

**APLICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN SISTEMAS
BINARIOS AZEOTRÓPICOS PARA LA SEPARACIÓN DE
ALCOHOLES**

JEAN CARLOS FALLA PORRAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA**

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

PAMPLONA, julio 09 de 2021

**APLICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN SISTEMAS
BINARIOS AZEOTRÓPICOS PARA LA SEPARACIÓN DE
ALCOHOLES**

JEAN CARLOS FALLA PORRAS

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

Director: PhD(c). JENIFFER KATERINE CARILLO GÓMEZ

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA**

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Pamplona, julio 09 de 2021

Dedicatoria

Este documento está dedicado a mi madre y mi abuela (a quien también llamo madre) quienes fueron las que me apoyaron incondicionalmente durante mi pregrado sin importar las circunstancias.

A mis hermanos, quienes han puesto su confianza en mí para ser la primera persona en recibir una educación superior.

Por eso y mucho más, ¡Gracias familia!

AGRADECIMIENTOS

Primero, como persona creyente, quiero agradecer a Dios por darme la sabiduría durante mi proceso. Estoy consciente de que jamás me dejó solo, incluso en mis peores momentos. Cuando las cosas se tornaron difíciles, una oración bastó para continuar con mis sueños. Por tal motivo, Dios siempre ocupará el primer lugar en todo logro alcanzado.

A mi familia, aquellas personas que me han dado todo sin yo darles nada a cambio. Gracias a sus palabras de amor y voz de aliento puede culminar una etapa más en mi vida, por esta razón y muchas más son mencionadas en este trabajo. Las palabras no alcanzan para agradecer el esfuerzo que han dado; esfuerzo que en persona he presenciado. Pero desde el fondo de mi corazón estaré en deuda con todos ustedes, el motor que me impulsó a llegar hasta aquí.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	11
2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN	12
3. OBJETIVOS	14
3.1 Objetivo general.....	14
3.2 Objetivos específicos	14
4. ESTADO DEL ARTE.....	15
4.1 líquidos iónicos.....	15
4.1.1 Clasificación y síntesis de los líquidos iónicos	15
4.1.2 Propiedades verdes de los líquidos iónicos	20
4.1.2.1 Ecotoxicidad	21
4.1.2.2 Toxicidad en animales	23
4.1.2.3 Biodegradabilidad.....	24
4.1.3 Aplicaciones.	24
4.1.3.1 Procesos electroquímicos	24
4.1.3.2 Alquilación	25
4.1.3.3 Captura	25
4.1.3.4 Hidrogenación	26
4.1.3.5 Adictivos de rendimiento	26
4.1.3.6 Otros.....	26
4.2 DESTILACIÓN	27
4.2.1 Equilibrio vapor-líquido.....	28
4.2.2 Destilación extractiva.....	29
4.2.2.1 Casos de estudio.	31
4.2.2.2 Comparación de líquidos iónico frente a solventes convencionales.	35

4.3	extracción líquido-líquido	39
4.3.1	Equilibrio líquido-líquido.....	39
4.3.2	Casos de estudio	40
4.4	Aspectos economicos	46
5.	Análisis de resultados.....	48
6.	CONCLUSIONES	50
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Nombre y acrónimo de algunos cationes y aniones en IL	18
Tabla 2. Toxicidad para <i>V. fischeri</i>	22
Tabla 3. Toxicidad para <i>D. Magna</i>	22
Tabla 4. Ejemplos de los solventes líquidos individuales comúnmente usados en la destilación extractiva.	30
Tabla 5. Azeótropos en literatura con sus respectivos líquidos iónicos como componentes de arrastre y su volatilidad relativa de sus respectivos equilibrios vapor-líquido.....	35
Tabla 6. Comparación entre líquidos iónicos y solventes convencionales en la operación de destilación extractiva.....	36
Tabla 7. Azeótropos en literatura con sus respectivos líquidos iónicos como solventes de extracción y su selectividad de sus respectivos equilibrios líquido-líquido.....	45
Tabla 8. Precios de algunos líquidos iónicos y solventes convencionales.	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cationes de nuevos líquidos iónicos práticos sintetizados en los últimos años.	16
Figura 2. Síntesis de líquidos iónicos a base de imidazolio.	16
Figura 3. Síntesis de líquidos iónicos a base de piridinio.	17
Figura 4. Síntesis de líquidos iónicos a base de fosfonio.	17
Figura 5. Estructuras comunes de iones y cationes de algunos líquidos iónicos.	20
Figura 6. Aplicaciones de los líquidos iónicos.	27
Figura 7. Equilibrio vapor líquido de la mezcla agua/etanol.	28
Figura 8. Equilibrio vapor líquido de la mezcla acetona/benceno.	29
Figura 9. Volatilidad relativa vs líquidos iónicos frente al sistema etanol + acetato de etilo.	32
Figura 10. Efecto del líquido iónico en el sistema acetona + metanol.	33
Figura 11. Efecto del líquido iónico [EMIM] [OTf] sobre el sistema Etanol + cloroformo.	34
Figura 12. Efecto del líquido iónico [EMIM] [OTf] sobre el sistema Metanol + cloroformo.	34
Figura 13. Diagrama triangular para la mezcla Agua/acetona/metil isobutil cetona.	40
Figura 14. Curva de solubilidad para [EMIM][BF ₄] (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K.	41
Figura 15. Curva de solubilidad para ([C ₂ OHmim]BF ₄) (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K.	41
Figura 16. Curva de solubilidad para ([edmim]BF ₄) (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K.	42
Figura 17. Curva de solubilidad para ([C ₂ OHdmim]BF ₄) (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K.	42
Figura 18. Curva de solubilidad para 1-propanol (1) + 1-propylacetate (2) + [EMIM][HSO ₄] (3).	43
Figura 19. Curvas binodales experimentales de los sistemas ternarios (2-propanol + acetato de etilo + [CnMIM][PF ₆]: ■ [OMIM][PF ₆]; ● [BMIM][PF ₆]; ♦ [HMIM][PF ₆].	44
Figura 20. Curvas binodales a 298.15K de los sistemas ternarios: (2-propanol + 2-butanona + [BMIM][PF ₆]) ; (2-butanona + 2-propanol + [MMIM][MeSO ₄]) ; (etanol + 2-butanona + [BMIM][PF ₆]) ; y (2-butanona + etanol + [MMIM][MeSO ₄]).	45

ABREVIATURAS

ILs	Líquidos iónicos
IL	Líquido iónico
x_a	Fracción molar de a
pKa	Fuerza con la que se puede disociar una molécula
LC ₅₀	Concentración letal media
DL ₅₀	Dosis letal media
PVC	Cloruro de polivinilo
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
PET	Tereftalato de polietileno
VLE	Equilibrio vapor-líquido
VLLE	Equilibrio vapor-líquido-líquido
ACN	Acetonitrilo
DMF	N,N-Dimetilformamida
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NFM	N-formilmorfolina
∞^{VLE}	Volatilidad relativa
[EMIM][OTf].	1-Etil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato
[EMIM][BF ₄]	1-Etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato
[BMIM][BF ₄]	1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato
[OMIM][BF ₄]	1-Metil-3-octilimidazolio tetrafluoroborato
β^{LLE}	Coefficiente de extracción
S^{LLE}	Selectividad
([C ₂ OHmim]BF ₄)	1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio tetrafluoroborato
([edmim]BF ₄)	1-etil-2,3-dimetilimidazolio tetrafluoroborato
([C ₂ OHdmim]BF ₄)	1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolio tetrafluoroborato
[MMIM][MeSO ₄]	1,3-Dimetilimidazolio sulfato

[BMIM][PF ₆]	1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofostato
[HMIM][PF ₆]	1-Hexil-3-metilimidazolio hexafluorofostato
[OMIM][PF ₆]	1-Metil-octilimidazolio hexafluorofostato

1. INTRODUCCIÓN

Demostrar la capacidad de los líquidos iónicos (LI) frente a la separación de sistemas binarios azeotrópicos, es indispensables en los procesos de separación industrial. Actualmente los métodos de separación como la destilación extractiva o la extracción líquido-líquido, utilizan solventes convencionales (el alcohol furfurílico, etilenglicol, N-metil pirrolidona) que son perjudiciales para el ser humano y algunos generan un impacto negativo sobre el medio ambiente, es por eso que hoy en día los líquidos iónicos se han ido utilizando ampliamente como extractantes, ya que en comparación con los solventes convencionales, estos poseen ventajas como: alto rendimiento de separación que otros materiales debido a sus fuertes interacciones con los disolventes, se pueden reciclar fácilmente debido a sus excelentes propiedades, por ejemplo, estabilidad térmica, presión de vapor insignificante y solubilidad ajustable.

El objetivo de este trabajo es dar a conocer dos de los métodos de separación de mezclas azeotrópicas (destilación extractiva y extracción líquido-líquido) y evidenciar la eficiencia de los líquidos iónicos frente a los solventes convencionales.

El trabajo se enfocó en un total de 9 sistemas, siendo el sistema etanol + etil acetato el único sistema que se repitió en ambos procesos de extracción. En cada sistema se tiene uno o más líquidos iónicos para la extracción del alcohol o en su defecto del otro compuesto.

2. PLANTEAMIENTO Y JUSTIFICACIÓN

Una de las tareas más relevantes de los ingenieros químicos a nivel mundial, es darle solución a los diferentes problemas que puedan afectar los procesos químicos de una planta industrial. Para ello es necesario proponer soluciones alternas que sean eficientes, de bajo costo, bajo consumo energético, que generen un impacto ambiental positivo y que cumplan con las regulaciones exigidas por los diferentes entes. En muchas industrias como la de perfumería, cosmética, farmacéutica, alimentos, nutracéuticos, biocombustibles y química requieren procesos de separación que permitan generar componentes puros que se puedan reutilizar. Sin embargo, la mayoría de estas mezclas contienen azeótropos (A. Pereiro et al., 2012). Un azeótropo o los puntos de azeotropía se dan en mezclas líquidas que, en contacto con calor, se comportan como si fueran un solo componente, lo cual implica que su composición de vapor y líquida en ese punto son iguales. Actualmente la separación de mezclas azeotrópicas se ha convertido en una de las tareas más desafiantes en la investigación y los procesos industriales, debido a que su separación por el método de destilación simple se vuelve imposible, es por eso que una de las formas actuales de superar este problema es utilizar otro tipo de procesos, como la destilación extractiva / azeotrópica o la extracción líquido-líquido, los cuales se basan en la adición de un tercer componente llamado solvente extractivo (que son compuestos orgánicos volátiles obtenidos de recursos no renovables, principalmente derivados del petróleo, y se sospecha que son perjudiciales tanto para la salud humana como para el medio ambiente), que permite la separación al arrastrar consigo uno de los componentes originales de la mezcla azeotrópica, permitiendo finalmente la purificación del otro (Doria Serrano, 2009; H. Li et al., 2020; Treybal, 2012). Sin embargo, la mayor parte de los compuestos orgánicos volátiles (COV's) no son tan recomendables desde el punto de vista de los objetivos de desarrollo sostenible y de la química verde debido a que, en muchos casos, son tóxicos y altamente contaminantes debido a su alta volatilidad y que proceden de fuentes no renovables (González, 2019).

En las últimas décadas, la palabra "verde" adquirió un nuevo significado en los campos relacionados con la química. La introducción de los doce principios de la química verde jugó un papel importante en el desarrollo de la "ingeniería verde" y la importancia del desarrollo sostenible y la "química verde" cambió la forma en que la academia y la industria diseñan los

procesos químicos. En este contexto, la minimización de los impactos ambientales y sanitarios de los disolventes moleculares comúnmente utilizados en la industria se convirtió en una prioridad. Se han propuesto enfoques novedosos que abordan el uso de alternativas más seguras con características más respetuosas con el medio ambiente (Anastas & Kirchhoff, 2002).

Los líquidos iónicos se han empleado como agentes de arrastre eficaces para las separaciones en la industria química. Con la siguiente propuesta se estudiaron los líquidos iónicos ya que estos mismos han generado un gran interés en los últimos años dentro del campo de la química (Cui et al., 2010), además una gran parte de los líquidos iónicos poseen poca toxicidad para la salud humana y el medio ambiente, cumpliendo con una de las doce reglas de la química verde expuestas por Warner y Anastas. Este interés se debe principalmente a que estos compuestos, usados en un principio en aplicaciones electroquímicas, presentan una gran utilidad como disolventes, a la vez que han dado excepcionales resultados en otras aplicaciones donde constituyen un nuevo medio para las reacciones químicas. Sus propiedades, tales como su buena solubilidad (para un rango amplio de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos y también gases), estabilidad térmica, su volatilidad casi nula a temperatura ambiente, no inflamabilidad en condiciones de operación diversas y su facilidad de reciclado les han otorgado el reconocimiento como posibles alternativas sostenibles para reemplazar los disolventes convencionales (Doria Serrano, 2009; Yuan et al., 2007).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la aplicación de los líquidos iónicos en los sistemas binarios azeotrópicos para la separación de alcoholes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Describir los métodos de separación de mezclas binarias azeotrópicas de alcoholes.
- Resaltar la importancia de la aplicación de disolventes verdes en los procesos de separación de mezclas binarias azeotrópicas compuestas por al menos un alcohol.
- Realizar una comparación de la eficiencia de los líquidos iónicos y de los disolventes convencionales en la separación de alcoholes.
- Indicar algunos de los campos de aplicación industrial de los líquidos iónicos en la actualidad.

4. ESTADO DEL ARTE

4.1 LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos comprenden una clase novedosa de sales líquidas a temperaturas menores a 100 °C. Estos compuestos han generado interés en el sector investigativo en los últimos años debido a sus amplios campos aplicativos (Alexander, 2011); tales campos como lo son: Solventes en síntesis orgánicas, electroquímica (Zeng et al., 2015), solventes verdes (Earle & Seddon, 2000), catálisis (Hallett & Welton, 2011), entre otros. Todas estas aplicaciones se deben a sus propiedades únicas; baja presión de vapor, volatilidad nula y su buena estabilidad térmica y química (Endres & Zein El Abedin, 2006). Su composición es clave fundamental para tener estas propiedades. En general, los líquidos iónicos están formados por un anión y un catión, estos iones pueden ser de tipo orgánico o inorgánico, lo que permite sintetizar infinidad de líquidos iónicos. Aunque las combinaciones posibles para la síntesis de líquidos iónicos son amplias, muchos de los cationes utilizados son de tipo aminas alquiladas, y como resultado se tiene una similitud en la síntesis de estos mismos (Hallett & Welton, 2011).

4.1.1 Clasificación y síntesis de los líquidos iónicos

Los ILs en la actualidad están categorizados en cuatro tipos basados en su fragmento catiónico: 1) alquilaminios, 2) dialquil-imidazolios, 3) fosfonio y 4) N-alquil-piridinius. Para los aniones se incluyen los haluros, carboxilatos, nitratos, sulfatos ácidos, fosfatos, entre otros. Otra forma de clasificar los ILs corresponde a los de tipo próticos y apróticos. Los líquidos iónicos próticos son producidos a través de reacciones de transferencia de protones entre un ácido o una base, ver reacción, y pueden sintetizarse a partir de diversas fuentes tales como aminas, alcoholes, aminoácidos, entre otros (Ghandi, 2014; Greaves & Drummond, 2008; Hallett & Welton, 2011; Vekariya, 2017).



El proceso de transferencia de protones se puede mejorar mediante el uso de ácidos más fuertes o bases más fuertes, lo que conduce a una mayor fuerza motriz para la transferencia de protones.

Los valores de pK_a de ácidos y bases se pueden usar como indicador de la fuerza con la que se transferirá un protón del ácido a una base (Greaves & Drummond, 2008).

En los últimos años, una serie de líquidos iónicos próticos que contiene cationes heterocíclicos complicados, se han sintetizado mediante neutralización de amina orgánicas terciarias con ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos. Ver figura 1.

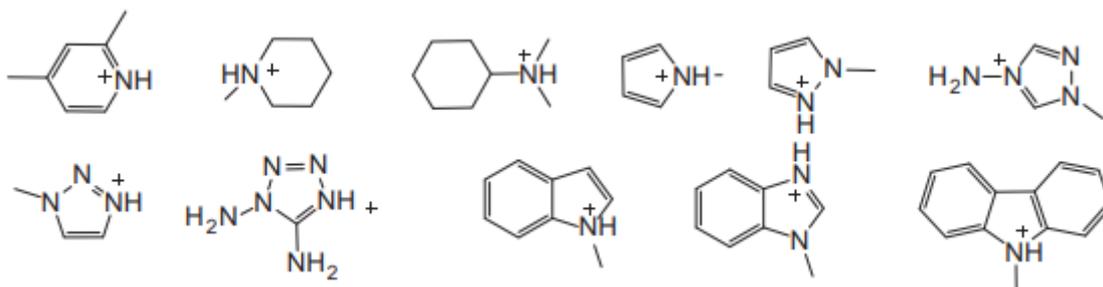


Figura 1. Cationes de nuevos líquidos iónicos próticos sintetizados en los últimos años.

Fuente: (Ozokwelu et al., 2017)

Los ILs apróticos generalmente se sintetizan por cuaternización de imidazoles, alquilaminas o fosfinas utilizando como agente alquilante el haluro de alquilo.

Para los ILs formados por un catión imidazolio, estos mismos se sintetizan mediante cuaternización de metilimidazolio y haluros de alquilo, y los ILs que no tienen haluros, se pueden preparar mediante la reacción de metátesis de la sal de haluro, ya sea con sus sales metálicas o de amonio. Ver figura 2.

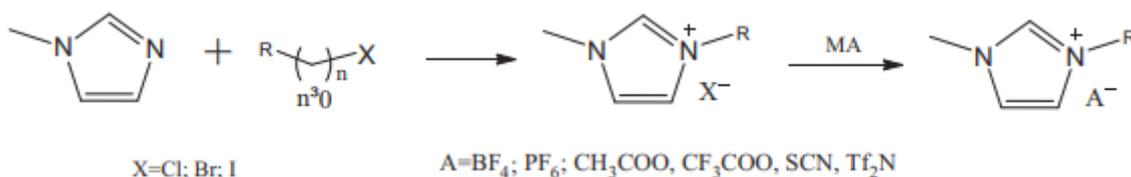


Figura 2. Síntesis de líquidos iónicos a basa de imidazolio.

Los ILs basados en alquilpiridinio se pueden sintetizar mediante métodos similares con cuaternización y reacciones de metátesis. Ver figura 3.

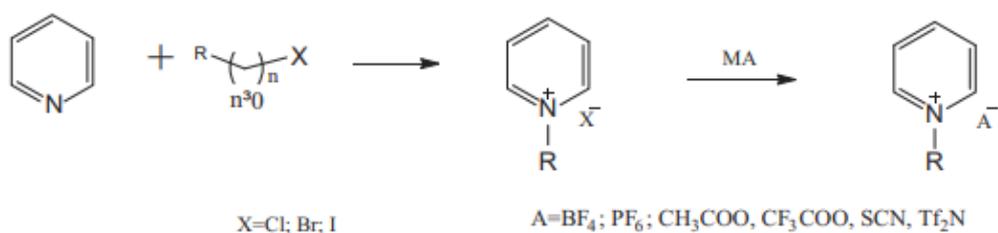


Figura 3. Síntesis de líquidos iónicos a base de piridinio.

Por último, los ILs basados en fosfonios pueden sintetizarse mediante reacciones directas de fosfonio con sulfatos, fosfinas terciarias o imidazoles con agentes alquilantes o fosfinas con ácidos. Ver figura 4.

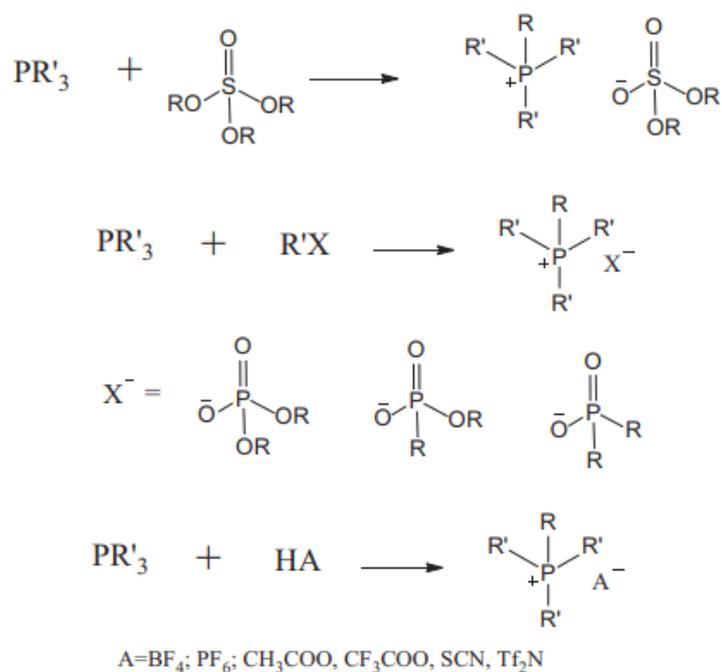


Figura 4. Síntesis de líquidos iónicos a base de fosfonio.

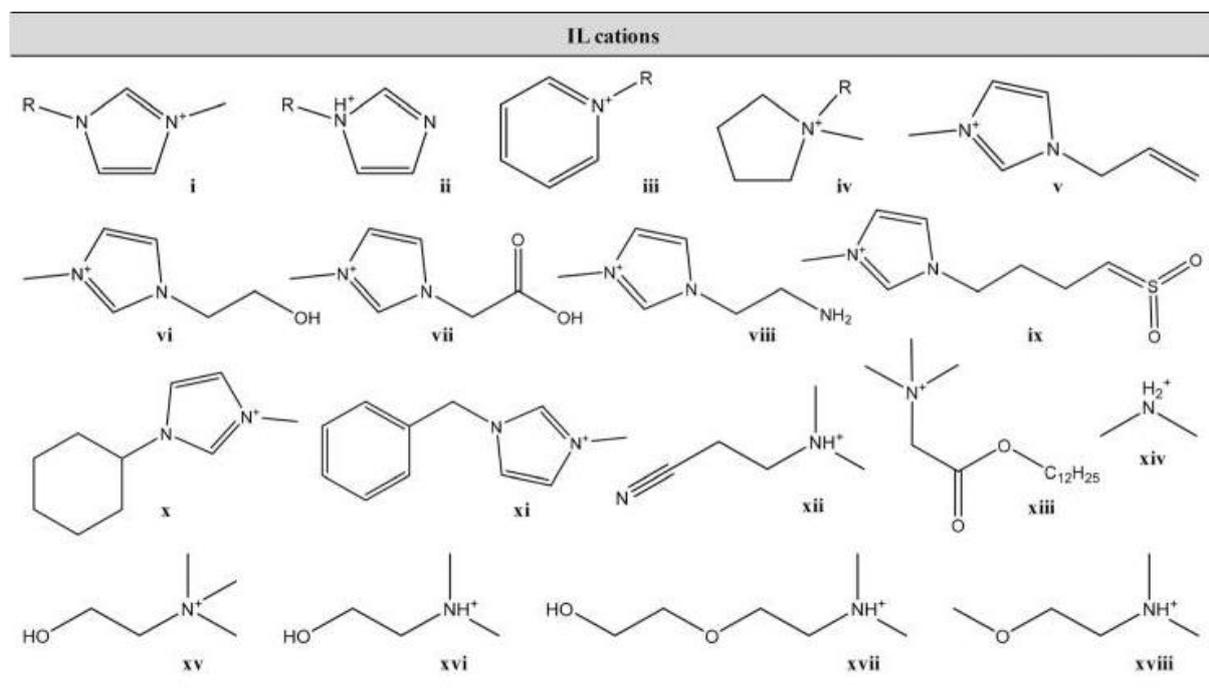
El nombre y el acrónimo de cada líquido iónico (IL) (dividido por el catión y el anión) empleados en la extracción de compuestos de valor agregado se describen en tabla 1. Las estructuras químicas de IL se presentan en Figura 5.

Tabla 1. Nombre y acrónimo de algunos cationes y aniones en IL

Fuente: (Passos et al., 2014)

Cati3n			Ani3n		
i	1-alquil-3- metilimidazolio	$[C_n C_1 im]^+$	i	Bromuro	Br^-
ii	1-alquilimidazolio	$[C_n im]^+$	ii	Cloruro	Cl^-
iii	1-alquilpiridinio	$[C_n py]^+$	iii	Yoduro	I^-
iv	1-alquil-1- metilpirrolidinio	$[C_n C_1 pyr]^+$	iv	Hidr3xido	$[OH]^-$
v	1-alil-3- metilimidazolio	$[aC_1 im]^+$	v	Tiocianato	$[SCN]^-$
vi	1-hidroxi3til-3- metilimidazolio	$[(OH)C_2 C_1 im]^+$	vi	Acesulfanato	$[Ace]^-$
vii	1-carboximetil-3- metilimidazolio	$[(HOOC)C_1 C_1 im]^+$	vii	Tetrafluorobor ato	$[BF_4]^-$
viii	1-propilamine-3- metilimidazolio	$[(NH_2)C_3 C_1 im]^+$	viii	Perclorato	$[ClO_4]^-$
ix	1-(4-sulfonilbutil)- 3-metilimidazolio	$[(NSO_3)C_4 C_1 im]^+$	ix	Dicianamida	$[N(CN)_2]^-$
x	1-ciclohexil-3- metilimidazolio	$[C_6 H_{11} C_1 im]^+$	x	Nitrato	$[NO_3]^-$
xi	1-bencil-3- metilimidazolio	$[C_7 H_7 C_1 im]^+$	xi	Bis(trifluorom etilsulfonil)imi da	$[Ntf_2]^-$
xii	N,N- dimetil(cianoetil)am onio	$[N_{11(3N)0}]^+$	xii	Hexafluorofost ato	$[PF_6]^-$
xiii	2-(dodeciloxi)- N,N,N-trimetil- 2oxoetanaminio	$[N_{111(c2o(o)c12)}]^+$	xiii	Tosilato	$[Tos]^-$
xiv	N,N-dimetilamonio	$[N_{1100}]^+$	xiv	Sacarinato	$[Sac]^-$

xv	Colinio	$[N_{111(2OH)}]^+$	xv	Dimetilcarbonato	$[N(C_1)_2CO_2]^-$
xvi	N,N-dimetiletanolamónio	$[N_{11(2OH)_0}]^+$	xvi	Sulfato	$[SO_4]^-$
xvii	N,N-dimetil-N-(2-hidroxietoxietil)amónio	$[N_{11(2(O)2OH)_0}]^+$	xvii	Hidrogenosulfato	$[HSO_4]^-$
xviii	N,N-dimetil(2-metoxietil)amónio	$[N_{11(2(O)1O)}]^+$	xviii	Dihidrogenofosfato	$[H_2PO_4]^-$
			xix	dialquifosfato	$[(C_n)_2PO_4]^-$
			xx	alquilsulfato	$[C_nSO_4]^-$
			xxi	metilsulfonato	$[C_nSO_4]^-$
			xxii	Trifluoronetanosulfonato	$[CF_3SO_3]^-$
			xxiii	Lactato	$[C_2OCO_2]^-$
			xxiv	Isobutirato	$[C_{i3}CO_2]^-$
			xxv	alquilcarboxilato	$[C_nCO_2]^-$



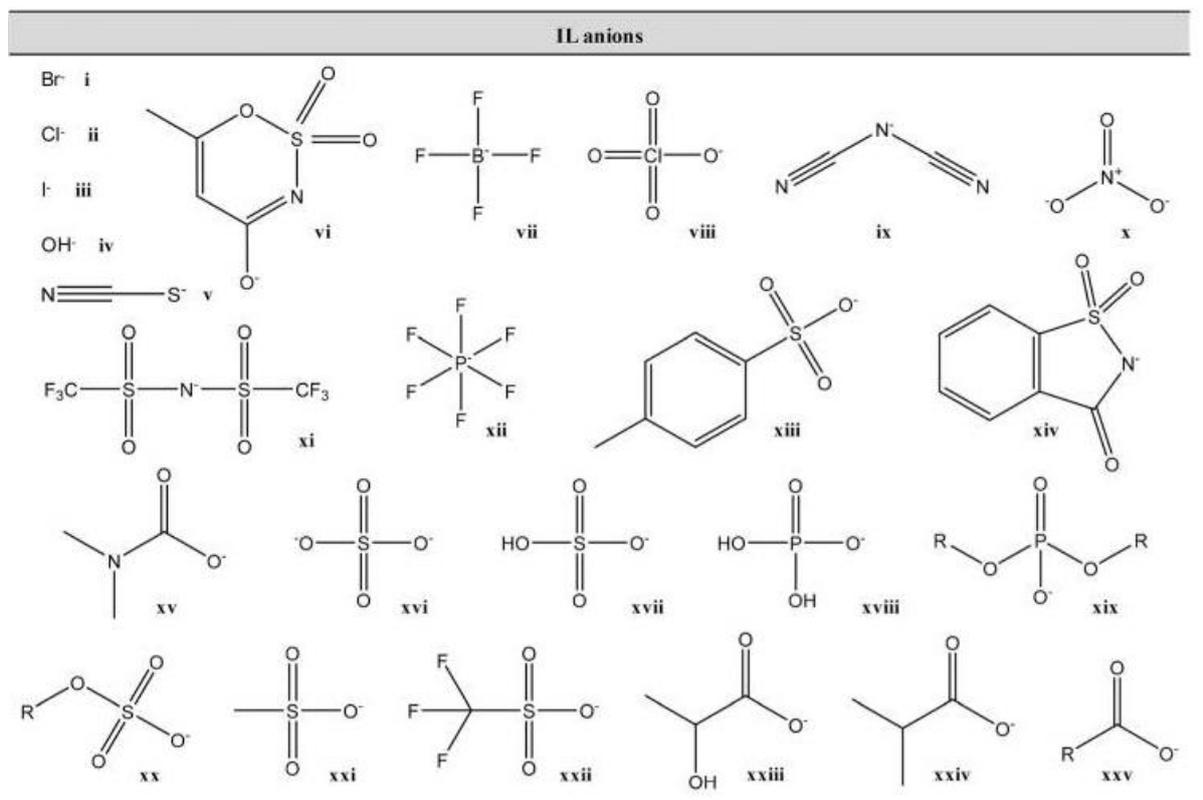


Figura 5. Estructuras comunes de iones y cationes de algunos líquidos iónicos.

(Passos et al., 2014)

Actualmente, estos líquidos iónicos se han venido estudiando mediante cálculos computacionales y dinámica molecular junto a síntesis y pruebas de laboratorio. Uno de los estudios más importantes que se les ha dado a los líquidos iónicos en relación a la ingeniería química es su uso inminente como solvente verde. Los estudios han determinado que son candidatos perfectos para procesos de extracción donde pueden servir como componentes de arrastre en destilación azeotrópica y solvente verde en destilación extractiva, reemplazando así compuestos convencionales utilizados para estos tipos de extracción (Feider et al., 2021).

4.1.2 Propiedades verdes de los líquidos iónicos

Se ha hablado de que los líquidos iónicos tienen una presión de vapor insignificante, por lo tanto, su volatilidad es casi nula, permitiendo reducir gradualmente las exposiciones contaminantes potenciales. Dicho esto, las formas de contaminación quedan reducidas al contacto directo y la ingestión. Por tal motivo, es necesario conocer la toxicidad y la

biodegradabilidad de los líquidos iónicos. Este apartado se enfoca en la ecotoxicidad, toxicidad en animales y biodegradabilidad.

4.1.2.1 Ecotoxicidad

Aunque los ILs no pueden contribuir a la contaminación del aire, el contacto directo de estos al medio ambiente acuático y terrestre puede provocar la contaminación del agua y del suelo, y consigo las consecuencias relacionadas. Por tal motivo, para la comercialización y uso de ILs se deben pasar las pruebas de REACH, las cuales recomiendan que las pruebas de ecotoxicidad se realicen mediante las directrices de la OCDE. Estas pruebas se dividen en tres grupos: efectos sobre los sistemas bióticos, efectos en la salud y por último degradación y acumulación (Peric et al., 2012).

Aun cuando las pruebas OCDE se extienden a una amplia gama, existen unas que se han utilizado frecuentemente hasta la fecha: Pruebas de inhibición del crecimiento de algas de agua dulce y cianobacterias (Breuer et al., 2016), prueba de inmovilización aguda de *Daphnia sp* (Baumann et al., 2014), prueba de reproducción de *Daphnia magna* (Haap & Triebkorn, 2008), pruebas de toxicidad aguda de lombrices de tierra (Lukkari et al., 2005), entre otros.

En los últimos años se han estudiado los efectos de los ILs sobre los organismos acuáticos, todos enfocados a la investigación toxicológica, algunos de estos hallazgos se presentan a continuación.

Couling y colaboradores, (2006) estimaron mediante un sistema de prueba de toxicidad aguda llamado Microtox la toxicidad microbiana calculando la concentración efectiva al 50% (EC50) para la bacteria marina *Vibrio Fischeri*. En segundo lugar, se determinó la toxicidad para un crustáceo de agua dulce (*Daphnia magna*) mediante bioensayos de toxicidad aguda. Dicho trabajo intuyó que la tendencia del aumento de toxicidad en la bacteria *Vibrio Fischeri* dependía de la longitud de la cadena de alquilo en ILs basados en imidazolio y piridinio. En la tabla 2 se reportan la concentración efectiva al 50% en la bacteria marina *Vibrio Fischeri* de diferentes líquidos iónicos tipo piridinio e imidazolio, mientras que en la tabla 3 se reportan la concentración efectiva al 50% del crustáceo de agua dulce *Daphnia Magna*.

Tabla 2. Toxicidad para *V. fischeri*

Fuente: (Couling et al., 2006)

IL	Log EC50
1-n-butilpiridinio cloruro	0.41 ± 0.08
1-n-butilpirimidio dicianoamida	0.31 ± 0.10
1-n-butil-3-metilpiridinio dicianoamida	-0.34 ± 0.05
1-n-butil-3,5-dimetilpirimidio dicianoamida	-0.62 ± 0.18
1-n-butilpirimidio bromuro	0.40 ± 0.01
1-n-butil-3-metilpiridinio bromuro	-0.25 ± 0.13
1-n-butil-3,5-dimetilpiridinio bromuro	-0.31 ± 0.09
1-n-hexil-3-metilpiridinio	-0.94 ± 0.16
1-n-octil-3-metilpiridinio bromuro	-2.21 ± 0.05
1-n-butil-3-dimetilimidazolio dicianoamida	0.67 ± 0.10
1-n-butil-3-dimetilimidazolio cloruro	0.71 ± 0.14
1-n-butil-3-dimetilimidazolio bromuro	1.01 ± 0.05
1-n-hexil-3-dimetilimidazolio bromuro	0.39 ± 0.08
1-n-octil-3-dimetilimidazolio bromuro	-1.58 ± 0.12

Tabla 3. Toxicidad para *D. Magna*

Fuente: (Couling et al., 2006)

IL	Log LC50
1-n-octil-3-metilpiridinio bromuro	-2.60
1-n-hexil-3-metilpiridinio bromuro	-2.41
1-n-butil-3-metilpiridinio bromuro	-1.24
1-n-octil-3-metilimidazolio bromuro	-4.33
1-n-hexil-3-metilimidazolio bromuro	-2.22
1-n-butil-3,5-dimetilpiridinio bromuro	-1.01
1-n-hexil-4-piperidinopiridinio bromuro	-3.66
1-n-hexil-4-dimetilaminopiridinio bromuro	-3.28

1-n-hexil-3-metil-4-dimetilaminopiridinio bromuro	-2.79
1-n-hexilpiridinio bromuro	-1.93
1-n-hexil-2,3-dimetilimidazolio bromuro	-2.19
1-n-butil-3-metilimidazolio cloruro	-1.07
1-n-butil-3-metilimidazolio bromuro	-1.43
1-n-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	-1.322
1-n-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	-1.15
Tetrabutilamonio bromuro	-1.53
Tetrabutilfosfonio bromuro	-2.05

4.1.2.2 Toxicidad en animales

Según los grupos o subgrupos de animales, la toxicidad juega de una manera determinante luego de un periodo de tratamiento. Para los mamíferos el tiempo se reduce a 24 h, mientras que para los peces el tiempo puede rondar los 96 h. Los mamíferos son inyectados en la parte intraperitoneal, mientras que para los peces, las concentraciones químicas son expuestas directamente en el agua.

Pretti y colaboradores, (2006) utilizaron varios líquidos iónicos con diferentes iones (catión y anión) para analizar la toxicidad agua en una especie de pez; el pez cebra. El trabajo demostró que la especie presentaba una reducción de la actividad general, pérdida del equilibrio, natación errática, inmovilización en periodos de tiempo y deformación en la piel. La toxicidad fue expresada como la concentración letal media (LC₅₀), definida como el valor capaz de matar al 50% de los peces analizados. Los líquidos iónicos tipo imidazolio, piridinio y pirrolidinio obtuvieron valores superiores a 100 mg/L de LC₅₀, deduciendo que estas sales líquidas no son altamente letales para el pez cebra.

Para los mamíferos, la toxicidad se expresa como la dosis letal media (DL₅₀), conocida como la dosis que mata al 50% de los organismos analizados. Esta toxicidad puede observarse de diferentes maneras, como la hiperactividad o postura anormal.

Bailey y colaboradores, (2008) analizaron los efectos del IL [C₄C₁im]⁺ Cl⁻ presente en ratones. Este estudio utilizó ratones hembras que fueron alimentadas con uno de los cuatro

tratamientos: 0 mg/kg/día, 113 mg/kg/día, 169 mg/kg/día y 225 mg/kg/día. Dicho estudio demostró que este IL de uso común, alteraba la morfología de los ratones, el peso fetal disminuyó y además el peso materno bajó de 10.67 g a 9,28 g con la dosis más alta.

4.1.2.3 Biodegradabilidad

Esta propiedad está relacionada con el potencial de acumulación y persistencia de la sustancia en el medio ambiente. Entre las pruebas más utilizadas encontramos la prueba de Sturm y la prueba de la botella cerrada (OCDE 301 B y D, respectivamente), la prueba DOC Die-Away (OECD 301 A), y por último la prueba de espacio de cabeza de CO₂ (Coleman & Gathergood, 2010). Para que los compuestos se puedan denominar fácilmente degradables, el porcentaje de biodegradación que deben alcanzar tiene que ser mayor al 60% (Gathergood et al., 2004).

Varios autores han demostrado que los ILs conformados por un éster en la cadena lateral del catión son biodegradables. Coleman & Gathergood, (2010) estudiaron los ILs [C₂OCOC₁Im][Br] y [C₂OCOC₁Im][BF₄] los cuales obtuvieron porcentajes de biodegradabilidad del 48% y 59%, respectivamente. Otro estudio con un catión tipo imidazolio, pero, con cadenas laterales más cortas 1-butil-3-metilimidazolio octilsulfato [C₄C₁Im][C₈SO₄], presentaron un porcentaje de biodegradación del 25%, mientras que los ILs ([C₄C₁Im][Br], [C₄C₁Im][Cl], [C₄C₁Im][BF₄], [C₄C₁Im][PF₆], [C₄C₁Im][N(CN)₂] y [C₄C₁Im][NTf₂]) presentaron porcentajes de 5%, deduciendo que son compuestos poco biodegradables (Gathergood et al., 2004).

4.1.3 Aplicaciones.

Como se mencionó anteriormente, los líquidos iónicos han revolucionado el mundo investigativo debido a sus campos de acción. En este subcapítulo se evidenciara las aplicaciones más relevantes a nivel industrial en la actualidad.

4.1.3.1 Procesos electroquímicos

Uno de los usos de los ILs en la electroquímica es el proceso de galvanoplastia de cromo (Holbrey & Plechkova, 2006). La conductividad del IL permite obtener corrientes mejoradas mayores al 90% y recubrimientos resistentes a la corrosión y grietas. Su uso actualmente supera la tonelada para procesos industriales y entre 50kg y 250kg para plantas pilotos.

También se han encontrado usos en las baterías debido a las mejoras en la seguridad (no inflamables) y al aumento de estabilidad de alto voltaje. Además también se han comercializado ILs en sensores de gas electrolíticos (Moganty & Lee, 2016).

4.1.3.2 Alquilación

El ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico se han utilizado por décadas como catalizadores en el proceso de alquilación para la obtención de gasolina en más de 300 plantas en todo el mundo. Actualmente, los ILs han demostrado ser una alternativa más segura (Tullo, 2020). Desde el año 1999 la empresa Chevron junto a QUILL (laboratorios de líquido iónicos de la universidad de Queen), han investigado los ILs como catalizadores de alquilación, entre el año 2010 y 2015 ejecutaron una unidad para optimizar las condiciones de reacción. El proceso utiliza un IL a base de cloroaluminato en combinación con un co-catalizador de cloruro orgánico para producir una mezcla con una acidez extremadamente alta, pero también una alta hidrofiliidad, lo que requiere que la alimentación del reactivo se seque a < 1 ppm para protegerla de la hidrólisis. El IL se separa de la corriente de producto utilizando tecnología de coalescencia patentada, desviando la corriente de producto a una columna de destilación, permitiendo la recuperación del IL. La Universidad de Petróleo de China también ha comercializado un proceso de alquilación, basado en IL, comprendiendo una mezcla de clorhidrato de trialquilamonio, cloruro de cobre y cloruro de aluminio (Huang et al., 2004; Liu et al., 2008; Shiflett, 2020)

4.1.3.3 Captura

Almacenar y transportar gases tóxicos (PH_3 , BF_3 y AsH_3) requiere de un almacenamiento a alta presión, convencionalmente se almacenan en cilindros a presiones subatmosféricas, y como absorbente se utilizan sólidos porosos, como el carbón activado o la zeolita, para al final extraerse al vacío. Últimamente se ha demostrado que los ILs podrían ajustarse para igualar la reactividad de los diferentes gases tóxicos y peligrosos mediante la modificación del par de iones, con beneficios adicionales sobre sólidos porosos de una tasa de transferencia de calor mejorada (Freemantle, 2005; Holbrey & Plechkova, 2006).

PETRONAS y QUILL desarrollaron un método eficaz para separar el mercurio del gas natural. El método se basa en un IL de clorocuprato (II) impregnado en un soporte de gran superficie,

llamado también fase líquida iónica soportada. El mercurio que se encuentra en su forma elemental en el gas natural, se elimina de la corriente mediante disolución oxidativa, donde el cobre oxida al mercurio para formar un complejo de mercurio aniónico, que se incorpora al líquido iónico y produce un subproducto de cloruro de cobre (Abai et al., 2015).

4.1.3.4 Hidrogenación

Convencionalmente los métodos de síntesis requieren que el catalizador se disuelva en un disolvente apto, seguido de la adicción del IL y un material poroso que sirva como soporte del catalizador poroso, y la posterior eliminación del disolvente. El disolvente debe eliminarse lentamente para asegurar la dispersión del catalizador y el IL a través del soporte poroso. En su lugar, se demostró que los materiales en fase líquida iónica soportada se podían separar de forma reproducible utilizando un recubrimiento por pulverización de lecho fluidizado usando un gas inerte de temperatura controlada, y posteriormente se pulveriza una solución de catalizador e IL en un disolvente sobre el soporte (Barth et al., 2017; Shiflett, 2020).

4.1.3.5 Aditivos de rendimiento

Las propiedades de los líquidos iónicos han generado interés en industrias que buscan mejorar el rendimiento de sus productos. Industrias como la de limpieza han utilizado ILs como aditivos reduciendo las partículas y el polvo y también la seguridad, al reducir los eventos de descarga electrostática debido a su alta conductividad. Los ILs son compatibles con una variedad de métodos de procesamiento comunes, como la extrusión de fusión en caliente o fundición con disolvente y polímero como uretano, epoxis, PVC, PVDF, PET, adhesivos y recubrimientos (Koei chemical co., 2020).

4.1.3.6 Otros

Se ha mencionado las aplicaciones industriales más relevantes en la actualidad, pero, a nivel de planta piloto, los ILs también generan un grado de importancia. Los procesos en los que se utilizan los ILs en una planta piloto son: Desmetilización, dimerización, cloración, hidrosililación, hidroformilación, fluoración, cambio agua-gas, extracción, separación y disolución (Greer & Jacquemin, 2020).

En la figura 6 se evidencia cada una de las ramas de aplicación industrial de los líquidos iónicos en la actualidad.

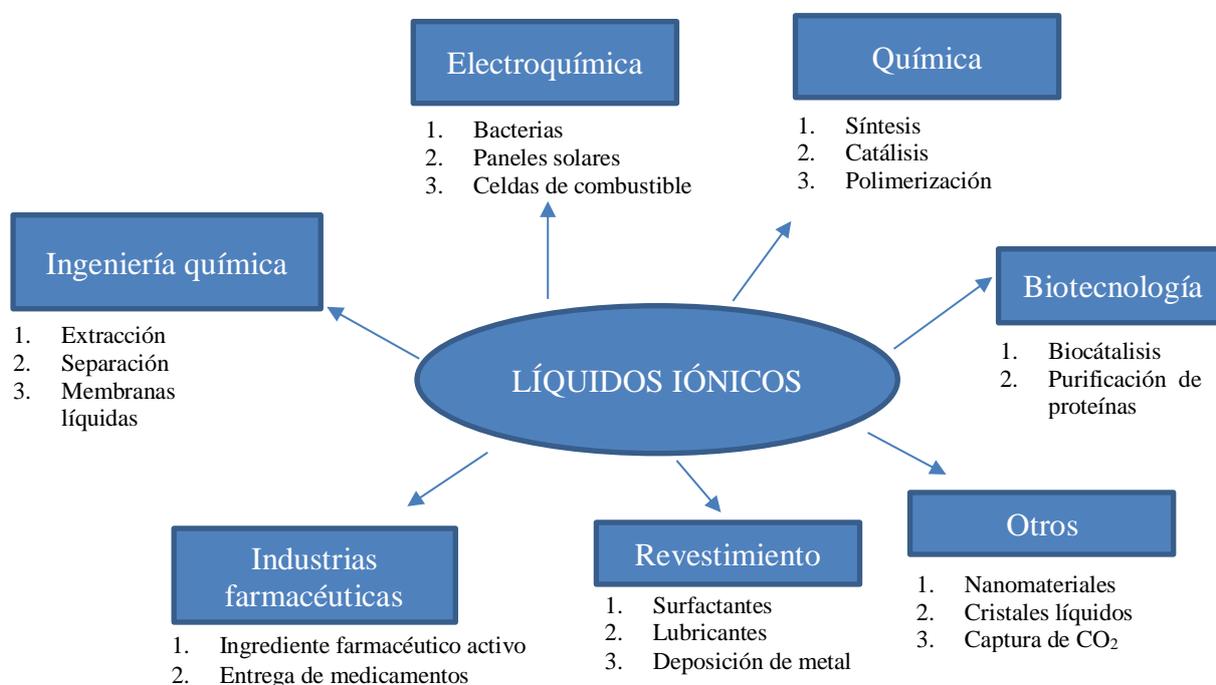


Figura 6. Aplicaciones de los líquidos iónicos

Fuente: (Thuy Pham et al., 2010)

4.2 DESTILACIÓN

La destilación es una operación unitaria utilizada para separar los componentes de una mezcla, teniendo en cuenta la volatilidad relativa. Los componentes más volátiles son aquellos componentes que pasan a la fase de vapor, mientras que los componentes menos volátiles pasan preferiblemente a la fase líquida. El funcionamiento de esta operación se realiza mediante ebullición parcial y condensación de la mezcla si se desea separar o purificar uno de los componentes originales. Con el paso del tiempo, la destilación se ha dividido en categorías según su aplicación o mezcla a separar. Los tipos de destilación conocidos actualmente son: atmosférica, al vacío, azeotrópica, extractiva y fraccionada. Sectores importantes, como las industrias del petróleo y petroquímica utilizan el proceso de destilación, solo o con otras

operaciones unitarias para producir numerosos compuestos: gas natural, diésel, queroseno, asfalto, entre otros (Lei et al., 2003).

4.2.1 Equilibrio vapor-líquido

El equilibrio de fases es indispensable para el proceso de destilación. Dicho equilibrio muestra el comportamiento de la mezcla binaria y da información sobre el tipo de destilación que se debe efectuar en la separación de la mezcla. El equilibrio vapor-líquido puede presentar tanto un sistema con un punto de azeotropía, como uno que no. Dichos sistemas que no muestran un azeótropo son mezclas que se pueden separar de forma sencilla, mientras que los sistemas que poseen un azeótropo generan inconvenientes debido a que se comportan como si fueran un solo componente, lo cual implica que su composición de vapor y líquida en ese punto son iguales (Lei et al., 2003).

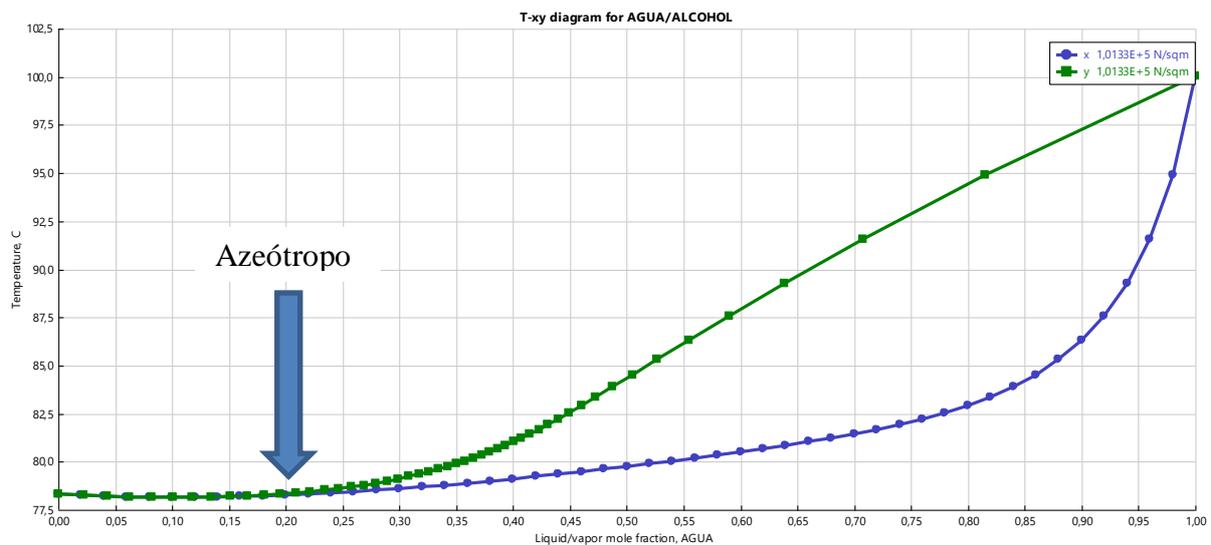


Figura 7. Equilibrio vapor líquido de la mezcla agua/etanol.

Fuente: Aspen plus.

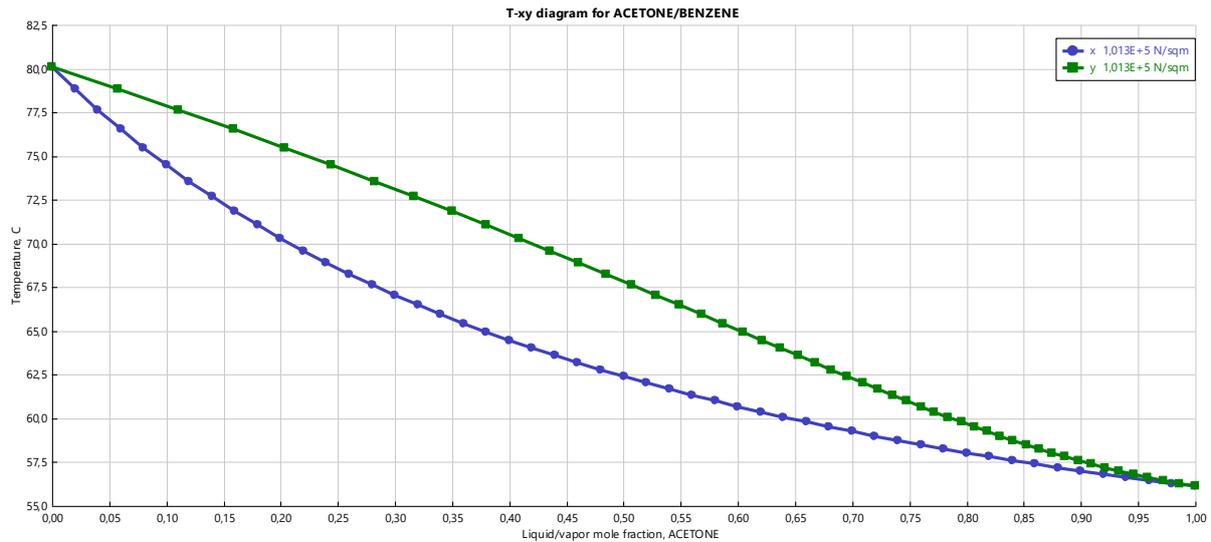


Figura 8. Equilibrio vapor líquido de la mezcla acetona/benceno.

Fuente: Aspen Plus.

4.2.2 Destilación extractiva

Las torres de destilación tienen como esencia la transferencia de masa entre componentes ligeros y pesados a través de los datos de equilibrio vapor-líquido (VLE) o equilibrio líquido-líquido-vapor (VLLE). En el proceso de destilación extractiva, la transferencia de masa se realiza a través de VLLE. De tal modo que, estudiar el VLLE y analizar el sistema es indispensable para obtener un modelo capaz de simular y describir de forma precisa un proceso de destilación azeotrópica homogénea (Lei et al., 2003).

La destilación extractiva se usa generalmente en las industrias para romper azeótropos y separar mezclas cuyos puntos de ebullición son similares. En esta operación, la inmiscibilidad de las dos fases líquidas de la mezcla se aprovecha mediante un componente extra llamado arrastre, cuya finalidad es facilitar la separación de uno de los componentes originales. Generalmente, estas torres están diseñadas con el objetivo de producir una corriente en la parte superior de la columna para finalmente ser separada en un decantador obteniendo una corriente de arrastre pobre y una corriente de arrastre rico, esta última es utilizada como una corriente de reflujo que ingresa a la torre para repetir el proceso (Pla-Franco et al., 2014).

La selección de los disolventes en los procesos de destilación extractiva es el primer y crucial paso para separar azeótropos. Estos disolventes pueden dar lugar a diferencias en el orden de

los componentes ligeros y pesados, la estructura del diagrama de flujo y la eficiencia de la destilación extractiva. Hasta ahora se han llevado una cantidad considerable de estudios usando la destilación extractiva para la separación de mezclas azeotrópicas considerando solo un solvente individual, por ejemplo; etanol + agua con etilenglicol como solvente (Chao Wang, Yu Zhuang, Yutao Qin, Yachao Dong, Linlin Liu & Du, 2021). En la actualidad se ha venido analizado la capacidad que tienen los líquidos iónicos como posibles solventes verdes en la destilación extractiva.

Tabla 4. Ejemplos de los solventes líquidos individuales comúnmente usados en la destilación extractiva.

Fuente: (Lei et al., 2003)

No.	Componentes a separar	Disolventes como agentes separadores
1	Alcohol (etanol, isopropanol, ter-butanol) y agua	Etilenglicol
2	Ácido acético y agua	Tributilamina
3	Acetona y metanol	Agua, etilenglicol
4	Metanol/acetato de metilo	Agua
5	Propileno y propano	ACN
6	Hidrocarburos C4	Acetona, ACN, DMF, NMP, NFM
7	Alcohol (isopropanol, etanol) y agua	DMF
8	Hidrocarburos C5	DMF
9	Aromáticos y no aromáticos	DMF, NMP, NFM

El uso de líquidos iónicos en la destilación extractiva como agentes separadores es muy bueno para producir productos de alta pureza. Esta operación integra las ventajas del solvente líquido (fácil operación) y la sal sólida (alta capacidad de separación). Pero, a diferencia de utilizar como agente de arrastre una combinación entre una sal sólida y un solvente líquido, el líquido iónico no presenta inconveniente alguno para arrastrarlo del producto deseado en la columna superior. Además, el uso de líquidos iónicos en esta operación unitaria presenta ciertas características que lo clasifican como solvente verde (Lei et al., 2003).

1. Un amplio rango de líquidos de aproximadamente 300 °C con un punto de fusión alrededor de la temperatura ambiente. Este rango en muchos casos corresponde con las condiciones de operación de la destilación extractiva.

2. Una amplia gama de materiales incluyendo materiales inorgánicos, orgánicos e incluso los materiales poliméricos son solubles en líquidos iónicos, lo que garantiza que tengan una solubilidad suficiente para que los componentes se separen y puedan desempeñar un papel en el aumento de la volatilidad relativa en la fase líquida.
3. Potencial para ser reutilizado y reciclado. Debido a que los líquidos iónicos no son volátiles, estos mismos son fáciles de recuperar mediante la evaporación de un tanque.
4. Muchos líquidos iónicos tienen una alta estabilidad térmica y química con o sin agua a la temperatura de funcionamiento de la destilación extractiva.

4.2.2.1 Casos de estudio.

En varios procesos químicos se deben separar sistemas (alcohol + éster) para obtener como productos puros un alcohol y un éster. En muchos casos, estos compuestos actúan en reacciones de esterificación; esterificación de metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol con ácido acético para obtener acetato de metilo, acetato de 1-propilo, acetato de etilo y acetato 1-butilo. El acetato de etilo, por ejemplo, es utilizado como solvente en la extracción de aceites comestibles (Bera et al., 2006).

Orchillés y colaboradores, (2010b) llevaron estudios para la separación del sistema acetato de etilo + etanol y metanol + acetato de metilo, utilizando como agente de arrastre el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato [EMIM][OTf]. Los resultados de estos estudios demostraron que el líquido iónico es capaz de modificar la volatilidad relativa del éster al alcohol, eliminando así el azeótropo con una mezcla equimolar de líquido iónico de 0.129 y 0.20 para metanol + acetato de metilo y etanol + acetato de etilo, respectivamente.

El sistema más estudiado es el azeótropo que da entre el etanol y el acetato de etilo. En la figura 9 se evidencia la influencia que tienen distintos líquidos iónicos frente a la volatilidad relativa del acetato de etilo y etanol. Se puede evidenciar claramente que los líquidos iónicos tetrafluoroboratos son aditivos prometedores para la separación de este sistema. Lo dicho anteriormente se debe principalmente a la diferencia de polaridad de los líquidos iónicos y el efecto de desmezcla. Por lo tanto se debe tener en cuenta los efectos de desmezcla a concentraciones finitas de los procesos de separación (Q. Li et al., 2009).

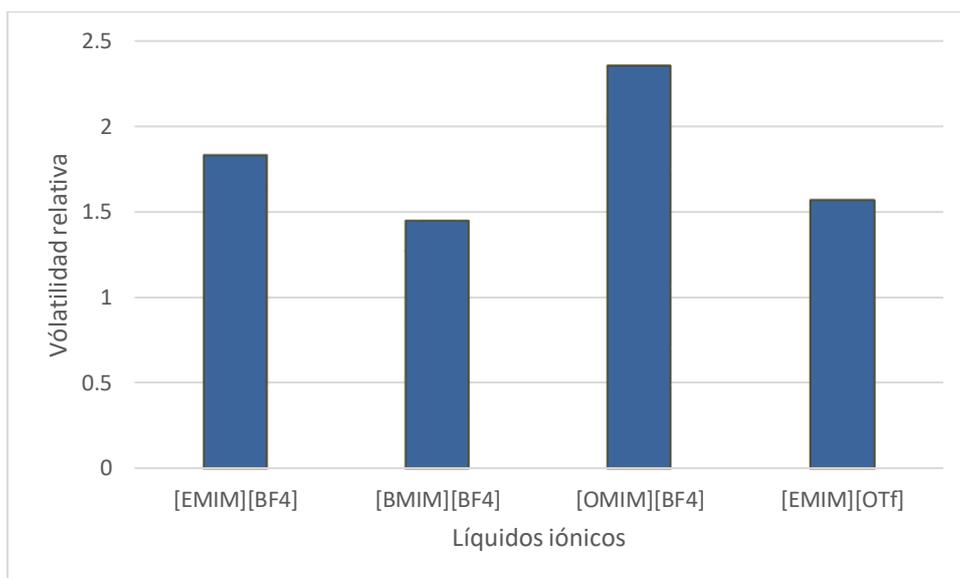


Figura 9. Volatilidad relativa vs líquidos iónicos frente al sistema etanol + acetato de etilo.

Fuente: (A. Pereiro et al., 2012)

En algunos casos, los alcoholes están mezclados con compuestos orgánicos de tipo cetona. Cumpliendo con lo anterior, Orchillés y colaboradores, (2007a) evaluaron la capacidad que tiene el líquido iónico [EMIM][OTf] frente al sistema metanol + acetona. El efecto que ocasionó el líquido iónico a la mezcla binaria metanol + acetona fue una salinización en la acetona cerca al punto de azeotropía. Desde el punto de vista LVE se pudo determinar que el [EMIM][OTf] es tan eficaz, e incluso mejor que otros compuestos utilizados en la separación de este sistema. Una de las ventajas que generó el líquido iónico frente a sales orgánicas convencionales, es que se genera una gran concentración del electrolito a lo largo de la columna debido a su total miscibilidad con ambos disolventes. Además, el [EMIM] [OTf] determinó que es un compuesto que se puede separar totalmente del metanol mediante destilación instantánea.

En la figura 10 se evidencia el azeótropo de la mezcla acetona + metanol, y como el líquido iónico [EMIM] [OTf] fue capaz de romper azeótropo para facilitar la separación.

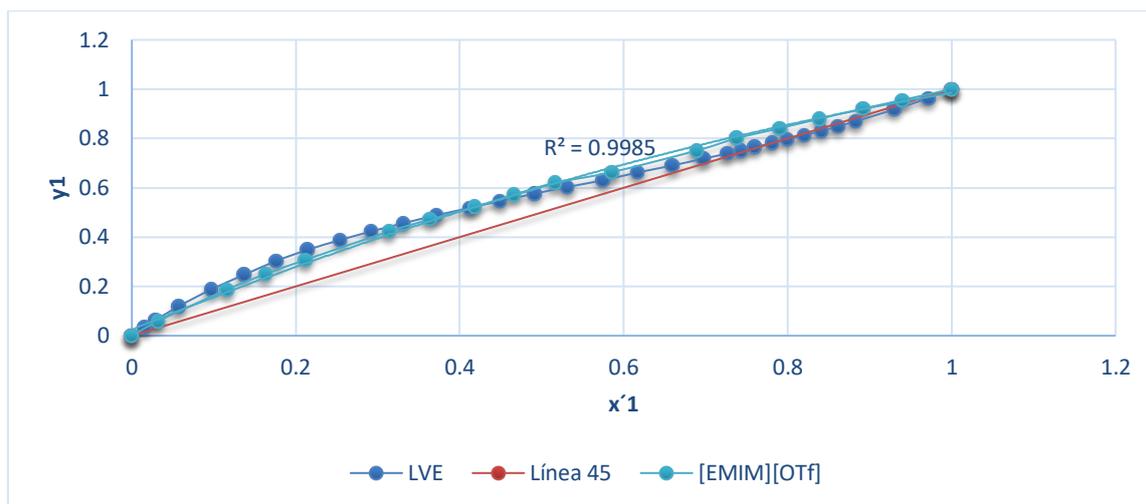


Figura 10. Efecto del líquido iónico en el sistema acetona + metanol

Fuente: (Orchillés et al., 2007a)

Cabe aclarar que a pequeñas concentraciones de [EMIM] [OTf] se produjeron desplazamientos del punto de azeotrópico del sistema hacia valores de fracción molar (x_3) superiores a 0,781 hasta que el azeótropo desapareció. Esta concentración es mayor a la obtenida cuando se usó una sal inorgánica.

Orchillés y colaboradores, (2010b) hicieron otro estudio, pero en este caso, el alcohol estaba presente en un compuesto halogenado (cloroformo). La determinación del LVE se llevó a cabo por el modelo termodinámico NRTL. El modelo termodinámico se ajustó adecuadamente, excepto por una zona de inmiscibilidad ($x_3 < 0.235$, $x'_1 > 0.900$), porque en su interior la predicción de temperaturas de ebullición se da de forma poco realista al mantenerse constante. Este hecho se debe principalmente a que en los sistemas ternarios no existe un único conjunto de parámetros del modelo que describa adecuadamente el LVE.

El etanol al ser un compuesto más polar que el cloroformo, se esperaba que este último se separara de la mezcla original con una sal en todo el rango de concentración del líquido. Sin embargo, solo se notó un efecto de salado apreciable cuando las fracciones molares de cloroformo en la fase líquida eran superiores a 0.5, mientras que en las composiciones más bajas aparece un efecto de salado más bajo. Esto se evidencia en la figura 11 con una fracción molar del líquido iónico de 0.21 (Orchillés et al., 2010b).

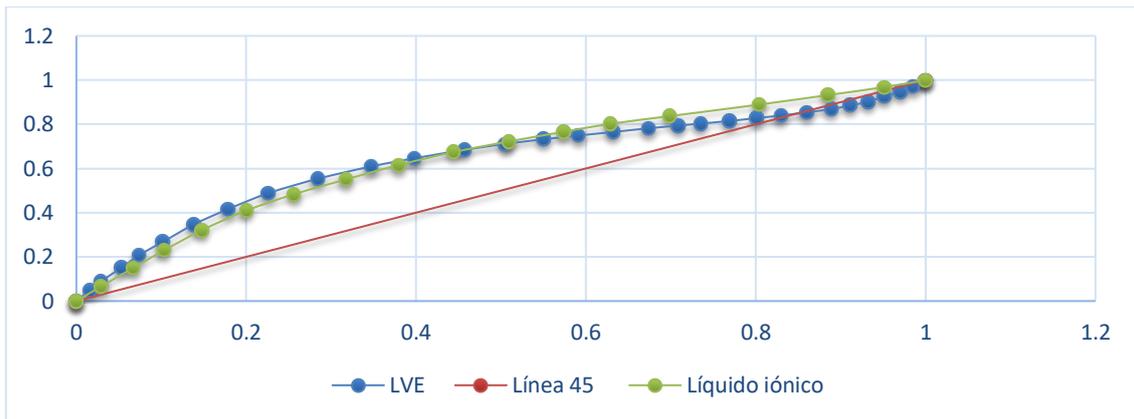


Figura 11. Efecto del líquido iónico [EMIM] [OTf] sobre el sistema Etanol + cloroformo.

Fuente: (Orchillés et al., 2010b)

Del mismo modo, se evaluó la capacidad del líquido iónico [EMIM] [OTf] para separar el metanol del cloroformo. Como en el sistema anterior, (Orchillés et al., 2010b) utilizaron el modelo termodinámico NRTL para ajustar el equilibrio líquido-vapor del sistema ternario. La adición del líquido iónico a la mezcla de cloroformo + metanol dio un considerable efecto de salado sobre el cloroformo cerca del punto azeotrópico, aunque también se produjeron ligeros efectos de salado a bajas concentraciones de cloroformo. A 100 kPa, el azeótropo se eliminó en una fracción molar de [EMIM] [OTf] de 0.25. En la figura 12 se ilustra como el líquido iónico es capaz de romper el azeótropo.

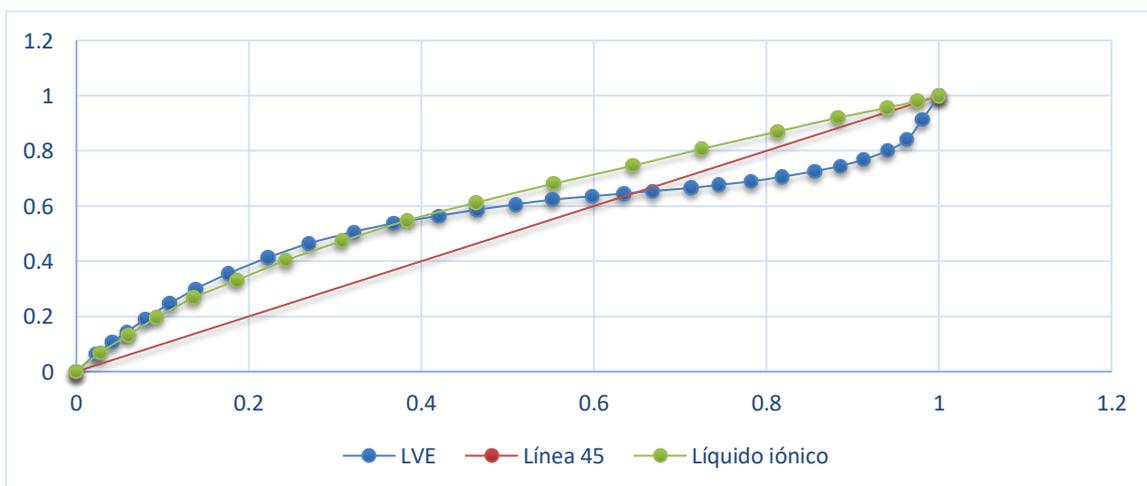


Figura 12. Efecto del líquido iónico [EMIM] [OTf] sobre el sistema Metanol + cloroformo.

Fuente: (Orchillés et al., 2010b)

A continuación, se evidencia el listado de sistemas y sus respectivos líquidos iónicos que se comentaron durante la destilación extractiva.

Tabla 5. Azeótropos en literatura con sus respectivos líquidos iónicos como componentes de arrastre y su volatilidad relativa de sus respectivos equilibrios vapor-líquido

Azeótropo	Líquidos iónicos	∞^{VLE}	Observaciones	Referencia
Metanol + metil acetato	[EMIM][OTf]	1.85	Datos VLE a 100 kPa	(Orchillés et al., 2007b)
	[EMIM][BF ₄]	1.83	Datos VLE a 100.32 kPa	
Etanol+ etil acetato	[BMIM][BF ₄]	1.45	Datos VLE a 100.32 kPa	(Q. Li et al., 2009)
	[OMIM][BF ₄]	2.35		
	[EMIM][OTf]	1.57	Datos VLE a 100 kPa	(Orchillés et al., 2007b)
Metanol + acetona	[EMIM][OTf]	1.52	Datos VLE a 100 kPa	(Orchillés et al., 2007a)
Metanol + cloroformo	[EMIM][OTf]	1.62	Datos VLE a 100 kPa	(Orchillés et al., 2010b)
Etanol + cloroformo	[EMIM][OTf]	1.82	Datos VLE a 100 kPa	(Orchillés et al., 2010a)

4.2.2.2 Comparación de líquidos iónico frente a solventes convencionales.

Anteriormente se mencionaron las ventajas de utilizar un líquido iónico para separar un azeótropo. En este apartado, se reporta la eficiencia de los líquidos iónicos utilizados en la separación de destilación extractiva frente a los solventes convencionales utilizados en los sistemas ilustrados en la tabla 2.

Tabla 6. Comparación entre líquidos iónicos y solventes convencionales en la operación de destilación extractiva.

Azeótropo	Líquidos iónicos	Solventes convencionales	Comparación	Referencias
Metanol + metil acetato	[EMIM][OTf]	(cloruro de zinc/acetato de potasio/cloruro de cobre (II)/cloruro de calcio/cloruro de litio/otras sales)	El líquido iónico presentó una volatilidad relativa mayor a la unidad, permitiendo deducir que es capaz de separar el azeótropo de forma sencilla. Con las sales convencionales tenemos en algunos casos un efecto de salado demasiado bajo, impidiendo la separación del alcohol, tal caso como el cloruro de zinc y el acetato de potasio.	(Orchillés et al., 2007b)
Etanol+ etil acetato	[EMIM][BF ₄]; [BMIM][BF ₄]; [OMIM][BF ₄]; [EMIM][OTf]	(cloruro de cobre/acetato de potasio/cloruro de cobre (II)/cloruro de calcio/cloruro de litio/otras sales)	Al igual que el sistema metanol + metil acetato, este sistema fue separado utilizando diferentes líquidos iónicos, cada uno capaz de llevar la volatilidad mayor a la unidad, permitiendo la separación del alcohol. Por el contrario, el reporte de equilibrio vapor-líquido por parte de estas sales, han demostrado que no son capaces de romper al azeótropo, incluso en condiciones de saturación; esto se debe a que la	(Orchillés et al., 2007b)

			solubilidad de la sal en el acetato de etilo es muy baja. La única sal capaz de romper el azeótropo es el cloruro de litio, con una fracción molar de 0.06.	
Metanol + acetona	[EMIM][OTf]	(Yoduro de sodio/bromuro de calcio/nitrato de litio/bromuro de litio)	Si se piensa en el proceso de destilación extractiva de la mezcla acetona + metanol, el uso de este líquido iónico como agente de arrastre presenta ventajas obvias sobre las sales inorgánicas. Se puede lograr una gran concentración del electrolito en la fase líquida a lo largo de la columna debido a su total miscibilidad con ambos disolventes. Además, mediante destilación instantánea se puede separar el líquido iónico del metanol.	(Orchillés et al., 2007a)
Metanol + cloroformo	[EMIM][OTf]	(Acetato de potasio/cloruro de litio/cloruro de calcio/yoduro de sodio)	El sistema cloroformo + metanol muestra a una presión atmosférica, un azeótropo de punto de ebullición mínimo aproximadamente de $x_1=0.65$. Para este sistema se han utilizado como agentes de arrastre las sales mencionadas	(Orchillés et al., 2010b)

			<p>anteriormente, las cuales debido a su baja solubilidad en una mayor composición de cloroformo, se dificulta cualquier ruptura azeotrópica; por otro lado, el líquido iónico utilizado para este sistema presenta una ruptura del azeótropo para una composición de 0.25</p>	
Etanol + cloroformo	[EMIM][OTf]	(Cloruro de calcio/nitrato de calcio/yoduro de sodio)	<p>El punto de ebullición azeotrópico de este sistema esta aproximadamente en $x_1 = 0.84$. Aunque el efecto de salado en cloroformo usando como componente de arrastre el líquido iónico fue bajo en fracciones molares de cloroformo menores a 0.5; superando esta fracción molar podemos notar un salado y con una fracción mínima de líquido iónico de 0.21 este último es capaz de romper el azeótropo a estas condiciones. Las sales utilizadas convencionalmente presentan baja solubilidad en etanol y especialmente en cloroformo, por lo tanto no han sido capaces de romper el azeótropo.</p>	(Orchillés et al., 2010a)

4.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La extracción líquido-líquido se basa en la inmiscibilidad entre dos fases líquidas y se utiliza para separar un componente disuelto (soluta) de su diluyente (inerte) mediante su transferencia a una fase líquida de segundo componente (disolvente de extracción). El equilibrio en la extracción se puede caracterizar por los valores del coeficiente de distribución β^{LLE} y selectividad S^{LLE} . Estos parámetros se utilizan ampliamente para evaluar la viabilidad del disolvente en la extracción líquido-líquido y se define de la siguiente forma.

$$\beta^{LLE} = \frac{X_{Soluta}^{Fase\ líquida\ iónica}}{X_{Soluta}^{Fase\ orgánica}} \quad (2)$$

$$S^{LLE} = \left(\frac{X_{Inerte}^{Fase\ orgánica}}{X_{Inerte}^{Fase\ líquida\ iónica}} \right) \left(\frac{X_{Soluta}^{Fase\ líquida\ iónica}}{X_{Soluta}^{Fase\ líquida\ orgánica}} \right) \quad (3)$$

La cantidad de líquido iónico requerida para el proceso de extracción está dada por el coeficiente de extracción, por lo tanto, está relacionado con la capacidad del líquido iónico, mientras que la selectividad evalúa la eficiencia del líquido iónico utilizado como disolvente. La selectividad también indica la facilidad de extracción de un soluto del diluyente (inerte) y el coeficiente de distribución indica la capacidad del transporte de soluto del solvente. Una mayor selectividad, corresponde, teóricamente, a menos etapas requeridas para una separación dada y menos inerte residual en el extracto. Un coeficiente de distribución más alto, corresponde a un caudal de disolvente más bajo para una separación dada, una columna de diámetro más pequeño y costos operativos más bajos (A. Pereiro et al., 2012).

4.3.1 Equilibrio líquido-líquido

Cuando dos o más especies químicas se mezclan a determinadas condiciones de presión y temperatura, se puede obtener dos o más fases de diferentes concentraciones que están en equilibrio termodinámico. Este suceso se conoce como equilibrio líquido-líquido (Smith et al.,

2007). En la extracción líquido-líquido se utiliza el diagrama triangular para observar el equilibrio líquido-líquido de un sistema ternario.

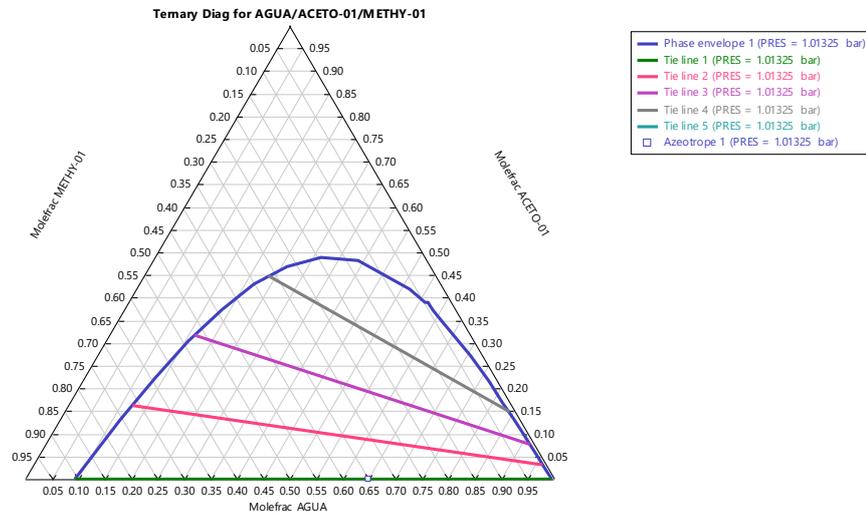


Figura 13. Diagrama triangular para la mezcla Agua/acetona/metil isobutil cetona

Fuente: (Aspen plus)

4.3.2 Casos de estudio

(Hu et al., 2008), estudiaron la capacidad de los líquidos iónicos 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato $[EMIM][BF_4]$, 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio tetrafluoroborato $([C_2OHmim]BF_4)$, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio tetrafluoroborato $([edmim]BF_4)$, 1-(2-hidroxietil)-2,3-dimetilimidazolio tetrafluoroborato $([C_2OHdmim]BF_4)$ para separar la mezcla etanol + etil acetato. Al determinar los datos de equilibrio líquido-líquido, concluyeron que estos líquidos iónicos podían utilizarse para la separación de acetato de etilo y etanol mediante extracción con disolvente. Esto se ve gráficamente en las figuras 14, 15, 16 y 17.

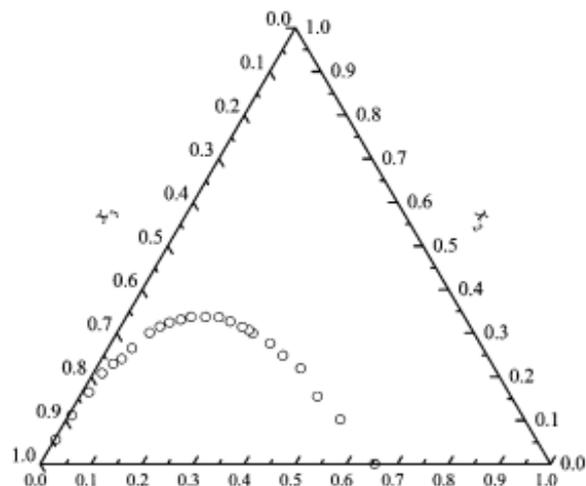


Figura 14. Curva de solubilidad para [EMIM][BF₄] (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K

Fuente: (Hu et al., 2008)

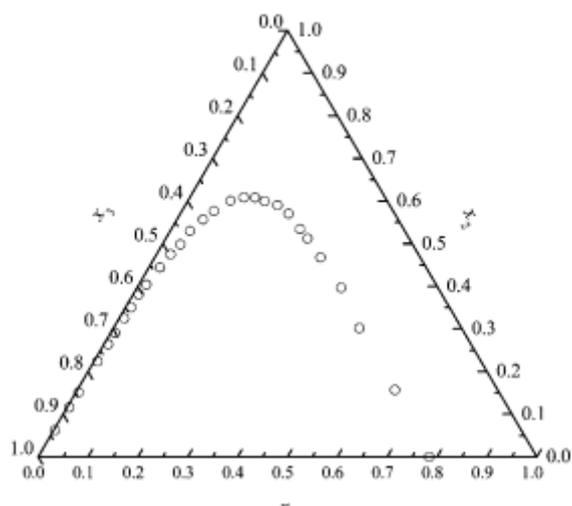


Figura 15. Curva de solubilidad para [C₂OHmim]BF₄ (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K

Fuente: (Hu et al., 2008)

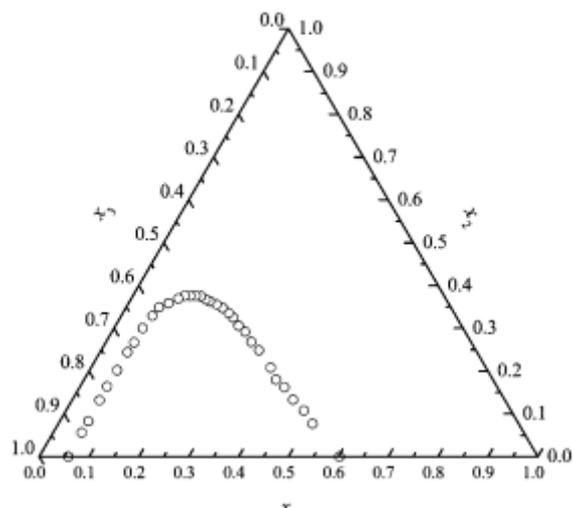


Figura 16. Curva de solubilidad para ([edmim]BF₄) (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K

Fuente: (Hu et al., 2008)

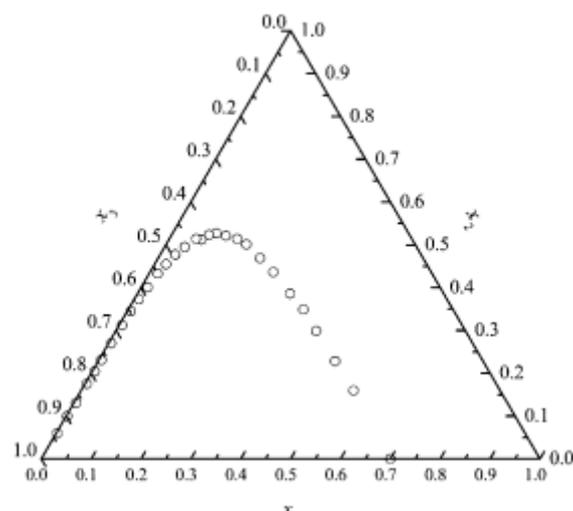


Figura 17. Curva de solubilidad para ([C₂OHdmim]BF₄) (1) + etanol (2) + etil acetato (3) a T = 298.15 K

Fuente: (Hu et al., 2008)

Otro sistema alcohol + éster estudiado en literatura es el 1-propanol + 1-propilacetato. Este estudio lo realizaron Naydenov & Bart (2009), los resultados determinaron que no se podía separar fácilmente los dos efectos sobre el LLE, ya que se tenía un cambio tanto en el alcohol como en la longitud de la cadena del éster. El tamaño de inmiscibilidad aumentó drásticamente con referencia a otro sistema estudiado que contenía un ácido. Además se concluyó que los

alcoholes siempre eran más solubles en la fase orgánica que en la líquida iónica, y las pendientes de la línea de unión aumentaban con la cadena de alquilo tanto en el alcohol, como en el éster. En la figura 18 se muestra el diagrama triangular del sistema estudiado.

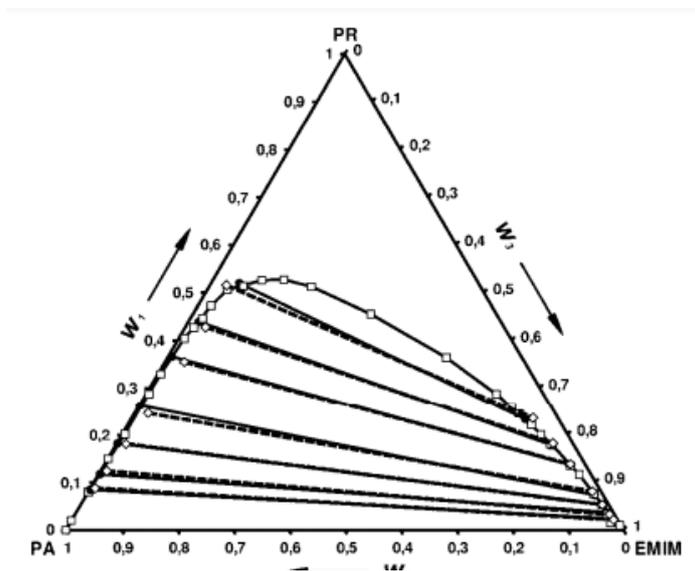


Figura 18. Curva de solubilidad para 1-propanol (1) + 1-propylacetate (2) + [EMIM][HSO4] (3)

Fuente: (Naydenov & Bart, 2009)

Por otro lado, Pereiro & Rodríguez, (2007) estudiaron los líquidos iónicos [MMIM][MeSO₄], [BMIM][PF₆] y [HMIM][PF₆] como disolventes de extracción en la separación de 2-propanol + acetato de etilo. El trabajo se basó en determinar las curvas binodal para el sistema ternario [C_nMIM][PF₆]. En la figura 19 se ilustra cómo la región de inmiscibilidad disminuye con el aumento de la longitud de la cadena de alquilo en el anillo de imidazolio cuando se utiliza [C_nMIM][PF₆] como disolvente en la extracción líquido-líquido. El análisis indicó que la longitud de la cadena de alquilo del anillo de imidazolio juega un papel negativo en la capacidad de disolvente de extracción, debido, quizás, al efecto hidrofóbico del alquilo.

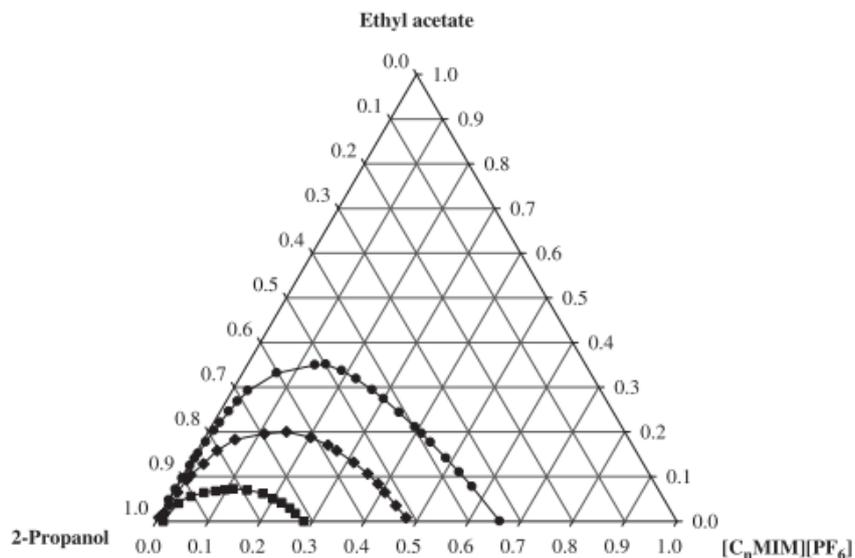


Figura 19. Curvas binodales experimentales de los sistemas ternarios (2-propanol + acetato de etilo + $[C_nMIM][PF_6]$): ■ $[OMIM][PF_6]$; ● $[BMIM][PF_6]$; ◆ $[HMIM][PF_6]$.

Fuente: (A. Pereiro et al., 2012)

Para un sistema alcohol + cetona, Ana B. Pereiro & Rodríguez, (2007) estudiaron la capacidad del líquido iónico 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato $[BMIM][PF_6]$ para separar los sistemas etanol + 2-butanona y 2-propanol + 2-butanona y A. Pereiro y colaboradores, (2007) evaluó la capacidad del líquido iónico 1,3 dimetilimidazolio metil sulfato en los mismos sistemas. Una comparación entre valores de selectividad para los sistemas ternarios muestra que $[MMIM][MeSO_4]$ obtiene valores más altos que $[BMIM][PF_6]$ para el sistema etanol + 2-butanona y se observa lo contrario para el sistema 2-propanol + 2butanona. Todos los valores de selectividad son superiores a la unidad, de lo que se puede inferir que la extracción del soluto del sistema azeotrópico es de hecho posible. En la figura 20 se ilustra las curvas binodal de los sistemas ya mencionados.

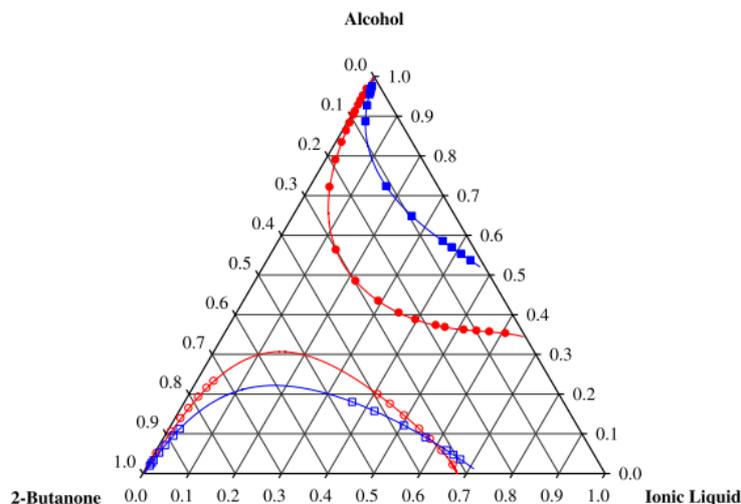


Figura 20. Curvas binodales a 298.15K de los sistemas ternarios: (2-propanol + 2-butanona + [BMIM][PF₆]) -●- ; (2-butanona + 2-propanol + [MMIM][MeSO₄]) -○- ; (etanol + 2-butanona + [BMIM][PF₆]) -■- ; y (2-butanona + etanol + [MMIM][MeSO₄]) -□-

Fuente: (A. Pereiro et al., 2012)

En la tabla 7 se muestran los sistemas y los líquidos iónicos mencionados en la operación de extracción líquido-líquido.

Tabla 7. Azeótropos en literatura con sus respectivos líquidos iónicos como solventes de extracción y su selectividad de sus respectivos equilibrios líquido-líquido.

Azeótropo	Líquidos iónicos	S^{VLE}	Observaciones	Referencias
1-propanol + 1-propilacetato	[EMIM][HSO ₄]	21.51	Datos LLE a 313.15 kPa	(Naydenov & Bart, 2009)
	[EMIM][BF ₄]	1.56	Datos LLE a 298.15 kPa	(Hu et al., 2008)
Etanol+ etil acetato	([C2OHmim]BF ₄)	2.51	Datos LLE a 298.15 kPa	
	([edmim]BF ₄)	1.54	Datos LLE a 298.15 kPa	
	([C2OHdmim]BF ₄)	1.93	Datos LLE a 298.15 kPa	

	[BMIM][PF ₆]	3.29	Datos LLE a 298.15 kPa	(A. B. Pereiro &
2-propanol + etil acetato	[HMIM][PF ₆]	2.65	Datos LLE a 298.15 kPa	Rodríguez, 2007)
	[MMIM][MeSO ₄]	6.70	Datos LLE a 298.15 kPa	(Ana B.
2-propanol + 2-butanona	[BMIM][PF ₆]	4.14	Datos LLE a 298.15 kPa	Pereiro & Rodríguez, 2007)
	[MMIM][MeSO ₄]	1.53	Datos LLE a 298.15 kPa	(A. Pereiro et al., 2007) (Ana B.
Etanol + 2-butanona	[BMIM][PF ₆]	1.64	Datos LLE a 298.15 kPa	Pereiro & Rodríguez, 2007)
	[MMIM][MeSO ₄]	2.81	Datos LLE a 298.15 kPa	(A. Pereiro et al., 2007)

4.4 ASPECTOS ECONOMICOS

Aunque algunos ILs están disponibles a la venta por varios proveedores, como Merck, BASF y Solvionic, los precios siguen siendo costosos, impidiendo en algunos casos la aplicación a escala industrial. Teniendo en cuenta que los ILs presentan un precio mayor al de los solventes convencionales (ver tabla 8) estos tienen la ventaja de ser reciclables. Tal estudio lo realizó Olga, (2016) determinando que el reciclaje de los ILs reduciría el costo del producto. El estudio comparó dos variantes de procesos basados en ILs: uno basado en la eliminación completa del IL antes de la hidrólisis mediante un paso de lavado con agua y el otro proceso basado en un solo recipiente que no requiere la eliminación del IL antes de la sacarificación.

La reciclabilidad de los ILs es en la mayoría de los casos el factor que justifica el uso de solventes tan costosos. Los investigadores asumen que se puede reutilizar el IL más de 10 veces sin que este pierda sus propiedades. El proveedor BASF afirma haber utilizado con éxito un IL

en una destilación extractiva a escala planta piloto de forma continua durante 3 meses. Aunque el aspecto del IL cambio (color negro), sus propiedades y por lo tanto su rendimiento no disminuyó.

Tabla 8. Precios de algunos líquidos iónicos y solventes convencionales.

Fuente: (Merck, 2021)

Solvente	Dólares/L (\$)	Dólares/g (\$)
Acetona	80,99	
Tolueno anhidro	77.77	
Benceno	114,32	
N,N-dimetilformaldehido	127.82	
Dimetil sulfóxido	164.85	
1-Butil-3-metilimidazolio cloruro	2362.50	
1-Butil-3metilimidazolio acetato	1338.9	
[EMIM][OTf].		28,63

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al revisar los azeótropos en función de los líquidos iónicos como agentes de separación representados en la tabla 2 y 3, se identificó el líquido iónico más utilizado como interruptor de azeótropos: El [EMIM][OTf] presente en 5 mezclas binarias azeotrópicas en la operación de destilación extractiva. Los líquidos iónicos basados en los aniones [BF₄] y [OTf] ha recibido la mayor atención en el trabajo en la parte de destilación extractiva para la separación de sistemas alcohólicos azeotrópicos. En los últimos años el uso de los líquidos iónicos basados en el anión [BF₄] ha frenado, ya que tienen el defecto de hidrolizar en agua a alta temperatura, lo que conduce a la formación de HF; en consecuencia, su uso se ha restringido a aquellos sistemas en condiciones libres de agua y temperaturas moderadas. Por tal motivo, no se investigó a fondo el efecto de estos líquidos iónicos en la separación de mezclas que contenían agua y un alcohol.

Para estos sistemas de los cuales se han tenido resultados negativos con sales convencionales, notamos la capacidad que tienen los líquidos iónicos de ser utilizados como solventes alternativos, capaces de romper azeótropos de una manera eficaz. Además, al poder sintetizar infinidad de líquidos iónicos, los resultados de los líquidos iónicos estudiados en este trabajo pueden verse superados, con lo cual, el estudio de estas sales líquidas se vuelve de suma importancia en las operaciones de destilación extractiva.

El sistema más estudiado en la separación extracción líquido-líquido es del etanol + etil acetato, cada líquido iónico utilizado en esta separación formó una curva binodal aceptable para la formación de 2 fases. Unos líquidos iónicos presentaron mayor selectividad, pero, al tener sistemas variados y muy pocos líquidos iónicos estudiados para cada sistema, compararlos de forma individual es inviable, aunque se puede aclarar que todos pueden utilizarse como solventes de extracción. Debido a que no se encontraron solventes convencionales que se utilicen en la extracción líquido-líquido para los sistemas mencionados, comparar la eficiencia es imposible, más sin embargo; se demuestra que los líquidos si son eficientes.

El uso de líquidos iónicos en el proceso de destilación extractiva resulta bastante costoso a comparación de otros solventes convencionales. Sin embargo esta desventaja viene sujeta al

valor agregado del compuesto a separar y a la reciclabilidad del IL. Si el producto final genera grandes utilidades, el uso de IL será beneficioso tan económicamente, como ambientalmente.

6. CONCLUSIONES

Se estudiaron diferentes líquidos iónicos para varios sistemas alcohólicos con diferentes puntos azeotrópicos mediante dos procesos de separación; Destilación extractiva y extracción líquido-líquido. El aumento de la cadena lateral en los iones involucra un papel importante tanto en la separación de la mezcla azeotrópica, como en propiedades como la ecotoxicidad, toxicidad en animales y la biodegradabilidad del mismo líquido iónico. Al momento de emplear los procesos de destilación extractiva y la extracción líquido-líquido se debe determinar los datos de equilibrio vapor-líquido y equilibrio líquido-líquido, respectivamente. Otro factor importante a tener en cuenta son los valores de selectividad para la extracción líquido-líquido y la volatilidad relativa para la destilación extractiva, valores que determina la eficiencia del líquido iónico frente al azeótropo.

Los líquidos iónicos aplicados a diferentes fracciones molares en estos sistemas generaron la separación del alcohol, diferente a los solventes convencionales evaluados anteriormente. Por tal motivo, los ILs prometen ser compuestos verdes para procesos de separación de sistemas compuestos por un alcohol + otro grupo funcional, brindando ventajas sobre los solventes convencionales. Este enfoque aporta a la reducción de efecto invernadero y en algunos casos a la ecotoxicidad, como lo son los líquidos iónicos basados en colina como catión.

Debido a la posibilidad de formar diferentes líquidos iónicos, estos pueden adaptar propiedades tales como mejor selectividad, viscosidad, estabilidad térmica y química, siendo de gran interés en aplicaciones específicas para la industria. Por tal motivo, el estudio de estos compuestos puede generar impactos positivos en la economía y el medio ambiente.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abai, M., Atkins, M. P., Hassan, A., Holbrey, J. D., Kuah, Y., Nockemann, P., Oliferenko, A. A., Plechkova, N. V., Rafeen, S., Rahman, A. A., Ramli, R., Shariff, S. M., Seddon, K. R., Srinivasan, G., & Zou, Y. (2015). An ionic liquid process for mercury removal from natural gas. *Dalton Transactions*, 44(18), 8617–8624. <https://doi.org/10.1039/c4dt03273j>
- Alexander, K. (2011). *Ionic liquids : theory, properties new approaches*.
- Anastas, P. T., & Kirchhoff, M. M. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 35(9), 686–694. <https://doi.org/10.1021/ar010065m>
- Bailey, M. M., Townsend, M. B., Jernigan, P. L., Sturdivant, J., Hough-Troutman, W. L., Rasco, J. F., Swatloski, R. P., Rogers, R. D., & Hood, R. D. (2008). Developmental toxicity assessment of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in CD-1 mice. *Green Chemistry*, 10(11), 1213–1217. <https://doi.org/10.1039/b807019a>
- Barth, T., Korth, W., & Jess, A. (2017). Selectivity enhancing effect of a SCILL Catalyst in butadiene hydrogenation. *Chemical Engineering and Technology*, 40(2), 395–404. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600140>
- Baumann, J., Sakka, Y., Bertrand, C., Köser, J., & Filser, J. (2014). *Adaptation of the Daphnia sp . acute toxicity test : miniaturization and prolongation for the testing of nanomaterials*. 2201–2213. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2094-y>
- Bera, D., Lahiri, D., De Leonardis, A., & Nag, A. (2006). A novel azeotropic mixture for solvent extraction of edible oils. *Agricultural Engineering International*, 8, 1–6.
- Breuer, F., Dören, L., & Ebke, K. (2016). *Comparison of four measuring techniques to assess growth inhibition in standardized tests with seven freshwater algae and cyanobacteria*. 2248(February). <https://doi.org/10.1080/02772248.2016.1139116>
- Chao Wang, Yu Zhuang, Yutao Qin, Yachao Dong, Linlin Liu, L. Z., & Du, J. (2021). Optimization and eco-efficiency analysis of extractive distillation processes with different solvents for separating the ternary mixture embedding two azeotropes. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118763>
- Coleman, D., & Gathergood, N. (2010). Biodegradation studies of ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 39(2), 600–637. <https://doi.org/10.1039/b817717c>

- Couling, D. J., Bernot, R. J., Docherty, K. M., Dixon, J. N. K., & Maginn, E. J. (2006). Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure property relationship modeling. *Green Chemistry*, 8(1), 82–90. <https://doi.org/10.1039/b511333d>
- Cui, X., Zhang, S., Shi, F., Zhang, Q., Ma, X., Lu, L., & Deng, Y. (2010). The influence of the acidity of ionic liquids on catalysis. *ChemSusChem*, 3(9), 1043–1047. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000075>
- Doria Serrano, M. del C. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación Química*, 20(4), 412–420. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(18\)30044-2](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(18)30044-2)
- Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7). <https://doi.org/10.1351/pac200072071391>
- Endres, F., & Zein El Abedin, S. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(18), 2101. <https://doi.org/10.1039/b600519p>
- Feider, N. O., Mahurin, S. M., Do-Thanh, C. L., Dai, S., & Jiang, D. en. (2021). Molecular dynamics simulations of a dicationic ionic liquid for CO₂ capture. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116163. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116163>
- Freemantle, M. (2005). *Ionic liquids make splash in industry*.
- Gathergood, N., Garcia, M. T., & Scammells, P. J. (2004). Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 6(3), 166–175. <https://doi.org/10.1039/b315270g>
- Ghandi, K. (2014). A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 04(01), 44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- González, M. (2019). *Formación Y Caracterización De Disolventes Eutécticos Profundos : Aplicación a La*.
- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2008). Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*, 108(1), 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
- Greer, A. J., & Jacquemin, J. (2020). Industrial applications of ionic liquids. *Molecules*, 1–31.
- Haap, T., & Triebkorn, R. (2008). *Chemosphere Acute effects of diclofenac and DMSO to Daphnia magna : Immobilisation and*. 73, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.062>

- Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 111(5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Holbrey, J. D., & Plechkova, N. V. (2006). Recalling COIL. *Green Chemistry*, 411–414. <https://doi.org/10.1039/b605378p>
- Hu, X., Li, Y., Cui, D., & Chen, B. (2008). Separation of ethyl acetate and ethanol by room temperature ionic liquids with the tetrafluoroborate anion. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(2), 427–433. <https://doi.org/10.1021/je700516t>
- Huang, C., Liu, Z., Xu, C., Chen, B., & Liu, Y. (2004). Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene. 277, 41–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.019>
- Koei chemical co. (2020). *Ionic liquids-type antistatic agents for resins*. https://www.koeichem.com/en/en_product/ion/antistatic.html
- Lei, Z., Li, C., & Chen, B. (2003). Extractive distillation: A review. *Separation and Purification Reviews*, 32(2), 121–213. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
- Li, H., Sun, G., Li, D., Xi, L., Zhou, P., Li, X., Zhang, J., & Gao, X. (2020). Molecular interaction mechanism in the separation of a binary azeotropic system by extractive distillation with ionic liquid. *Green Energy & Environment*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.025>
- Li, Q., Zhang, J., Lei, Z., Zhu, J., Zhu, J., & Huang, X. (2009). Selection of ionic liquids as entrainers for the separation of ethyl acetate and ethanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(19), 9006–9012. <https://doi.org/10.1021/ie8017127>
- Liu, Y., Hu, R., Xu, C., & Su, H. (2008). *Applied catalysis a : General alkylation of isobutene with 2-butene using composite ionic liquid catalysts*. 346, 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.024>
- Lukkari, T., Aatsinki, M., Väisänen, A., & Haimi, J. (2005). Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworm tests. *Applied Soil Ecology*, 30(2), 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2005.02.001>
- Moganty, S., & Lee, J. (2016). *Hybrid ionic liquid electrolytes*.
- Naydenov, D., & Bart, H. J. (2009). Ternary liquid-liquid equilibria for systems containing alcohol or acetic acid + ester + 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate at 313.2 K using headspace gas chromatography. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(1),

- 43–47. <https://doi.org/10.1021/je800547k>
- Olga, K. (2016). Economical aspects of ionic liquid application. In *Application, purification, and recovery of ionic liquids*.
- Orchillés, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., & Martínez-Andreu, A. (2007a). Ionic liquids as entrainers in extractive distillation: Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(1), 141–147. <https://doi.org/10.1021/je0603170>
- Orchillés, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., & Martínez-Andreu, A. (2007b). Isobaric vapor-liquid equilibria for methyl acetate + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(3), 915–920. <https://doi.org/10.1021/je600518s>
- Orchillés, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., & Martínez-Andreu, A. (2010a). Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for chloroform + ethanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(3), 1209–1214. <https://doi.org/10.1021/je900594h>
- Orchillés, A. V., Miguel, P. J., Vercher, E., & Martínez-Andreu, A. (2010b). Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for chloroform + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(3), 1209–1214. <https://doi.org/10.1021/je900594h>
- Ozokwelu, D., Zhang, S., Okafor, O. C., Cheng, W., & Litombe, N. (2017). Preparation and characterization of ionic liquids. In *Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802027-2.00002-9>
- Passos, H., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. P. (2014). Ionic liquids solution as extractive solvents of value added compounds from biomass. *Green Chemistry*, 3, 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/c4gc00236a>
- Pereiro, A., Araújo, J. M. M., Esperança, J. M. S. S., Marrucho, I. M., & Rebelo, L. P. N. (2012). Ionic liquids in separations of azeotropic systems - A review. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 46(February 2011), 2–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.026>
- Pereiro, A. B., & Rodríguez, A. (2007). Ternary (liquid + liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(12), 1608–1613. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.04.010>

- Pereiro, A., Canosa, J., & Rodríguez, A. (2007). Liquid-liquid equilibria of 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate with ketones, dialkyl carbonates and acetates. *Fluid Phase Equilibria*, 254(1–2), 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.02.027>
- Pereiro, Ana B., & Rodríguez, A. (2007). Ternary liquid-liquid equilibria ethanol + 2-butanone + 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 2-propanol + 2-butanone + 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, and 2-butanone + 2-propanol + 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate at 298. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(6), 2138–2142. <https://doi.org/10.1021/je700119m>
- Peric, B., Martí, E., Sierra, J., Cruañas, R., & Garau, M. A. (2012). Green chemistry: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids. *Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II*, 661(2), 89–113.
- Pla-Franco, J., Lladosa, E., Loras, S., & Montón, J. B. (2014). Thermodynamic analysis and process simulation of ethanol dehydration via heterogeneous azeotropic distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(14), 6084–6093. <https://doi.org/10.1021/ie403988c>
- Pretti, C., Chiappe, C., Pieraccini, D., Gregori, M., Abramo, F., Monni, G., & Intorre, L. (2006). Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chemistry*, 8(3), 238–240. <https://doi.org/10.1039/b511554j>
- Shiflett, M. (2020). *Commercial applications of ionic liquids*.
- Sigma-Aldrich. (2021). *Catálogo de productos*. <https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/product/aldrich/39952>
- Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*.
- Thuy Pham, T. P., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*, 44(2), 352–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>
- Treybal, R. E. (2012). *Operaciones De Transferencia de masa* (3ra Edició). Mc Graw Hill.
- Tullo, A. (2020). *The time is now for ionic liquid*.
- Vekariya, R. L. (2017). A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 44–60. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>
- Yuan, X. L., Zhang, S. J., & Lu, X. M. (2007). Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis,

properties, and solubility of so₂. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(2), 596–599. <https://doi.org/10.1021/je060479w>

Zeng, X., Wang, Z., & Rehman, A. (2015). Electrode-electrolyte interfacial processes in ionic liquids and sensor applications. In *Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 1: Fundamentals* (Vol. 1). https://doi.org/10.1007/978-3-319-13485-7_2