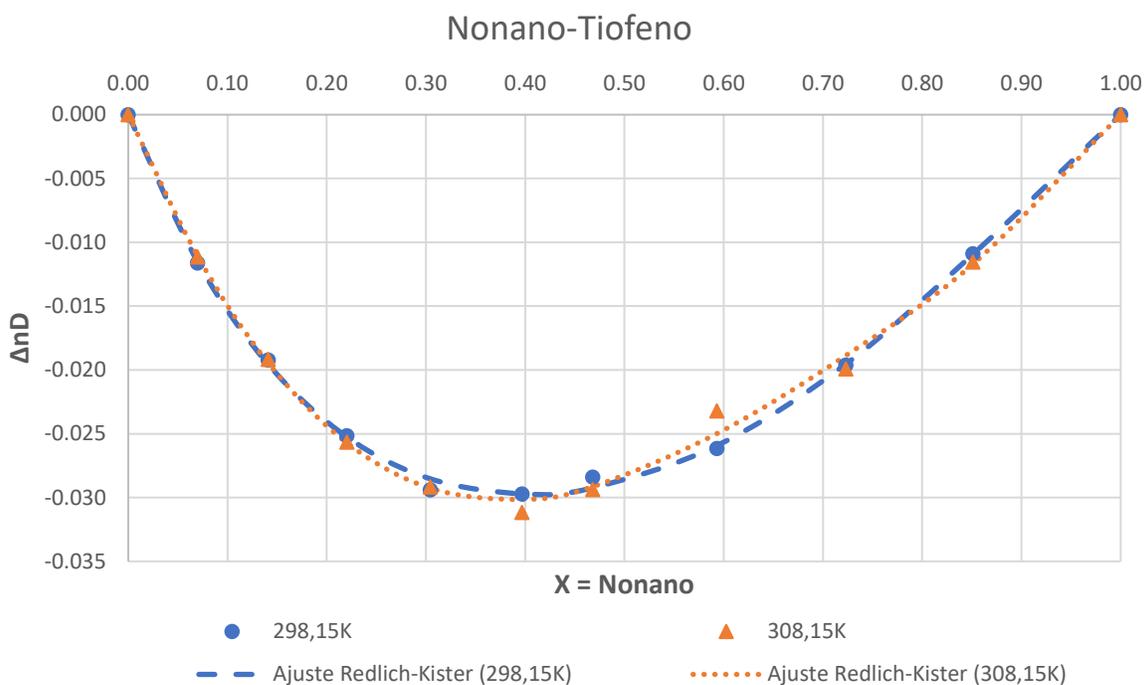


Figura 24. Variación del índice de refracción para la mezcla nonano-tiofeno

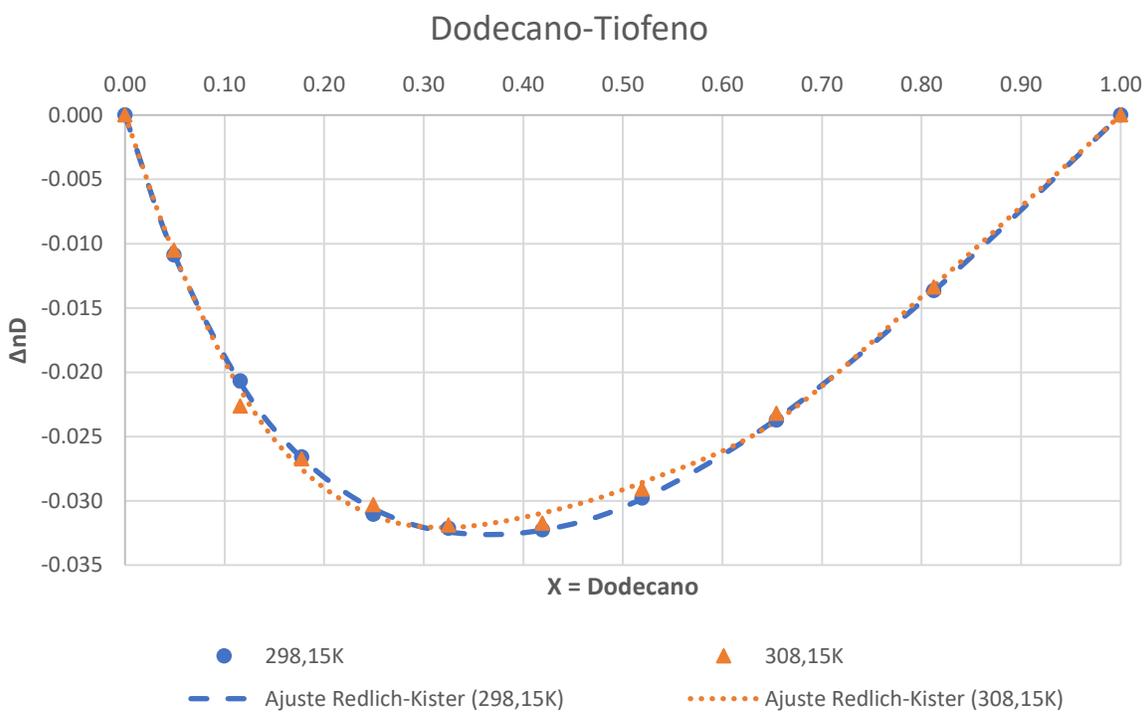


Figura 25. Variación del índice de refracción para la mezcla dodecano-tiofeno

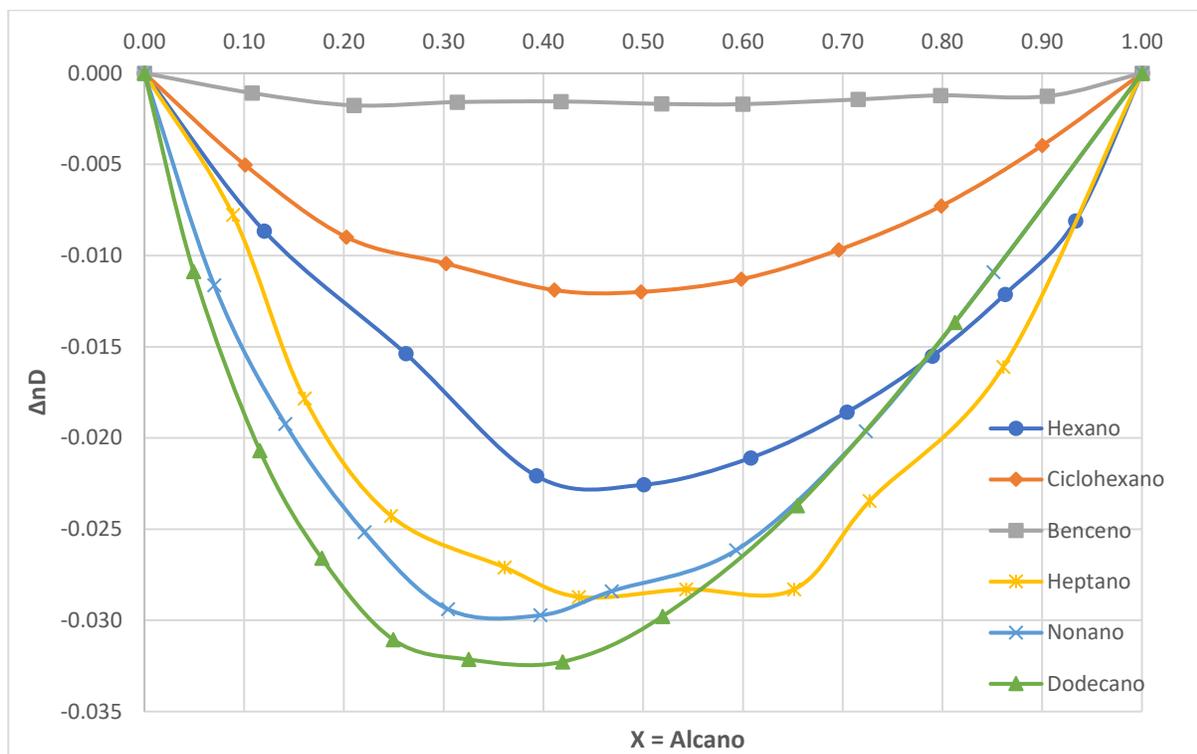


Figura 26. Comparación de la variación en el índice de refracción para las mezclas con tolueno de los seis alcanos estudiados a 298,15K

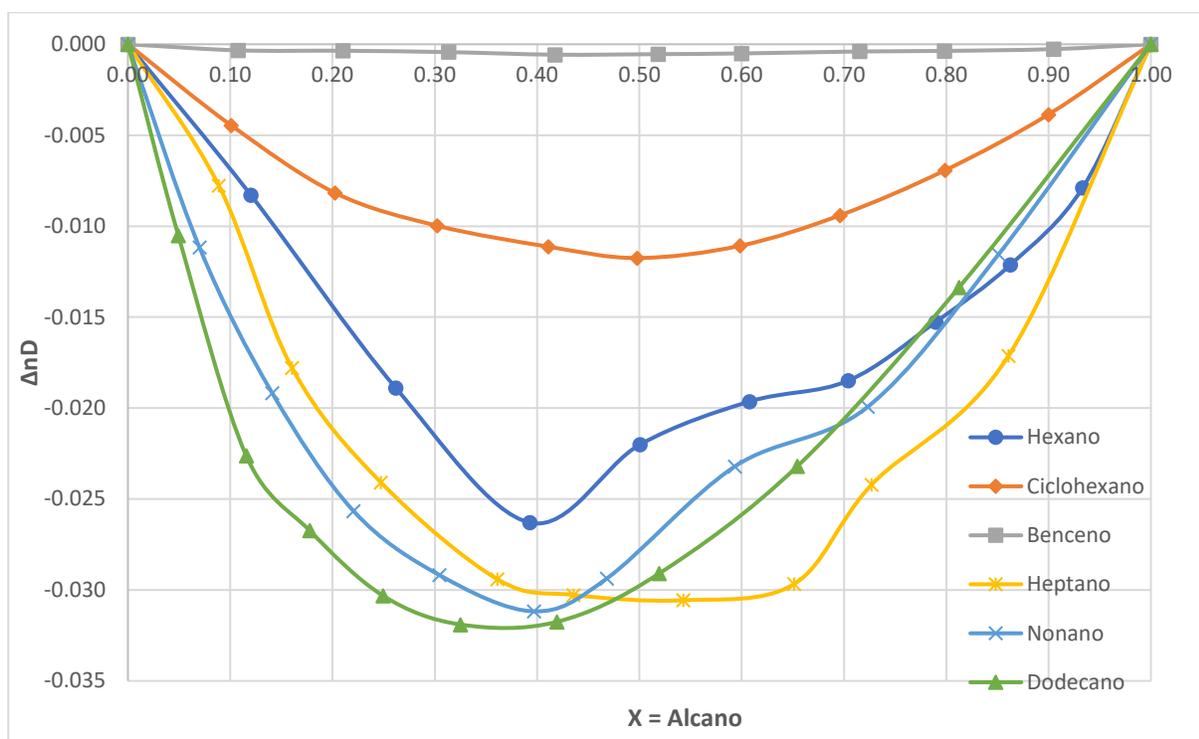


Figura 27. Comparación de la variación en el índice de refracción para las mezclas con tiofeno de los seis alcanos estudiados a 308,15K

Los cambios de índice de refracción produjeron valores negativos en todo el rango de fracción molar para las seis mezclas con hidrocarburos investigadas; el valor menos negativo se reporta para la mezcla benceno (x_1) + tiofeno(x_2), el valor más negativo del cambio de índice de refracción es para la mezcla dodecano (x_1) + tiofeno (x_2). El cambio de índice de refracción para las mezclas tiofeno + alcano se hace menos negativo con la disminución en el número de carbonos siendo el benceno, ciclohexano y hexano los más cercanos al cero el comportamiento de sistemas similares ha sido reportado por Calvar et al, a 313,15 K, Martínez y Amado^{65,67}. Como ha sido reportado por Domínguez⁶⁸ el cambio en el índice de refracción representa los cambios en el comportamiento óptico de las mezclas líquidas debido a perturbaciones electrónicas durante el proceso de mezcla; al comparar el cambio de índice de refracción de las mezclas benceno-tiofeno y ciclohexano-tiofeno, se observa que en la mezcla con el hidrocarburo no aromático afecta el cambio de índice de refracción a valores más negativos; esto se puede deber en gran medida a la presencia de electrones π en el aromático, que pueden producir interacciones con los dipolos inducidos que se generan temporalmente en moléculas no polares como el ciclohexano y demás alcanos aquí estudiados, En el caso de la mezcla de los dos líquidos aromáticos benceno-tiofeno que tienden a valores más cercanos al cero no se producen este tipo de interacciones, pero si existen las interacciones π - π que son más similares a las que se dan en los compuestos puros y por ello no se observa un cambio muy notorio en la variación del índice de refracción para este sistema binario.

El uso del parámetro de ajuste de Redlich - Kister, B_0 , es útil para el análisis de resultados en las variaciones del índice de refracción y los volúmenes de exceso molar ya

que un valor negativo de este parámetro por ejemplo indicaría variaciones en el índice de refracción o en el volumen de exceso molar negativas para todas las fracciones molares, pero debe ser complementado con el análisis de las gráficas de estas dos propiedades para no realizar una errónea interpretación de los resultados, Como en el estudio publicado por Orge⁶⁹ donde la mezcla binaria 1-propanol + pentano reporto un valor de $B_0 = -0,1980$ a una temperatura de 298,15K lo que sugeriría volúmenes de exceso molar negativos para todo el rango de fracciones molares, pero al analizar la gráfica y los datos obtenidos se observa un comportamiento sigmoideo.

En este trabajo se observa un comportamiento similar para los volúmenes de exceso molar de la mezcla [EMIM] [MeSO₃] – Tiofeno donde el valor de $B_0 = -3,8109$ a 298,15K y $B_0 = -1,3901$ a 308,15K pero el análisis de los datos y la gráfica (figura 6a) también muestran un comportamiento sigmoideo, En el caso de las variaciones del índice de refracción para esta mezcla el valor de B_0 concuerda con los valores negativos a las dos temperaturas en todo el rango de fracción molar.

El LI [EMIM] [SCN] en las mezclas binarias con el tiofeno muestra volúmenes de exceso molar negativos a 298,15K y 308.15K en todo el rango de fracción molar los valores de B_0 son -7,6209 y 7.2085 respectivamente lo que coincide con el comportamiento mostrado en la figura 9b para la menor temperatura pero no para la mayor donde se esperarían volúmenes de exceso positivos a esas condiciones. Los datos de la variación del índice de refracción son positivos a las dos temperaturas lo que coincide con los parámetros de B_0 obtenidos, A una fracción molar de $x = 0,5350$ para el LI se presentan los valores más altos en esta última propiedad.

Las mezclas binarias de [EMIM] [MeSO₄] + tiofeno presentan datos de volúmenes de exceso molar negativos que coinciden con el parámetro B_0 para ambas temperaturas e índices de refracción positivos para todas las fracciones a las dos temperaturas lo que no concuerda con la predicción del parámetro B_0 .

Los resultados sugieren que las interacciones entre el tiofeno y los LI a las dos temperaturas son mayores que las de los componentes puros dado los resultados negativos para los volúmenes de exceso molar de estas mezclas binarias siendo $V_M^E = -2,191$ el mayor valor de la mezcla [EMIM] [MeSO₄] – Tiofeno a $X_1 = 0,5813$ y 308,15K, Lo datos aquí obtenidos también sugieren que la variación del metil sulfato por el anión tiocianato favorecería la eficacia de las fuerzas intermoleculares que se puedan presentar entre el tiofeno y el LI de imidazolio, Pero los resultados obtenidos en este estudio no son contundentes para afirmar este hecho y se requiere de un estudio más detallado en el estudio de las interacciones de líquidos iónicos de imidazolio y el efecto de la variación del anión en el LI sobre las interacciones con el tiofeno y otros compuestos aromáticos.

Las mezclas de hexano + tiofeno mostraron volúmenes de exceso positivos en todo el rango de fracción molar y a las dos temperaturas trabajadas lo que también se espera basados en el parámetro de ajuste B_0 esta tendencia de volúmenes de exceso molar positivos se mantiene para las mezclas de tiofeno con ciclohexano, benceno, heptano nonano y dodecano en donde también concuerdan con los valores de B_0 mostrados en la tabla 22 para

estas mezclas, Para estos mismos sistemas binarios los datos de variación del índice de refracción dieron valores negativos en todo el rango de fracción molar acorde con B_0 .

Estos datos obtenidos para las mezclas de tiofeno con hidrocarburos muestran que las interacciones de los compuestos puros son mayores que los de la mezcla, Los valores menores en los volúmenes de exceso molar y más cercanos a cero en la variación del índice de refracción los presenta la mezcla benceno – tiofeno, Desde el punto de vista microscópico este hecho se puede atribuir a la particular disposición de las moléculas en el benceno líquido, que es muy ordenada^{70,71}, la introducción del tiofeno causa una distorsión de esta disposición, Las interacciones π - π que se dan entre las moléculas de benceno, las moléculas de tiofeno y las moléculas de benceno y tiofeno aunque tienen la misma naturaleza se ven afectadas por el heteroátomo presente en el anillo de tiofeno que polariza la molécula y la variación del tamaño de los dos anillos aromáticos (tabla 1) que disminuye la eficacia de las interacciones, hecho que se refleja en volúmenes de exceso molar positivos y variaciones negativas en la variación del índice de refracción de estas mezclas a nivel macroscópico.

Entre los hidrocarburos (hexano, ciclohexano, heptano, nonano y dodecano) las interacciones que tienen mayor importancia son las de tipo Van der Waals; estas fuerzas de atracción tienen su origen en un efecto de correlación electrónica que también se denomina fuerzas de London o fuerzas de dispersión donde la principal es la fuerza de dispersión de London, que surge de la interacción entre dipolos inducidos que se generan temporalmente en las moléculas, Al introducir la molécula de tiofeno en cualquiera de los alcanos acá estudiados que a diferencia de compuestos como el hexano o el heptano está polarizada esta induce la formación de dipolos que interactuarán posteriormente con el tiofeno pero cuyas interacciones moleculares son menos fuertes y efectivas que las que se dan en los componentes puros, Las diferencias en estructura y volumen de las dos moléculas (alcano y tiofeno) causan una menos eficiente aproximación y un menor contacto superficial a la hora de interactuar.

En el caso de las mezclas de tiofeno con heptano nonano y dodecano los volúmenes de exceso molar aumentaron en el orden dodecano > nonano > heptano lo que sugiere que las interacciones del tiofeno con los hidrocarburos aumentan al disminuir el número de carbonos a las dos temperaturas trabajadas. En el caso del hexano se muestra un comportamiento atípico con los volúmenes de exceso estando estos por encima de los del heptano a fracciones molares por encima de $X_1 = 0,1202$; por encima del nonano a fracciones por encima de $X_1 = 0,3043$; y por encima del dodecano a fracciones de $X_1 = 0,4192$ en adelante, También presenta el hexano los mayores valores del parámetro B_0 para los volúmenes de exceso molar y el mayor error de correlación de los datos de la tabla 22 para los hidrocarburos trabajados.

5. CONCLUSIONES:

Se determinaron las densidades e índices de refracción para las mezclas binarias 1-Etil-3-metilimidazolio metanosulfonato-tiofeno; 1-Etil-3-metilimidazolium tiocianato – tiofeno; 1-Etil-3-metilimidazolio Etil Sulfato – tiofeno; hexano – tiofeno; ciclohexano – tiofeno; benceno – tiofeno; heptano – tiofeno; nonano – tiofeno y Dodecano – tiofeno a 298,15 y 308,15K en todo el rango de fracción molar,

Para las mezclas anteriores también fueron determinados los volúmenes de exceso molar y la variación de los índices de refracción a las mismas temperaturas,

El volumen de exceso molar y la desviación del índice de refracción para estos sistemas se ajustaron a una ecuación polinomial de Redlich-Kister,

Los volúmenes de exceso molar de las mezclas del tiofeno con los hidrocarburos estudiados fueron positivos para todas las fracciones molares estudiadas y tuvieron un leve aumento con el aumento de la temperatura, Estas mezclas binarias también mostraron un aumento en los volúmenes de exceso a medida que aumentan el número de átomos de carbono en los alcanos lineales,

Las variaciones en el índice de refracción arrojaron valores negativos en todo el rango de fracción molar para las diferentes mezclas del tiofeno con los hidrocarburos, siendo el valor menos negativo el de la mezcla benceno – tiofeno y el más negativo el de la mezcla Dodecano – tiofeno mostrando que este valor se hace menos negativo con la disminución en el número de carbonos.

El aumento de la temperatura mostro leves aumentos en la variación del índice de refracción en las mezclas binarias,

Los líquidos iónicos estudiados mostraron una gran inmiscibilidad con el tiofeno en todo el rango de fracción molar,

Los volúmenes de exceso molar y las variaciones del índice de refracción dependen de la naturaleza y las interacciones de los compuestos en las mezclas y como se distorsionan sus disposiciones a diferentes fracciones molares,

Para las mezclas binarias estudiadas los factores que influyen en el valor y el signo del cambio de índice de refracción y volumen de exceso molar son entre otras la diferencia en la forma, el tamaño y polaridad de las moléculas y la variación de las fuerzas existentes entre las moléculas de los compuestos puros con la adición de un nuevo componente.

El líquido iónico más viable para la extracción de tiofeno de los acá analizados y según los resultados obtenidos es el [EMIM] [MeSO₄].

6. RECOMENDACIONES:

Continuar con los trabajos usando química computacional para determinar líquidos promisorios para extraer compuestos azufrados aromáticos de mezclas con hidrocarburos,

Continuar con el estudio enfocándose en el efecto de la naturaleza del anión y el catión en las interacciones de líquidos iónicos de imidazolio con compuestos aromáticos azufrados,

Extender el trabajo a mezclas con hidrocarburos de mayor número de carbonos y realizar comparaciones entre compuestos cíclicos y lineales para determinar la variación de las propiedades de exceso en estos sistemas,

7. REFERENCIAS:

- (1) Nopmongcol, U.; Beardsley, R.; Kumar, N.; Knipping, E.; Yarwood, G, Changes in United States Deposition of Nitrogen and Sulfur Compounds over Five Decades from 1970 to 2020, *Atmospheric Environment* **2019**, *209*, 144–151, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.018>,
- (2) *Control of Air Pollution From Motor Vehicles: Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards*,
- (3) States, E.; Environmental; Agency, P, *Report to Congress on Black Carbon*; 2012,
- (4) Zhou, J.; Mao, J.; Zhang, S, Ab Initio Calculations of the Interaction between Thiophene and Ionic Liquids, *Fuel Processing Technology* **2008**, *89* (12), 1456–1460, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.006>,
- (5) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A, (Liquid+liquid) Equilibria of [C8mim][NTf2] Ionic Liquid with a Sulfur-Component and Hydrocarbons, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* (2), 265–270, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.06.016>,
- (6) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A, Phase Behaviour of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Bis[Trifluoromethylsulfonyl]Imide with Thiophene and Aliphatic Hydrocarbons: The Influence of n-Alkane Chain Length, *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *263* (2), 176–181, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.10.010>,
- (7) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A, Measurement and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria of Two Imidazolium Ionic Liquids with Thiophene and Methylcyclohexane, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52* (6), 2409–2412, <https://doi.org/10.1021/je700362q>,
- (8) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A, Liquid–Liquid Equilibria for [C 8 Mim][NTf 2] + Thiophene + 2,2,4-Trimethylpentane or + Toluene, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53* (8), 1750–1755, <https://doi.org/10.1021/je800071q>,
- (9) Jiang, X.; Nie, Y.; Li, C.; Wang, Z, Imidazolium-Based Alkylphosphate Ionic Liquids – A Potential Solvent for Extractive Desulfurization of Fuel, *Fuel* **2008**, *87* (1), 79–84, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.03.045>,
- (10) Huo, Y.; Xia, S.; Yi, S.; Ma, P, Measurement and Correlation of Vapor Pressure of Benzene and Thiophene with [BMIM][PF6] and [BMIM][BF4] Ionic Liquids, *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *276* (1), 46–52, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.09.018>,
- (11) Kumar, A, A, P.; Banerjee, T, Thiophene Separation with Ionic Liquids for Desulphurization: A Quantum Chemical Approach, *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *278* (1–2), 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.11.019>,
- (12) Holbrey, J, D.; Seddon, K, R, Ionic Liquids, *Clean Technologies and Environmental Policy* **1999**, *1* (4), 223–236, <https://doi.org/10.1007/s100980050036>,
- (13) Forsyth, S, A.; Pringle, J, M.; MacFarlane, D, R, Ionic Liquids—An Overview, *Australian Journal of Chemistry* **2004**, *57* (2), 113, <https://doi.org/10.1071/CH03231>,
- (14) Welton, T, Ionic Liquids: A Brief History, *Biophysical Reviews* **2018**, *10* (3), 691–706, <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>,

- (15) Applications_of_Ionic_Liquids_in_Science,
- (16) Nasirpour, N.; Mohammadpourfard, M.; Zeinali Heris, S, Ionic Liquids: Promising Compounds for Sustainable Chemical Processes and Applications, *Chemical Engineering Research and Design* **2020**, *160*, 264–300, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>,
- (17) Greer, A, J.; Jacquemin, J.; Hardacre, C, Industrial Applications of Ionic Liquids, *Molecules* **2020**, *25* (21), 5207, <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>,
- (18) Królikowski, M, Liquid–Liquid Extraction of Sulfur Compounds from Heptane with Tricyanomethanide Based Ionic Liquids, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2019**, *131*, 460–470, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.009>,
- (19) Raj, J, J.; Magaret, S.; Pranesh, M.; Lethesh, K, C.; Devi, W, C.; Mutalib, M, I, A, Dual Functionalized Imidazolium Ionic Liquids as a Green Solvent for Extractive Desulfurization of Fuel Oil: Toxicology and Mechanistic Studies, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *213*, 989–998, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.207>,
- (20) Pacheco-Fernández, I.; Pino, V, Green Solvents in Analytical Chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2019**, *18*, 42–50, <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.12.010>,
- (21) Wang, Z.; He, S.; Nguyen, V.; Riley, K, E, Ionic Liquids as “Green Solvent and/or Electrolyte” for Energy Interface, *Engineered Science* **2020**, <https://doi.org/10.30919/es8d0013>,
- (22) Vanda, H.; Dai, Y.; Wilson, E, G.; Verpoorte, R.; Choi, Y, H, Green Solvents from Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents to Natural Deep Eutectic Solvents, *Comptes Rendus Chimie* **2018**, *21* (6), 628–638, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.04.002>,
- (23) Tarasova, N.; Krivoborodov, E.; Zanin, A.; Mezhuev, Y, Ionic Liquids: Green Solvents and Reactive Compounds? Reaction of Tri- *n* -Butylmethylphosphonium Dimethylphosphate with Elemental Sulfur, *Pure and Applied Chemistry* **2021**, *93* (1), 29–37, <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0804>,
- (24) Liu, K.; Wang, Z.; Shi, L.; Jungstittiwong, S.; Yuan, S, Ionic Liquids for High Performance Lithium Metal Batteries, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *59*, 320–333, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.017>,
- (25) Ong, H, C.; Tiong, Y, W.; Goh, B, H, H.; Gan, Y, Y.; Mofijur, M.; Fattah, I, M, R.; Chong, C, T.; Alam, M, A.; Lee, H, V.; Silitonga, A, S.; Mahlia, T, M, I, Recent Advances in Biodiesel Production from Agricultural Products and Microalgae Using Ionic Liquids: Opportunities and Challenges, *Energy Conversion and Management* **2021**, *228*, 113647, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113647>,
- (26) Cho, C,-W.; Pham, T, P, T.; Zhao, Y.; Stolte, S.; Yun, Y,-S, Review of the Toxic Effects of Ionic Liquids, *Science of The Total Environment* **2021**, *786*, 147309, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147309>,
- (27) Shmukler, L, E.; Fedorova, I, v.; Fadeeva, Y, A.; Gruzdev, M, S.; Safonova, L, P, Alkylimidazolium Protic Ionic Liquids: Structural Features and Physicochemical Properties, *ChemPhysChem* **2022**, *23* (4), <https://doi.org/10.1002/cphc.202100772>,
- (28) Dzienia, A.; Tarnacka, M.; Koperwas, K.; Maksym, P.; Zięba, A.; Feder-Kubis, J.; Kamiński, K.; Paluch, M, Impact of Imidazolium-Based Ionic Liquids on the Curing Kinetics and Physicochemical Properties of

- Nascent Epoxy Resins, *Macromolecules* **2020**, *53* (15), 6341–6352, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00783>,
- (29) Talebi, M.; Patil, R, A.; Armstrong, D, W, Physicochemical Properties of Branched-Chain Dicationic Ionic Liquids, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *256*, 247–255, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.016>,
- (30) Shmukler, L, E.; Fedorova, I, V.; Fadeeva, Y, A.; Safonova, L, P, The Physicochemical Properties and Structure of Alkylammonium Protic Ionic Liquids of RnH₄-NNX (N = 1–3) Family, A Mini-Review, *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *321*, 114350, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114350>,
- (31) Kolbeck, C.; Lehmann, J.; Lovelock, K, R, J.; Cremer, T.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Fröba, A, P.; Maier, F.; Steinrück, H,-P, Density and Surface Tension of Ionic Liquids, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (51), 17025–17036, <https://doi.org/10.1021/jp1068413>,
- (32) Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A, A, H.; Majer, V, Density and Viscosity of Several Pure and Water-Saturated Ionic Liquids, *Green Chem*, **2006**, *8* (2), 172–180, <https://doi.org/10.1039/B513231B>,
- (33) Deetlefs, M.; Seddon, K, R.; Shara, M, Predicting Physical Properties of Ionic Liquids, *Phys, Chem, Chem, Phys*, **2006**, *8* (5), 642–649, <https://doi.org/10.1039/B513453F>,
- (34) Rostami, A.; Baghban, A.; Shirazian, S, On the Evaluation of Density of Ionic Liquids: Towards a Comparative Study, *Chemical Engineering Research and Design* **2019**, *147*, 648–663, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.031>,
- (35) Shvedene, N, v.; Borovskaya, S, v.; Sviridov, V, v.; Ismailova, E, R.; Pletnev, I, v, Measuring the Solubilities of Ionic Liquids in Water Using Ion-Selective Electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, *381* (2), 427–430, <https://doi.org/10.1007/s00216-004-3001-7>,
- (36) Wilkes, J, Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *214* (1), 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.029>,
- (37) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L, Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *182–183*, 419–437, [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00465-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00465-4),
- (38) Ngo, H, L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A, B, Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids, *Thermochimica Acta* **2000**, *357–358*, 97–102, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00373-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00373-7),
- (39) Diedrichs, A.; Gmehling, J, Measurement of Heat Capacities of Ionic Liquids by Differential Scanning Calorimetry, *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *244* (1), 68–77, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.03.015>,
- (40) Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J, B, Thermal Stability of Low Temperature Ionic Liquids Revisited, *Thermochimica Acta* **2004**, *412* (1–2), 47–53, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.08.022>,
- (41) Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, Md, A, B, H.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M, Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids, 3, Variation of Cationic Structures, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (6), 2833–2839, <https://doi.org/10.1021/jp053396f>,
- (42) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, Md, A, B, H.; Watanabe, M, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids, 2, Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium

- Cation, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (13), 6103–6110, <https://doi.org/10.1021/jp044626d>,
- (43) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, Md, A, B, H.; Watanabe, M, Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids, 1, Variation of Anionic Species, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (42), 16593–16600, <https://doi.org/10.1021/jp047480r>,
- (44) Heintz, A, Recent Developments in Thermodynamics and Thermophysics of Non-Aqueous Mixtures Containing Ionic Liquids, A Review, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37* (6), 525–535, <https://doi.org/10.1016/j.jct,2005,04,003>,
- (45) Iglesias-Otero, M, A.; Troncoso, J.; Carballo, E.; Romaní, L, Density and Refractive Index in Mixtures of Ionic Liquids and Organic Solvents: Correlations and Predictions, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* (6), 949–956, <https://doi.org/10.1016/j.jct,2008,01,023>,
- (46) Domańska, U.; Laskowska, M.; Marciniak, A, Phase Equilibria of (1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate + Hydrocarbon, + Ketone, and + Ether) Binary Systems, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53* (2), 498–502, <https://doi.org/10.1021/je700591h>,
- (47) Heintz, A.; Kulikov, D, v.; Verevkin, S, P, Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids, Activity Coefficients at Infinite Dilution of Polar Solutes in 4-Methyl- N-Butyl-Pyridinium Tetrafluoroborate Using Gas–Liquid Chromatography, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2002**, *34* (8), 1341–1347, <https://doi.org/10.1006/jct,2002,0961>,
- (48) Pereiro, A, B.; Canosa, J.; Rodríguez, A, Liquid–Liquid Equilibria of 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate with Ketones, Dialkyl Carbonates and Acetates, *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *254* (1–2), 150–157, <https://doi.org/10.1016/j.fluid,2007,02,027>,
- (49) Pereiro, A, B.; Rodríguez, A, Study on the Phase Behaviour and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids Containing Imidazolium Cation with Ethanol at Several Temperatures, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39* (6), 978–989, <https://doi.org/10.1016/j.jct,2006,10,017>,
- (50) Pereiro, A, B.; Tojo, E.; Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J, Properties of Ionic Liquid HMIMPF6 with Carbonates, Ketones and Alkyl Acetates, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38* (6), 651–661, <https://doi.org/10.1016/j.jct,2005,07,020>,
- (51) Pereiro, A, B.; Rodríguez, A, Study on the Phase Behaviour and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids Containing Imidazolium Cation with Ethanol at Several Temperatures, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39* (6), 978–989, <https://doi.org/10.1016/j.jct,2006,10,017>,
- (52) Pereiro, A, B.; Tojo, E.; Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J, Properties of Ionic Liquid HMIMPF6 with Carbonates, Ketones and Alkyl Acetates, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38* (6), 651–661, <https://doi.org/10.1016/j.jct,2005,07,020>,
- (53) Pereiro, A, B.; Rodríguez, A, Thermodynamic Properties of Ionic Liquids in Organic Solvents from (293,15 to 303,15) K, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52* (2), 600–608, <https://doi.org/10.1021/je060497d>,

- (54) Pereiro, A, B.; Rodríguez, A, Measurement and Correlation of (Liquid+liquid) Equilibrium of the Azeotrope (Cyclohexane+2-Butanone) with Different Ionic Liquids at T=298,15K, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* (8), 1282–1289, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.03.011>,
- (55) Gómez, E.; González, B.; Calvar, N.; Tojo, E.; Domínguez, Á, Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, *51* (6), 2096–2102, <https://doi.org/10.1021/jc060228n>,
- (56) Seki, S.; Serizawa, N.; Ono, S.; Takei, K.; Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Umebayashi, Y, Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Room-Temperature Ionic Liquids with Common Cations/Anions, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64* (2), 433–441, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00334>,
- (57) Zhang, Q.; Liu, D.; Li, Q.; Zhang, X.; Wei, Y.; Lang, X, Thermodynamic Properties, Excess Properties, and Molecular Interactions of Ionic Liquids 1-Cyanopropyl-3-Methyl-Imidazolium Bis(Fluorosulfonyl)Imide/Trifluoromethanesulfonate and Binary Systems Containing Acetonitrile, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *268*, 770–780, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.077>,
- (58) Li, J.; Zhu, H.; Peng, C.; Liu, H, Densities and Viscosities for Ionic Liquids [BMIM][BF₄] and [BMIM][Cl] and Their Binary Mixtures at Various Temperatures and Atmospheric Pressure, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2019**, *27* (12), 2994–2999, <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.04.016>,
- (59) Cisneros-Pérez, E.; Reza-San Germán, C, M.; Manríquez-Ramírez, M, E.; Zúñiga-Moreno, A, Densities and Excess Molar Volumes of Alkane (Heptane, Octane, Nonane, or Decane) + Thiophene from T=293,15 to 313,15 K, *Journal of Solution Chemistry* **2012**, *41* (6), 1054–1066, <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9851-2>,
- (60) Manríquez, Ma, E, Densities and Excess Molar Volumes of Alkane (Heptane, Octane, Nonane, or Decane) + Thiophene from T = 293,15 to 313,15 K, *J Solution Chem* (2012) *41*:1054–1066 **2012**,
- (61) Pereiro, A, B.; Tojo, E.; Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J, Properties of Ionic Liquid HMIMPF₆ with Carbonates, Ketones and Alkyl Acetates, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, *38* (6), 651–661, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.07.020>,
- (62) Martínez, M.; Amado, E, *Densidad e Índice de Refracción de Mezclas Binarias*, primera.; Pamplona, Norte de Santander, 2010; Vol, 1,
- (63) Revelli, A,-L.; Mutelet, F.; Jaubert, J,-N, Extraction of Benzene or Thiophene from *n* -Heptane Using Ionic Liquids, NMR and Thermodynamic Study, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (13), 4600–4608, <https://doi.org/10.1021/jp911978a>,
- (64) Redlich, O.; Kister, A, T, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry* **1948**, *40* (2), 345–348, <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>,
- (65) Calvar, N.; González, B.; Gómez, E.; Canosa, J, Density, Speed of Sound, and Refractive Index for Binary Mixtures Containing Cycloalkanes and Aromatic Compounds at T = 313,15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54* (4), 1334–1339, <https://doi.org/10.1021/jc8009336>,

- (66) Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A, Thiophene Separation from Aliphatic Hydrocarbons Using the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate Ionic Liquid, *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *270* (1–2), 97–102, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.06.012>,
- (67) Martínez-Reina, M.; Amado-González, E.; Muñoz-Muñoz, Y, M, Study of Liquid–Liquid Equilibria of Toluene + (Hexane, Heptane, or Cyclohexane) with 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate at 308,15 K, *Bull Chem Soc Jpn* **2012**, *85* (10), 1138–1144, <https://doi.org/10.1246/bcsj.20120112>,
- (68) Domínguez M, Determinación de Propiedades Físicas a 25 °C Para Los Sistemas: Propanoato de Propilo + Hexano + Etilbenceno, + o-Xileno, +m-Xileno, +p-Xileno, , Universidad de la Coruña, 2006,
- (69) Orge, B.; Iglesias, M.; Rodríguez, A.; Canosa, J, M.; Tojo, J, Mixing Properties of (Methanol, Ethanol, or 1-Propanol) with (n-Pentane, n-Hexane, n-Heptane and n-Octane) at 298,15 K, *Fluid Phase Equilibria* **1997**, *133* (1–2), 213–227, [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00031-9),
- (70) González, J, A.; Mozo, I.; Fernández, M.; García de la Fuente, I.; Cobos, J, C, Thermodynamics of 1-Alkanol+aromatic Compound Mixtures, Systems with Dimethylbenzene, Ethylbenzene or Trimethylbenzene, *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *133* (1–3), 77–88, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2006.07.004>,
- (71) Caceres Alonso, P.; Caceres Alonso, M.; Nuñez Delgado, J, Excess Volumes of (1,3,5-Trimethylbenzene + an n-Alkane), *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1986**, *18* (7), 629–633, [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90064-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90064-9),