

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

AGREGACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS DE LA FAMILIA 1-ALQUIL-3 METIL-IMIDAZOLIO EN PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Orbezo A, Carlos A.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

AGREGACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS DE LA FAMILIA 1-ALQUIL-3 METIL-IMIDAZOLIO EN PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS

TUTORES ACADÉMICOS:

Prof. José Francisco Fernández

Profa. María Alejandra Rodríguez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Orbezo A, Carlos A.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

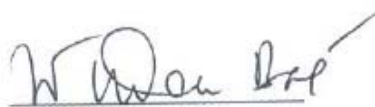
VEREDICTO

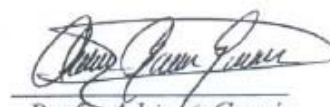
Caracas, Junio de 2008

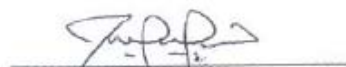
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Carlos A. Orbezo A. titulado:

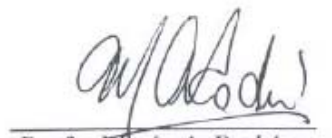
“AGREGACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS DE LA FAMILIA 1-ALQUIL-3 METIL-IMIDAZOLIO EN PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducentes al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.


Prof. Wadoú Baré
(Jurado)


Profa. Adriana García
(Jurado)


Prof. José F. Fernández
(Tutor Académico)


Profa. María A. Rodríguez
(Tutor Académico)



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

ACTA MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador de Trabajo Especial de Grado del Bachiller: Carlos A. Orbezo A., CI: 15.871.539, cuyo título es "AGREGACIÓN DE LOS LÍQUIDOS DE LA FAMILIA 1-ALQUIL-3-METIL-IMIDAZOLIO EN PRESENCIA DE SALES INORGÁNICAS", queremos dejar constancia del nivel de trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la máxima nota obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**. Así mismo hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por el aporte dado por dicha investigación al comportamiento de los líquidos iónicos en soluciones acuosas en presencia de $MgCl_2$ y KCl , demostrándose la influencia que tienen estos electrolitos, debido a su naturaleza, sobre la concentración de agregación crítica.

Dado en Caracas, a los once días del mes de junio del año dos mil ocho.

Prof. Wadoú Baré
(Jurado)

Profa. Adriana García
(Jurado)

Prof. José F. Fernández
(Tutor Académico)

Profa. María A. Rodríguez
(Tutor Académico)

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Gloria Alzate, quien con su cariño, amor y sabios consejos siempre me ha animado a perseguir mis sueños, así como también ha logrado transmitirme la fuerza para seguir adelante en momentos difíciles. Su carácter, perseverancia y fe han sido mis mejores ejemplos.

A mi padre Alfredo Orbezo, que con cada momento compartido me ha transmitido su bondad, actitud y constancia, dejando con cada conversación un consejo o enseñanza que siempre conservaré.

A Norymar Becerra, quien durante estos 5 años me ha impulsado a ser cada día mejor, que con su apoyo y entrega me ha ayudado a construir este triunfo paso a paso, compartiendo cada traspie y haciendo tuyas las alegrías tras las metas cumplidas.

A mi abuela Esperanza y a mis tías Soraya, Marina, Lilia, Blanca y Magaly. Por su cariño y apoyo incondicional a través de los años, el cual ha sido determinante en el cumplimiento de esta meta, enseñándome que lo que en verdad hace la diferencia es la unión familiar.

Al Prof. José Francisco Fernández por haberme permitido asumir este reto y tener el honor de trabajar bajo su tutela. Por su entrenamiento en el área de líquidos iónicos, así como su dedicación, disponibilidad y orientación a lo largo de la investigación.

A la Prof. María Alejandra Rodríguez, por ser fuente de un apoyo incondicional a lo largo de este proyecto. Por su bondad, dedicación y nobleza cualidades de una profesora y ser humano excepcional.

A mis compañeros de clases, vivencias y proyectos durante estos años: Flavio, Annabelle, Eduardo, Claudia, Carina, Patricia y otros, por su apoyo y preocupación, que han hecho nuestra amistad algo tan especial.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química a los cuales aprovecho la oportunidad para agradecer el conocimiento transmitido a través de los años, en especial al Prof. Humberto Kum y a la Profa. Adriana García.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, por ser fuente de inspiración y motivación durante estos años, espero poder honrar la educación y el pensamiento impartido en la Casa que Vence las Sombras.

A Dios por sobre todas las cosas.

Gracias.

Orbegozo A., Carlos A.

**AGREGACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS DE LA FAMILIA
1-ALQUIL-3 METIL-IMIDAZOLIO EN PRESENCIA DE SALES
INORGÁNICAS**

**Tutor Académico: Prof. José F. Fernández, Profa. María A. Rodríguez. Tesis.
Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2008, 72 p.**

Palabras Claves: Concentración de Agregación Crítica, conductividad eléctrica, líquidos iónicos, sal inorgánica, formación de agregados.

Resumen. Los líquidos iónicos son una clase de sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. La particularidad de sus propiedades físicas y químicas, entre ellas la capacidad de formar agregados, ha despertado el interés de los investigadores que han diversificado sus aplicaciones, entre las que se encuentran la utilización de dichos líquidos como solventes nobles en síntesis orgánicas, en electroquímica y diversos procesos de separación mecánica. Sin embargo es poco lo que se sabe del comportamiento de estos líquidos cuando se encuentran presentes en una mezcla de solución acuosa.

Este Trabajo Especial de Grado contempló la realización de mediciones de conductividad eléctrica en función de la concentración molar, para líquidos iónicos del tipo cloruro de 1-alkil-3-metil-imidazolium en un rango de temperaturas entre 25 y 45°C. Dichos líquidos iónicos fueron disueltos en soluciones electrolíticas de sales de naturaleza caotrópica (KCl) o cosmotrópica (MgCl₂), a diferentes concentraciones (0,1mM, 1mM y 10mM), con el fin de determinar si existe o no formación de agregados, y en caso de ser posible cuantificar la Concentración de Agregación Crítica (CAC).

Las experiencias realizadas permitieron determinar la CAC para los líquidos iónicos empleados [OMIM][Cl], [DDMIM][Cl], [HDMIM][Cl] y [ODMIM][Cl] en presencia de KCl 1mM a 25°C. También se determinó que el MgCl₂ tiene un efecto más determinante sobre la reducción de la CAC que el KCl para sistemas [DDMIM][Cl] – solución electrolítica (1mM), efecto más acentuado a medida que la concentración de electrolito se incrementó. Por otra parte para el sistema [ODMIM][Cl]-MgCl₂ 1mM se produjo un efecto de salting-out atribuido a la naturaleza cosmotrópica del electrolito.

El efecto de la temperatura fue analizada para el sistema [HDMIM][Cl] - KCl 1mM del cual se obtuvo tanto la CAC del rango de temperaturas en estudio, aunado al grado de enlace del contraión el cual demostró ser mayor que el registrado para los sistemas de [HDMIM][Cl]- agua. Los parámetros termodinámicos como energía libre de Gibbs (ΔG°) entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°) también fueron estimados, obteniéndose que el proceso de agregación en presencia del electrolito estudiado ocurre de forma espontánea.

Finalmente, se recomienda realizar estudios posteriores para generar mayor información experimental acerca del efecto de la concentración y del tipo de sal empleada, así como emplear otros líquidos iónicos de la misma familia imidazolio para evaluar el efecto del anión sobre el proceso de agregación en presencia de sales inorgánicas.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XV
INTRODUCCIÓN	XVII
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	1
I.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
I.2.- OBJETIVOS	3
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	4
II.1 GENERALIDADES SOBRE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS.....	4
II.2 FORMACIÓN DE AGREGADOS	7
<i>II.2.1 Concentración Micelar Crítica.....</i>	<i>7</i>
<i>II.2.2 Factores que afectan la CMC y la CAC.....</i>	<i>9</i>
II.3 EFECTO DE LOS ELECTROLITOS SOBRE LA AGREGACIÓN	14
CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO	20
III.1 COMPONENTE EXPERIMENTAL.....	20
<i>III.1.1 Descripción de materiales y equipos</i>	<i>20</i>
<i>III.1.2 Procedimientos a seguir</i>	<i>22</i>
III.2 PLAN DE TRABAJO	26
<i>III.2.1 Determinación del efecto de la adición de un electrolito en la CAC.....</i>	<i>26</i>
<i>III.2.2 Efecto de la Estructura del Electrolito</i>	<i>29</i>
<i>III.2.3 Efecto de la Concentración del Electrolito.....</i>	<i>30</i>
<i>III.2.4 Efecto de la temperatura sobre la CAC.....</i>	<i>30</i>
CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	32
IV.1. EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN ELECTROLITO SOBRE LA CAC	32
IV.2. EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL ELECTROLITO EMPLEADO	36
IV.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO.....	41

IV.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACIÓN DE AGREGADOS EN PRESENCIA DE ELECTROLITOS	45
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
V.1.- CONCLUSIONES.....	50
V.2.- RECOMENDACIONES	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
BIBLIOGRAFÍA.....	57
APÉNDICES.....	59

ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 1. Coeficiente B para los iones que constituyen las sales en estudio.....	19
Tabla N° 2. Características de los electrolitos.....	20
Tabla N° 3. Propiedades de los Líquidos Iónicos	21
Tabla N° 4. Equipos a utilizar para las mediciones de laboratorio.	22
Tabla N° 5. Efecto de la adición de KCl 1 mM sobre CAC de los líquidos iónicos empleados.....	35
Tabla N° 6: Efecto de la adición de un electrolito sobre el grado de ionización (α) y el grado de enlace de contra-ión (β) a diferentes temperaturas.....	47
Tabla N° 7: Parámetros termodinámicos para la agregación del [HDMIM][Cl] en presencia de KCl 1mM.	49
Tabla N° 8. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C.....	59
Tabla N° 9. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C.....	60
Tabla N° 10. Mediciones experimentales para el sistema [ODMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C.....	61
Tabla N° 11. Mediciones experimentales para el sistema [OMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C.....	62
Tabla N° 12. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]-MgCl ₂ 1mM a 25°C	63
Tabla N° 13. Mediciones experimentales para el sistema [OMIM][Cl]- MgCl ₂ 1mM a 25°C.....	64
Tabla N° 14. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]- MgCl ₂ 0,1mM a 25°C	65

Tabla N° 15. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl] ⁻ - MgCl ₂ 10mM a 25°C	66
Tabla N° 16. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl] ⁻ -KCl 10mM a 25°C	67
Tabla N° 17. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl] ⁻ -KCl 0,1mM a 25°C	68
Tabla N° 18. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl] ⁻ -KCl 1mM a 30°C	69
Tabla N° 19. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl] ⁻ -KCl 1mM a 35°C	70
Tabla N° 20. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl] ⁻ -KCl 1mM a 40°C	71
Tabla N° 21. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl] ⁻ -KCl 1mM a 45°C	72

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
Figura N° 1. Aniones comunes ordenados con respecto a su carácter hidrofílico.	5
Figura N° 2. Cationes del tipo 1alquil-3-metil-imidazolio ordenados respecto a su carácter hidrofílico.	5
Figura N° 3. Formación de Agregados.....	7
Figura N° 4. Evidencia del proceso de agregación de una serie de propiedades físicas	8
Figura N° 5. Conductividad eléctrica en función de la concentración del surfactante en estudio.	10
Figura N° 6. Dependencia de la CMC con la temperatura.....	11
Figura N° 7. Conductividad específica en función de la concentración del líquido iónico.....	12
Figura N° 8. CMC en función de la temperatura.	13
Figura N° 9. Efecto del tipo de electrolito, NaCl (●) y LiCl (■) sobre la CMC.....	15
Figura N° 10. Comportamiento del Log CMC, calculado a través de dos modelos distintos, en función de la concentración del electrolito empleado.	16
Figura N° 11. Método gráfico para la determinación de la CMC.....	27
Figura N° 12 Determinación de la CAC máxima y mínima.	29
Figura N° 13. Análisis conductimétrico de soluciones de [DDMIM][Cl] cuando el solvente es a) agua (Ferreira y Sojo, 2008), b) una solución de KCl 1mM.....	33
Figura N° 14 Determinación de la CAC para el [DDMIM][Cl] cuando el solvente es a) agua (Ferreira y Sojo, 2008), b) una solución de KCl 1mM.....	34
Figura N° 15. Efecto de la adición de una sal sobre la agregación del [DDMIM][Cl] cuando el solvente es una solución acuosa 1 mM de a) KCl y b) MgCl ₂	37
Figura N° 16. Efecto de la adición de una sal sobre la agregación del [OMIM][Cl] cuando el solvente es una solución acuosa 1 mM de a) MgCl ₂ b) KCl y c) FeCl ₃	39

Figura N° 17- Efecto de la adición de una $MgCl_2$ sobre la agregación del [DDMIM][Cl] cuando la solución electrolítica posee una concentración de a) 0.1mM b) 1mM c) 10mM.	42
Figura N° 18. Efecto de la adición de una KCl sobre la agregación del [DDMIM][Cl] cuando la solución electrolítica posee una concentración de a) 0.1mM b) 1mM c) 10mM.	43
Figura N° 19 Variación de la CAC en función de la concentración de solución electrolítica.	44
Figura N° 20. Efecto de la temperatura sobre el proceso de agregación del [HDMIM][Cl].	46
Figura N° 21. Efecto de la temperatura sobre la CAC del sistema [HDMIM][Cl] – solución electrolítica de KCl 1 mM.	46
Figura N° 22. Variación de los parámetros termodinámicos del proceso de agregación de [HDMIM][Cl] en una solución electrolítica de KCl 1mM.	49

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Griegos:

α : Grado de ionización de la micela [adim]

β : Grado de enlace del contra-ión [adim.].

ΔG_m^0 : Energía libre de Gibbs estándar [kJ/mol].

ΔH_m^0 : Entalpia estándar [kJ/mol].

ΔS_m^0 : Entropia estándar [kJ/mol].

σ_i : Desviación Standard de y_i [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

σ_z : Desviación Standard del parámetro z [$\mu\text{S}/\text{cm}^*\text{mM}$] o [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

Símbolos Latinos:

a: Parámetro de la pendiente de la recta de ajuste [$\mu\text{S}/(\text{cm}^*\text{mM})$].

A₁: Parámetros que dependen del surfactante y del tipo de electrolito.

b: Parámetro de punto de corte con el eje y de la recta de ajuste [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

B₁: Parámetros que dependen del surfactante y del tipo de electrolito.

CAC: Concentración de Agregación Crítica [M]

C_{sal}: Concentración de sal [M].

M: Concentración molar de líquido iónico [mol/l]

M_{req}: Concentración molar requerida [mol/l].

M_{sm}: Molaridad de la solución madre [mol/l].

m: Concentración molal de líquido iónico [mol/kg]

m_{sto}: masa del electrólito [g].

PM_{sal}: Peso Molecular de la sal [g/mol].

R: Constante de los gases ideales [$8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol}^*\text{K})$].

R²: Parámetro de bondad del ajuste [adim].

T: Temperatura [K].

V_{req}: Volumen requerido [l].

V_{sm}: Volumen de solución madre [l].

V_{sol}: Volumen de solución [l].

X_{cac}: CAC en unidades de fracción molar [adim.].

x_i: Concentración molar de la muestra “i” de la solución [mM].

y_i: Conductividad media de la solución “i” a la concentración x_i [μ S/cm].

y(x_i): función a la que se desea ajustar la serie de puntos [μ S/cm].

z: Parámetro a o b de la recta de ajuste [μ S/(cm*mM)] o [μ S/cm].

INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos son una nueva clase de compuestos que generalmente están formados por un catión orgánico y por un anión inorgánico u orgánico. Los iones que componen a las también llamadas “sales fundidas”, pueden ser combinados a voluntad, permitiendo variar la arquitectura de la molécula de tal manera que se puede formar un compuesto que cumpla el conjunto de propiedades fisicoquímicas requeridas para un proceso industrial en particular. Esta cualidad podría proyectar a los líquidos iónicos como los solventes de vanguardia en un futuro. A pesar de la novedad que implica la existencia de compuestos con estas características, no puede pasarse por alto la similitud que los líquidos iónicos presentan con los surfactantes respecto a su estructura. Dicha analogía estructural ha llevado a realizar investigaciones que han comprobado que los líquidos iónicos presentan propiedades similares a las de los surfactantes, entre las que se encuentra la formación de agregados en soluciones acuosas.

Esta cualidad, ha sido aprovechada para realizar una serie de investigaciones del proceso de agregación para líquidos iónicos de la familia 1-alkil-3-metilimidazolio debido a la utilidad que ha mostrado ya sea en procesos extractivos de un producto en particular o procesos de separación por membranas estudiados para recuperar el líquido iónico utilizado en una etapa industrial determinada. Por esta serie de aplicaciones industriales, ha sido de particular interés el comprender el comportamiento de la familia del líquido iónico antes mencionada en presencia de soluciones acuosas, orientando este Trabajo Especial de Grado hacia el estudio de la formación de agregados de los líquidos iónicos de la familia 1-alkil-3-metilimidazolio en presencia de soluciones electrolíticas.

Por esta razón la presente investigación incluye un marco teórico en el que se desarrollan las bases conceptuales necesarias, para comprender la analogía que existe

entre la estructura de los líquidos iónicos y los surfactantes, así como las características que ambos compuestos químicos presentan en común, junto con investigaciones realizadas hasta la fecha, que se consideraron de interés para la investigación y que se creyó conveniente incluir con el fin de proporcionar un análisis completo de los resultados obtenidos.

Posteriormente se elaboró el marco metodológico, que indica los pasos requeridos para preparar las distintas soluciones utilizadas, así como para realizar las mediciones de conductividad en función de la concentración molar para los distintos sistemas de líquido iónico solución electrolítica. También se incluyó en esta sección la estrategia a seguir para determinar el efecto de la adición de un electrolito a un sistema de líquido iónico – solución acuosa, junto con la evaluación del efecto de la estructura y la concentración del electrolito así como la evaluación del efecto de la temperatura para sistemas del tipo líquido iónico - solución electrolítica.

Finalmente, se exponen los resultados obtenidos de la comparación de los sistemas estudiados con los sistemas de líquido iónico – agua los cuales fueron sustentados con las distintas bases teóricas. De igual forma se exponen las conclusiones y recomendaciones que se derivan de estos resultados.

CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se muestran los diversos aspectos que conforman la investigación a desarrollar en este Trabajo Especial de Grado, exponiendo el problema con el fin de justificar el trabajo a realizar. Finalmente, se definen los objetivos que permitirán, de una manera organizada, solucionar el problema planteado.

I.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los líquidos iónicos son una nueva clase de sales que poseen una serie de propiedades particulares que los caracterizan como buenos disolventes, no son explosivos, son reciclables, tienen bajo punto de fusión y presión de vapor despreciable, por lo tanto, ofrecen la posibilidad de producir de forma más limpia productos químicos, farmacéuticos y combustibles. Esta serie de cualidades ha impulsado el estudio de los líquidos iónicos, encontrándose semejanzas de su estructura química con la de los surfactantes, ya que están compuestos por un grupo hidrofílico con carga eléctrica y una cadena hidrofóbica; y muestran propiedades similares como la capacidad de formar agregados en solución (Miskolczy et al, 2004).

Para describir el proceso de formación de agregados o micelas se maneja el término de la Concentración Micelar Crítica (CMC), la cual se refiere a la zona donde aparecen las primeras micelas. Los términos “micelas” o “agregados”, son intercambiados con facilidad en la literatura al hablar de surfactantes. Cuando se hace referencia a los líquidos iónicos, los términos utilizados son “agregados” o “formación de agregados”. En cuanto a la concentración crítica de la autoagregación de compuestos anfifílicos, el término análogo utilizado para referirse a la aparición de los primeros agregados de los líquidos iónicos se conoce como Concentración de Agregación Crítica, CAC (Jungnickel et al, 2008).

La CAC depende de diversos factores, tales como la estructura química del líquido iónico, la forma en que se constituyen los agregados, la temperatura y el medio en el que se solubiliza (tipo de electrolito y concentración del mismo). La formación de agregados se pudiera favorecer con la adición de electrolitos, ya que éstos disminuyen la solvatación de la parte hidrofílica del surfactante y producen una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de las micelas, por lo tanto, resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas (Salager, 1993).

Así mismo, la CAC se determina observando cambios bruscos en la evolución de ciertas propiedades físicas como la solubilidad, densidad, tensión superficial, turbidez, conductividad eléctrica, entre otras (Fletcher y Pandey, 2004). Entre las propiedades físicas más sencillas de medir está la conductividad eléctrica, propiedad que se utilizará en el presente estudio para generar los datos experimentales que permitirán establecer el efecto que tendrá la adición de una serie de electrolitos a distinta concentración sobre el proceso de agregación de una familia determinada de líquidos iónicos en solución acuosa.

Los líquidos iónicos entonces, debido a su estructura, no sólo presentan un conjunto de propiedades similares a las de los surfactantes, sino también una serie de cualidades que los hacen atractivos desde el punto de vista industrial. Sin embargo, el conocimiento acerca de sistemas particulares y familias de compuestos específicos aún es limitado. Es por ello que la importancia de la formación de agregados radica, no sólo en el aporte de conocimiento respecto al comportamiento de este tipo de compuestos cuando forman parte de una mezcla, sino también, posiblemente, en el avance de procesos industriales que aún se encuentran en etapa experimental.

Entre dichos procesos industriales están algunos procesos de extracción, donde la formación de agregados pudiese afectar el proceso de separación de un producto determinado, conforme dicho producto es parcialmente extraído hacia el interior de

las micelas cuando la concentración del líquido iónico se encuentra a una concentración tal que permite la formación de los agregados, reduciendo así la cantidad total de producto extraído (Jungnickel et al 2008). También, entre otra de las aplicaciones orientadas a los procesos mecánicos de separación, se encuentra el diseño de un proceso de separación por membranas para recuperar el líquido iónico en solución, donde la formación de agregados favorece la obtención de permeado y la retención del líquido iónico al trabajar a concentraciones por encima de la CAC. Por lo tanto, el proceso puede optimizarse al alcanzar la CAC a una menor concentración, lo cual se podría lograr modificando el ambiente físico-químico, como es el caso de la adición de ciertos electrolitos (Fernández et al, 2008). De esta manera, entender el comportamiento y las interacciones de los líquidos iónicos en solución acuosa constituirá un conocimiento esencial para entender sus aplicaciones técnicas y ambientales.

I.2.- OBJETIVOS

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, los resultados del presente estudio dependerán del cumplimiento de los siguientes objetivos.

Objetivo General: Estudiar la formación de agregados en líquidos iónicos de la familia 1-alkil-3-metil-imidazolium en presencia de diferentes electrolitos.

Objetivos Específicos:

1. Determinar la concentración de agregación crítica (CAC) para los sistemas empleados en presencia de un electrolito determinado.
2. Establecer, de ser posible, alguna relación entre el comportamiento de las soluciones evaluadas y la estructura de los electrolitos utilizados.
3. Establecer, de ser posible, alguna relación entre el comportamiento de las soluciones evaluadas y la concentración de los electrolitos empleados.
4. Analizar el efecto de la temperatura sobre la formación de agregados, en presencia de electrolitos.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

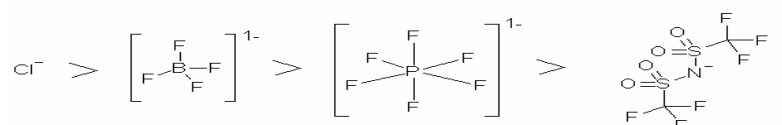
A continuación se presentan las principales características de los líquidos iónicos y las relaciones que existen entre éstos y los surfactantes. Así mismo, se establecen las bases teóricas necesarias para comprender el proceso de formación de agregados, aunado a la influencia de diversas modificaciones del ambiente fisicoquímico, con el fin de permitir un completo análisis de los resultados obtenidos.

II.1 GENERALIDADES SOBRE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos son todas aquellas sales que se encuentran en estado líquido por debajo de los 100°C. Están compuestos de un catión orgánico y un anión inorgánico u orgánico, lo cual les permite contar con un amplio espectro de propiedades. Su aspecto es semejante a la de un líquido convencional, un poco viscoso y su temperatura de degradación está alrededor de los 600°C. También se les conoce como sales fundidas a temperatura ambiente, fluidos iónicos, solventes neotéricos o *líquidos iónicos a temperatura ambiente*, identificados bajo la sigla RTIL (Room Temperature Ionic Liquids) que corresponde al término inglés equivalente.

Debido a su estructura tan particular y su amplia gama de propiedades, han sido utilizados como solventes más limpios, catalizadores, como electrolitos para baterías, en fotoquímica y electrosíntesis. Los líquidos iónicos exhiben dos regiones bien definidas en su estructura molecular: un grupo principal catiónico y un grupo secundario aniónico. Cada uno cumple una función determinada, que les permite controlar tanto las propiedades físicas como químicas. El uso de los diferentes aniones tiene un efecto más amplio sobre éstas propiedades que la variación del catión.

Una elección adecuada del anión permite controlar la química de los líquidos iónicos (LIs) ó cambiar significativamente la hidrofobicidad o no-polaridad de los compuestos. La mayor influencia de los aniones se representa a través de su solubilidad en agua, por ejemplo los aniones cloruro, bromuro o trifluoroacetato son muy solubles. Por otra parte, aniones pobremente nucleofílicos como BF_4^- , PF_6^- y CF_3SO_3^- , son insensibles al agua y al aire, y poseen una elevada estabilidad térmica (Hardacre y Seddon, 2001). En la figura N° 1 se presenta el anión cloruro, utilizado en el presente trabajo de investigación, comparado con otros aniones comunes ordenados de forma decreciente con respecto a su carácter hidrofílico.



Cloruro Tetrafluoroborato Hexafluorofostato Bis(trimetilsulfonil)imida

Figura N° 1. Aniones comunes ordenados con respecto a su carácter hidrofílico.

Aunque el efecto del anión puede ser determinante en la estructura de un líquido iónico, el catión complementario juega un papel fundamental. El ión del tipo 1-alkil-3-metil-imidazolio, de particular interés para este trabajo de investigación, tiene una estabilidad térmica que depende de la nucleofilicidad del anión. La serie de cationes a comparar se presentan en la figura N° 2 ordenados según su carácter hidrofílico. Dichos cationes son ampliamente utilizados por su fácil preparación a través de una reacción de alquilación y su resistencia a la degradación (Scammells et al, 2005).

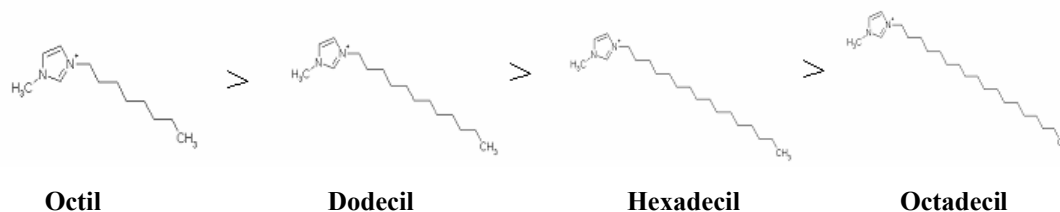


Figura N° 2. Cationes del tipo 1alquil-3-metil-imidazolio ordenados respecto a su carácter hidrofílico.

La estructura tan particular de los líquidos iónicos hace que los mismos sean capaces de ofrecer una variedad de propiedades, convirtiéndolos en un atractivo reemplazo para los solventes orgánicos tradicionales. Dichas propiedades son tanto de carácter físico como químico y entre sus principales destacan: (i) en una atmósfera inerte, permanecen en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas (entre 200 y 300 °C); (ii) poseen presión de vapor despreciable, por esta razón no forman compuestos orgánicos volátiles; (iii) tienen una estabilidad térmica y química importante, y una estabilidad electro-química amplia, evidenciándose una movilidad iónica elevada que se traduce en una fuerte conductividad en ausencia de agua (Berthod y Carda-Broch, 2003).

Siendo entonces los líquidos iónicos la nueva promesa hacia un solvente que no genere compuestos orgánicos volátiles, es necesario ahondar un poco más en las características resaltantes de sus propiedades, como es el caso de la solubilidad de los mismos en agua. Esta propiedad depende principalmente de la polaridad y de los enlaces de hidrógeno presentes, que le permiten a los líquidos iónicos suprimir la solvatación convencional y el fenómeno de solvólisis, lo cual provee un medio capaz de disolver un amplio rango de moléculas inorgánicas a altas concentraciones (Forsyth et al, 2004).

Partiendo de las premisas antes expuestas, se hace evidente que existe una analogía estructural entre los líquidos iónicos y los surfactantes, razón por la cual es lógico pensar que también presentarán características, propiedades y comportamientos similares, tal es el caso de la formación de micelas en una solución acuosa. Dichos aspectos se discuten en la siguiente sección por medio de una fusión de los fundamentos teóricos establecidos para los surfactantes e investigaciones realizadas hasta la fecha para los líquidos iónicos.

II.2 FORMACIÓN DE AGREGADOS

Cuando a una solución acuosa se le añade cada vez más surfactante, éste comienza por saturar la superficie agua-aire, orientándose de forma tal que la parte hidrofílica quede dentro del agua, mientras que la sección lipofílica quede expuesta al aire. Luego se adsorbe a las interfases disponibles hasta que su concentración aumenta de manera tal que las moléculas de surfactante no tienen más remedio que agregarse entre sí restringiendo el contacto de la sección lipofílica de la molécula y formando así las primeras micelas, proceso que puede explicarse como una microprecipitación en la cual el surfactante se sustrae parcialmente de la fase acuosa y que se aprecia en la figura N°3 (Salager, 1993).

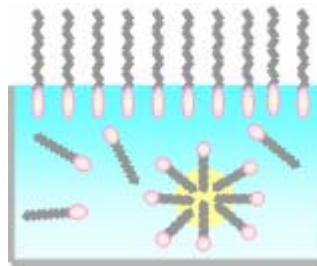


Figura N° 3. Formación de Agregados

II.2.1 Concentración Micelar Crítica

En general, la Concentración Micelar Crítica se puede definir como la concentración a la cual aparecen las primeras micelas en solución, se abrevia CMC y en realidad no se trata de un valor exacto, sino de un cierto rango de concentraciones, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas diferentes entre sí.

Jungnickel y colaboradores (2008) estudiaron el proceso de formación de micelas o agregados para líquidos iónicos del tipo 1-alkuil-3-metil-imidazolío, concluyendo

que para estos sistemas de líquido iónico – agua existe agregación. Describió diversos métodos experimentales (de los cuales varios se han utilizado para determinar la CMC en surfactantes), con el fin de evidenciar el proceso de formación de agregados y cuantificar la Concentración de Agregación Crítica (CAC) a través de la medición de una serie de propiedades, en las que fue evidente un máximo cambio en el gradiente de éstas, por medio de una representación gráfica de la propiedad en función de la concentración del líquido iónico, como se puede apreciar en la figura N° 4. De estos métodos experimentales obtuvieron resultados satisfactorios y reproducibles, en especial para la conductividad y la tensión superficial, según reportan los autores.

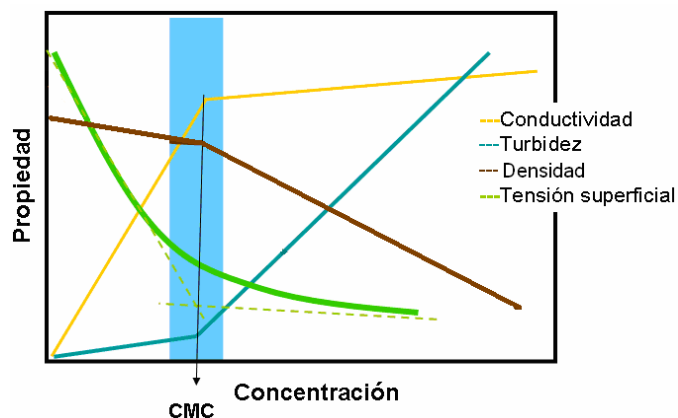


Figura N° 4. Evidencia del proceso de agregación de una serie de propiedades físicas

Dicha representación gráfica para las distintas propiedades muestra una zona de discontinuidad, en un rango de concentraciones donde es posible encontrar la CAC en los líquidos iónicos y la CMC en los surfactantes. Entre las propiedades se encuentra la conductividad, la cual fue seleccionada para realizar las mediciones en este estudio. Dicha propiedad se grafica en función de la concentración molar de líquido iónico. La tendencia de la misma a bajas concentraciones de líquido iónico es creciente hasta llegar a un punto en el que la pendiente disminuye, diferenciándose en dos regiones características formada por dos rectas cuya intersección corresponde a la concentración a la cual se inicia la formación de agregados. Dicha técnica fue

validada recientemente en la Escuela de Ingeniería Química (UCV) para sistemas de líquido iónico – agua por Ferreira y Sojo (2008).

II.2.2 Factores que afectan la CMC y la CAC

Existen numerosos factores que intervienen en el proceso de formación de micelas o agregados y que por lo tanto afectan la CAC o CMC, algunos de estos efectos se describen a continuación:

Estructura del Soluta: En medio acuoso la CMC se ve afectada por la estructura del surfactante, por ejemplo, cuando el número de átomos de carbono del lipófilo del surfactante aumenta la CMC decrece, por lo tanto, como regla general se tiene que el número de agregación disminuye conforme aumenta el carácter lipofílico del surfactante. Otro efecto importante son las ramificaciones en los grupos lipofílicos, con respecto a estas ramificaciones se encontró que producen un aumento significativo en la CMC (Salager, 1993).

Este comportamiento fue similar al reportado por Junknickel y colaboradores (2008), quienes determinaron el efecto del carácter lipófilo de la cadena alquílica del catión, para una serie de líquidos iónicos del tipo cloruros de 1-alkil-3-metilimidazolio. Sugirieron que conforme aumenta su carácter lipofílico, la solubilidad del líquido iónico disminuye y concluyeron que la agregación se presentó en sistemas acuosos donde la cadena alquílica del líquido iónico era superior a 8 carbonos, evidenciando que la lipofilidad del ión es la que dictaminará la tendencia del sistema a formar agregados. Los cloruros de 1-alkil-3-metilimidazolio reportados en esta investigación han mostrado, en estudios similares, que conforme aumenta la cadena alquílica del catión, existe un decrecimiento en el valor de la CAC, lo cual ha sido atribuido a la parte hidrofóbica del LI (Inoue et al, 2007; Ferreira y Sojo, 2008).

Modificación del ambiente fisicoquímico: Cambios en la temperatura o la adición de electrolitos alteran la formación de agregados o afectan la solubilidad, entre otras características. Los efectos causados por los cambios de temperatura se describen a continuación.

Múltiples estudios se han realizado para describir el efecto de la temperatura sobre la micelización en los surfatantes. Recientemente Adriamainty y colaboradores (2004), determinaron mediante soluciones de conductividad, parámetros relacionados con el proceso de agregación para un anestésico local en solución acuosa, en un rango de temperaturas entre 22 y 40°C, a distintas concentraciones del mismo. La CMC se determinó, luego de graficar la conductividad específica en función de la concentración del surfactante a una temperatura determinada, tal como se presenta en la figura N° 5:

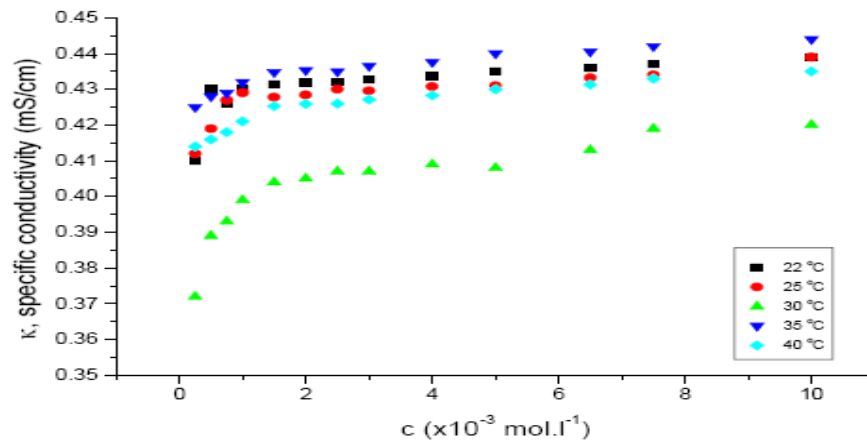


Figura N° 5. Conductividad eléctrica en función de la concentración del surfactante en estudio.

La tendencia de la gráfica anterior mostró un punto de quiebre para cada temperatura en el rango de estudio. El mismo se identificó al ajustar los puntos experimentales a dos fragmentos de líneas rectas, por encima y por debajo de donde se presume ocurrió el cambio de pendiente. Esta intersección se atribuye a la concentración que marca el

inicio de formación de micelas (CMC) tal como lo plantearon Jungnickel y colaboradores (2008) para los líquidos iónicos.

Por otra parte, se representó la dependencia de la CMC en función de la temperatura, mostrando que el comportamiento decrece hasta un cierto valor mínimo, para posteriormente aumentar con la temperatura, lo cual origina un comportamiento en forma de U, tal como se muestra en la figura N° 6.

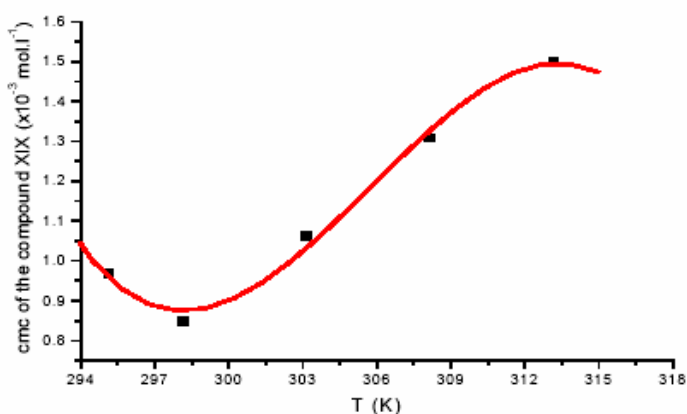


Figura N° 6. Dependencia de la CMC con la temperatura.

Esta dependencia de la temperatura con el Ln de la CMC se ajustó a un polinomio de segundo grado. A partir de esta información, las funciones termodinámicas asociadas al proceso de micelización, tales como energía libre de Gibbs ($\Delta G^{\circ m}$), entalpía ($\Delta H^{\circ m}$), y la entropía ($\Delta S^{\circ m}$), fueron estimados asumiendo que el sistema cumplía con la ley de Acción de Masas.

Adicionalmente, a partir de los valores calculados de los parámetros de micelización ($\Delta G^{\circ m}$, $\Delta H^{\circ m}$ y $\Delta S^{\circ m}$), se pudo concluir que el proceso de micelización es exotérmico, con una energía libre de Gibbs negativa en todo el rango de temperatura estudiado y que la entropía así como la entalpía tienen una relación lineal entre ellas, lo cual se conoce como una compensación entalpica-entrópica, es decir, conforme

aumenta la temperatura, la contribución entálpica se incrementa, mientras que la contribución entrópica disminuye.

De forma análoga Inoue y colaboradores (2007), cuantificaron la conductividad eléctrica de soluciones acuosas de líquidos iónicos del tipo imidazolio de cadena larga (1-alkil-3-metil-imidazolio con cadenas alquílicas entre C₁₂-C₁₆). La conductividad específica como función de la concentración demostró que este tipo de líquido iónico es capaz de formar agregados en solución, tal como se muestra en la figura N° 7.

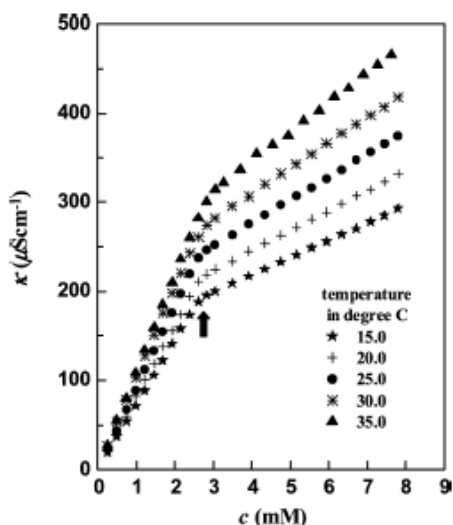


Figura N° 7. Conductividad específica en función de la concentración del líquido iónico.

A partir de estos resultados, pudieron determinarse las concentraciones micelares críticas respectivas, el número de agregación y el conteo de enlaces micelares a diversas temperaturas. Del estudio también se encontró que la CAC decrece linealmente con el aumento de la cadena alquílica. Por otra parte, el estudio de la dependencia de la CAC con la temperatura mostró otra analogía con los surfactantes pues se observa una tendencia en U, tal como se muestra en la figura N° 8.

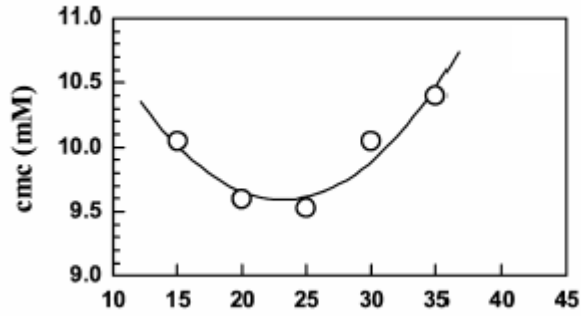


Figura N° 8. CMC en función de la temperatura.

El comportamiento de la figura anterior fue explicado por los autores como la competencia de dos efectos que se llevan a cabo de manera simultánea conforme aumenta la temperatura; en principio, al incrementarse la temperatura se reduce la hidratación del grupo hidrofílico generando un punto de turbidez y reduciendo la CAC. Sin embargo, conforme la temperatura sigue aumentando, se produce una desorganización de las moléculas de agua que se encuentran cerca al grupo no polar, aumentando la CAC.

El análisis termodinámico demostró que en la formación de micelas de los líquidos iónicos en estudio ocurre una compensación de entalpía-entropía como en los surfactantes. La evaluación termodinámica se realizó mediante el cálculo de las propiedades de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs utilizando las siguientes fórmulas a presión constante:

$$\Delta G_m^0 = (1 + \beta)RT \ln x_{CAC} \quad \text{Ec.(1)}$$

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\partial(\Delta G_m^0/T)}{\partial(1/T)} \right] = -(1 + \beta)R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial \ln x_{CAC}}{\partial T} \right] \quad \text{Ec.(2)}$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad \text{Ec.(3)}$$

Donde:

ΔG_m° : Energía libre de Gibbs estándar [kJ/mol]

β : Grado de enlace del contra-ión [adim.]

R: Constante de los gases ideales [$8,314 \times 10^{-3}$ kJ/(mol*K)]

T: Temperatura [K]

x_{CAC} : CAC en unidades de fracción molar [adim.]

ΔH_m° : Entalpía estándar [kJ/mol]

ΔS_m° : Entropía estándar [kJ/mol]

Por último, concluyeron que su trabajo sirvió para confirmar que estos LIs se comportan de forma análoga a los surfactantes tradicionales, con la diferencia de que la CMC se alcanza a concentraciones un 30% más bajas con los líquidos iónicos utilizados en dicha investigación.

La temperatura entonces, juega un papel muy importante en la formación de agregados, en soluciones acuosas de líquidos iónicos y más aún en presencia de electrolitos, ya que aumenta la solubilidad de los mismos o es capaz de desestabilizar el sistema bifásico presente en mezclas de alto carácter hidrofóbico. Dado que los efectos asociados a la adición de sales inorgánicas sobre la formación de agregados en soluciones acuosas, constituye un punto central de esta investigación, los mismos serán desarrollados de forma independiente en la siguiente sección.

II.3 EFECTO DE LOS ELECTROLITOS SOBRE LA AGREGACIÓN

En principio, la adición de electrolitos altera el ambiente fisicoquímico de la solución, por lo que tiende a disminuir la solubilidad de muchas sustancias en agua, e incluso puede producir la precipitación en fase sólida. La bibliografía indica que los electrolitos producen una disminución de la CAC y facilitan la formación de agregados, un fenómeno atribuido al aumento de la concentración del contra-ión, lo

cual disminuye la repulsión entre los cationes de los líquidos iónicos, y por ende la oposición a la formación de agregados se reduce (Blesic et al, 2007).

Un caso particular del comportamiento antes descrito fue reportado por Mukerjee y Chan (2002), quienes también estudiaron este efecto al añadir cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de litio (LiCl) a un surfactante no iónico en solución acuosa. Para el sistema antes mencionado el efecto más evidente fue una reducción significativa de la concentración micelar crítica (CMC) a medida que aumenta la concentración del electrolito, tal como se presenta en la figura N° 9.

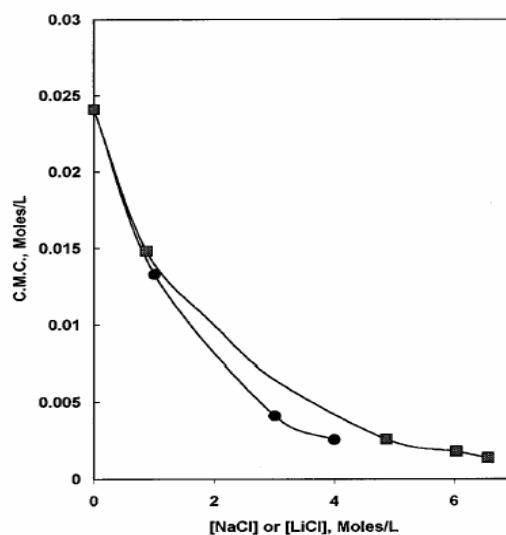


Figura N° 9. Efecto del tipo de electrolito, NaCl (●) y LiCl (■) sobre la CMC.

Adicionalmente, establecieron que el Log (CMC) varía linealmente a altas concentraciones de electrolito. Esto se determinó a través de dos modelos distintos que consideran los valores de CMC en ausencia de electrolitos, la concentración del electrolito, el coeficiente del “salting out”, entre otros factores. En la figura N° 10 se puede observar la coincidencia en cuanto al comportamiento lineal del Log (CMC) en función de la concentración de electrolito, para ambos modelos.

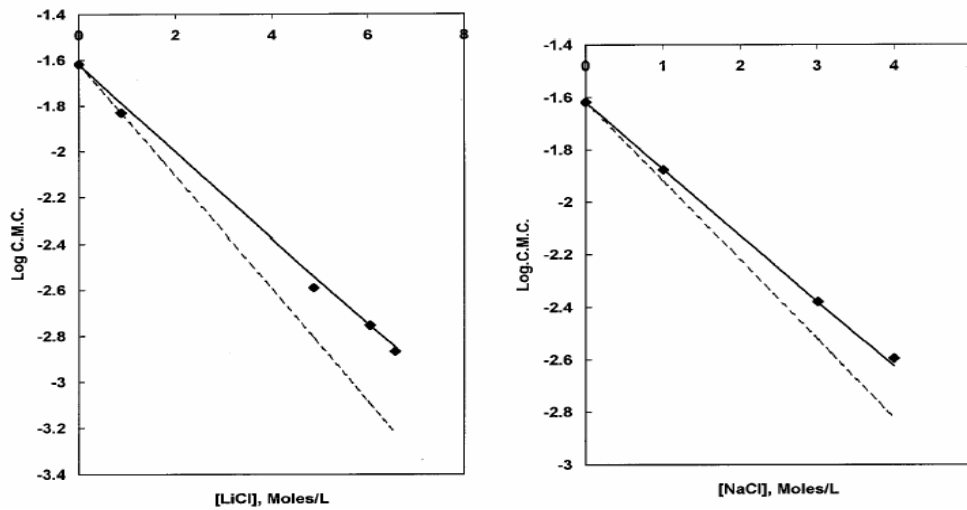


Figura N° 10. Comportamiento del Log CMC, calculado a través de dos modelos distintos, en función de la concentración del electrolito empleado.

Otra forma matemática de representar dicho efecto es mediante la siguiente ecuación aplicada por Salager (1993), a surfactantes y sales monovalentes:

$$\log(CAC) = A_1 - B_1 \log(C_{sal}) \quad \text{Ec.(4)}$$

Donde:

CAC: Concentración de Agregación Crítica [mol/l]

A_1 y B_1 : Parámetros que dependen del surfactante y del tipo de electrolito [adim.].

C_{sal} : Concentración de sal [mol/l].

De acuerdo con esto, Salager (1993) explica que la adición de electrolitos disminuye la solvatación de la parte hidrofílica del líquido iónico; además, produce una mayor concentración de iones en la vecindad de la superficie de los agregados y por lo tanto resulta en un efecto de pantalla que reduce las repulsiones electrostáticas entre las partes hidrofílicas cargadas. Ambos efectos favorecen la formación de agregados, es decir, disminuyen la CAC. Esto se debe esencialmente a la reducción del espesor de

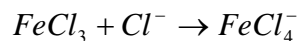
la doble capa eléctrica que rodea los agregados, lo que produce la disminución de las fuerzas de repulsión entre los grupos hidrofílicos.

Es importante resaltar que las características ya mencionadas del proceso de agregación fomentan la CAC, en especial cuando la sal está compuesta por iones del tipo cosmótopo. Éstos iones estabilizan estructuras moleculares bajo interacciones no permanentes (electrostáticas, fuerzas de van der Waals, interacciones hidrofóbicas ó puentes de hidrógeno) al ser solutos en una disolución produciendo una disminución de la CAC y por ende un efecto de “salting out”. Este efecto ha sido reportado por Kalra y colaboradores (2001), concluyendo que la exclusión de las sales cosmotrópicas de la vecindad de los solutos hidrófobos traen como consecuencia un efecto de “salting-out” producto de un incremento del potencial químico de dichos solutos.

El efecto de “salting-out” consiste entonces en una disminución de la solubilidad del líquido iónico como una consecuencia de la adición de sales, a diferencia de los electrolitos del tipo caótopo, que desestabilizan las estructuras moleculares inhibiendo entre las mismas las interacciones no permanentes ya mencionadas. Dicho desorden producto de las sales caotrópicas, causa sobre el sistema un efecto de “salting-in” lo cual genera a su vez un aumento de la solubilidad. Sin embargo, conforme aumenta la concentración de sal llega un punto de máxima solubilidad, donde cualquier incremento de dicho soluto reduce la cantidad de agua disponible para solubilizar el líquido iónico, generando su precipitación produciendo nuevamente el fenómeno de “salting out”.

La utilización de iones del tipo cosmotrópico, producen una disminución en la CAC ya que refuerzan las interacciones ión-agua a través de la red de puentes de hidrógeno del solvente, formando estructuras estables, por lo que también se conocen como iones creadores de estructuras. Sin embargo, se ha reportado un estudio donde el efecto del soluto cosmotrópico no es el esperado. Tal es el caso de la agregación en

una solución acuosa de cloruro de 3-octil-1-metil-imidazolio, en presencia de $FeCl_3$, para el cual se obtuvo un valor de CAC mayor que el registrado por el LI sólo en solución acuosa. Este fenómeno se debió a la presencia de la siguiente reacción química en el sistema entre la sal utilizada y el anión cloruro del líquido iónico:



formando, para este caso particular una mezcla de dos líquidos iónicos: el cloruro de 3-octil-1-metil-imidazolio y el tetracloruro de hierro (III) 3-octil-1-metil-imidazolio (Fernández et al, 2008).

Es posible entonces, suponer un comportamiento similar al añadir el catión Fe^{+3} en presencia de los líquidos iónicos de la familia 1-alkil-3-metil-imidazolio siempre que el electrolito añadido al sistema sea reactivo con el líquido iónico. Si por el contrario el sistema no reaccionara, la sal $MgCl_2$ cuyo catión (Mg^{+2}) al igual que el Fe^{+3} es cosmotrópico produciría una disminución en la CAC siempre y cuando la habilidad de formar puentes de hidrogeno del ión sea mayor que la del catión imidazolio. Por el contrario, al utilizar cloruro de potasio (KCl) de catión caotrópico K^+ , es lógico pensar que se producirá un efecto menos pronunciado respecto a una disminución en los valores de la CAC.

El grado de cosmotropicidad y caotropicidad se puede determinar por el coeficiente B del ión, el cual es un valor numérico que proporciona información que concierne a la solvatación de los iones y sus efectos sobre la estructura del solvente en el ambiente donde se encuentran las partículas de electrolito. Si el valor del coeficiente B es positivo quiere decir que la solución es cosmotrópica y si es negativo se dice que es caotrópica. (Chaplin, s.f; Zhao, 2006). A continuación se presentan los valores de coeficiente B para los distintos cationes a utilizar:

Tabla N° 1. Coeficiente B para los iones que constituyen las sales en estudio

Ión	Coeficiente B	Tipo de ión
Cl ⁻	-0,005	Caótroto
K ⁺	-0,009	Caótroto
Mg ⁺²	0,385	Cosmótroto
Fe ⁺³	0,690	Cosmótroto

Por otra parte, la adición de sales a distintas concentraciones en soluciones acuosas, para algunos casos, produce la formación de un sistema acuoso bifásico (ABS de su traducción del inglés). La formación de los ABS son un caso particular de disoluciones acuosas que son altamente ricas en líquidos iónicos y cuya fuerza impulsora depende del respectivo anión. Éste, a medida que aumenta la hidrofobicidad del líquido iónico puede llegar a un punto tal, que el sistema sea incapaz de formar agregados o que el mismo colapse formando un sistema bifásico a una determinada temperatura siendo el mismo una variante particular del efecto “salting out” (Blesic et al, 2007; Rebelo et al, 2007).

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presentan una serie de estrategias que fueron desarrolladas para cumplir con los objetivos de interés en este trabajo de investigación, junto con la descripción de los distintos materiales, equipos y procedimientos empleados para tal fin.

III.1 COMPONENTE EXPERIMENTAL

Incluye los materiales utilizados, la descripción de los equipos y procedimientos experimentales empleados.

III.1.1 Descripción de materiales y equipos

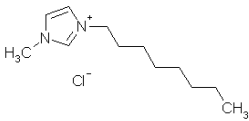
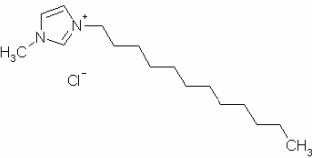
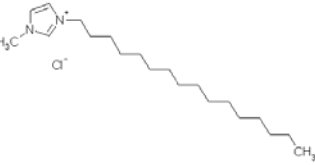

Los electrolitos que se utilizaron fueron los siguientes: cloruro de potasio (KCl), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y cloruro férrico ($FeCl_3$). Sus características se presentan en la tabla N° 2. El agua que se utilizó para preparar las distintas soluciones fue agua ultrapura de una conductividad de aproximadamente $0,9\mu S/cm$.

Tabla N° 2. Características de los electrolitos.

Electrolito	Fabricante	Fórmula molecular	Peso molecular	Pureza [%p/p]
Cloruro férrico	Riedel de Haën	$FeCl_3$	162,20	98
Cloruro de potasio	J. T. Baker Chemical Co.	KCl	74,55	100
Cloruro de magnesio	J. T. Baker Chemical Co.	$MgCl_2$	95,31	98

Se emplearon cuatro líquidos iónicos (Merck) que pertenecen a la familia de Cloruros de 1-alkil-3-metil-imidazolio, diferenciándose entre sí por el respectivo catión que los acompaña. Estos compuestos se pueden apreciar en la tabla N° 3.




Tabla N° 3. Propiedades de los Líquidos Iónicos

Nombre IUPAC	Fórmula molecular	PM (g/mol)	Estructura Química
Cloruro de 3-octil-1-metil-imidazolio [OMIM][Cl]	$C_{12}H_{23}ClN_2$	230,78	
Cloruro de 1-dodecil-3-metil-imidazolio [DDMIM][Cl]	$C_{16}H_{31}ClN_2$	286,89	
Cloruro de 1-hexadecil-3-metil-imidazolio [HDMIM][Cl]	$C_{20}H_{39}ClN_2$	343	
Cloruro de 1-octadecil-3-metil-imidazolio [ODMIM][Cl]	$C_{22}H_{43}ClN_2$	371,05	

Finalmente, para la calibración del conductímetro se utilizaron soluciones patrón de cloruro de potasio (KCl), a diferentes concentraciones. Según la concentración, se tienen diferentes valores de conductividad estándar a 25°C.

Para la realización de las mediciones con el fin de obtener los datos de interés de este estudio, se emplearon los siguientes equipos señalados en la Tabla N° 4:

Tabla N° 4 Equipos a utilizar para las mediciones de laboratorio.

Equipo	Descripción	Rangos de medición/apreciación	Figura
Balanza	Balanza digital <i>Ohaus Adventurer</i> Ubicación: Escuela de Ingeniería Química de la UCV.	Apreciación $\pm 0,0001$ gr. Medición hasta 210gr. Rango de temperatura: (10-30) $^{\circ}$ C.	
Conductímetro	Conductímetro portátil <i>Thermo Electrón</i> , modelo Orion. Ubicación: Escuela de Ingeniería Química de la UCV.	Conductividad: Rango: 0 a 3000 mS Precisión: $\pm 0.5\% \pm 1$ dígitos Resolución: 4 cifras significativas a 0.001uS Temperatura: Rango: -5 a 105 $^{\circ}$ C Precisión: $\pm 0.1^{\circ}$ C Resolución: 0.1	
Baño Térmico	Baño térmico Ubicación: Escuela de Ingeniería Química de la UCV.	Apreciación $\pm 0,1^{\circ}$ C Rangos de medición entre 25-100 $^{\circ}$ C	

III.1.2 Procedimientos a seguir

A continuación se presentan los procedimientos generales seguidos durante el desarrollo de las actividades experimentales.

a) Preparación de soluciones de electrolito: Para preparar las soluciones acuosas de los electrolitos se debió partir del conocimiento de los siguientes datos: el *volumen de solución total* necesario, la *concentración de sal* en solución y el *peso molecular del electrolito*. Una vez establecidos los parámetros antes expuestos y dependiendo de la concentración de la solución a requerida, se decidió preparar la misma ya sea por la mezcla del electrolito (sólido) con agua, o, mediante una solución madre de mayor concentración aplicando un proceso de dilución.

Sí no se cuenta con una solución madre, lo suficientemente fresca, el proceso para obtener una solución de electrolito se presenta a continuación. Con las tres variables anteriores, se puede calcular la cantidad de masa sólida (en gramos) de sal que necesita disolverse en agua a fin de preparar la solución, a través de la definición de concentración molar que se muestra en la siguiente ecuación:

$$m_{sto} = C_{sal} \cdot PM_{sal} \cdot V_{sol} \quad \text{Ec (5)}$$

Donde:

m_{sto} : masa del electrolito [g].

PM_{sal} : Peso Molecular de la sal [g/mol].

V_{sol} : Volumen de solución [l].

C_{sal} : Concentración de la sal [M]

Una vez se encuentra el valor de la masa del electrolito, la misma se pesa en la balanza y se agrega en un balón aforado al cual luego se le añade el agua ultrapura hasta completar el volumen. Por último, se homogeniza la solución.

Si se cuenta con una solución madre, se realiza un proceso de dilución con ayuda de la ecuación 6, de donde se obtiene el volumen de solución madre necesario para preparar la nueva solución de menor concentración.

$$V_{sm} = \frac{M_{req} \cdot V_{req}}{M_{sm}} \quad \text{Ec (6)}$$

Donde:

V_{sm} : Volumen de solución madre [l].

M_{req} : Concentración molar requerida [mol/l].

V_{req} : Volumen requerido [l].

M_{sm} : Molaridad de la solución madre [mol/l].

El valor del volumen de solución madre (de concentración conocida) que se obtiene de la ecuación anterior se agrega al balón aforado y luego se completa con agua ultrapura, para de esta manera tener el electrolito a la concentración final deseada.

b) Preparación de soluciones de líquido iónico: La preparación de las soluciones electrolíticas con líquidos iónicos se realizaron partiendo de las distintas soluciones electrolíticas preparadas de acuerdo al procedimiento anterior. Por lo tanto, para preparar soluciones acuosas de líquido iónico se siguió el siguiente procedimiento:

- 1.- Se fijó la concentración de líquido iónico en solución que se desea evaluar.
- 2.- Fijada la concentración de líquido iónico y, con previo conocimiento de su peso molecular y del volumen de solución a preparar (25ml ó 50ml dependiendo del líquido), por analogía de la ecuación 5 se obtiene la masa de líquido iónico necesaria, siempre que no se cuente con una solución más concentrada.
- 3.- Se pesó la cantidad determinada de líquido iónico (con ayuda de un papel para pesar si éste se encuentra en estado sólido o mediante la adición por gotas con ayuda de una pipeta si está en estado líquido).
- 4.- Se añadió el líquido iónico al balón previamente limpio y seco (de 25 ó 50ml dependiendo del líquido) y se completa con solución electrolítica deseada hasta el aforo.
- 5.- Se homogenizó la solución preparada en los pasos anteriores.
- 6.- Se repitieron los pasos 1-5 para la cantidad de soluciones que sea necesario preparar según lo requiera el rango de concentraciones seleccionado.

Si se cuenta con una solución madre, del tipo líquido iónico – solución electrolítica, se realizó un proceso de dilución empleando la ecuación 6, de donde se obtiene el volumen de solución madre necesario para preparar la nueva solución de menor concentración en líquido iónico, para un electrolito a una concentración determinada. Una vez tomada la alícuota, luego de verter parte de la solución en un beaker previamente limpio, seco y curado, junto con una pipeta que cumpla con las mismas características. El procedimiento descrito anteriormente sustituye a los pasos 3 y 4 descritos en el proceso anterior, permitiendo entonces preparar soluciones de líquido iónico – solución electrolítica a partir de soluciones similares de mayor concentración del soluto (líquido iónico) de interés.

c) Calibración del conductímetro: El electrodo se sumergió en cada solución patrón, una a la vez, tomando en cuenta que las conductividades de las mismas estén dentro del rango de valores conductimétricos manejados en la experimentación. El valor de conductividad de las soluciones patrón es ajustado en el equipo de ser necesario. Dicho procedimiento se llevó a cabo según las indicaciones descritas en el manual correspondiente, y se realizó con cierta periodicidad entre las mediciones, para evitar que el equipo arroje datos erróneos de conductividad.

d) Medición de la conductividad de las soluciones: A cada una de las soluciones preparadas se le midió la conductividad, luego de haber vertido parte de la solución en un vial específicamente diseñado con el diámetro un poco mayor al del electrodo, permitiendo así la implementación de la menor cantidad de volumen de solución posible. Se introdujo el recipiente que contiene la solución en el baño térmico, al cual se le ha fijado previamente la temperatura deseada de trabajo. Posteriormente, se introdujo el electrodo en la solución, garantizando que el nivel del líquido este por encima de la segunda banda de platino, para asegurar de este modo que tanto el cátodo como el ánodo estén cubiertos con la solución. Finalmente, se reportó en la pantalla digital del conductímetro el valor de conductividad y de temperatura correspondiente. Se esperó la estabilización de estos dos valores para tomar la lectura y verificó que la temperatura a la cual se mide la conductividad es la establecida previamente.

Luego de cada medición de conductividad, el electrodo fue lavado con agua ultrapura y secado con un paño libre de hilo y una corriente de aire, hasta que la lectura del sea $0.00\mu\text{S}/\text{cm}$, con lo cual se garantiza que la celda quede limpia. A cada una de las soluciones se le medirá el valor de conductividad tres veces consecutivas, evitando así la contaminación generada por mediciones sucesivas al introducir el electrodo en soluciones de diferente concentración. Una vez obtenidos los tres valores, se determinó el valor promedio y la desviación estándar, como se muestra en las diferentes tablas presentadas en los apéndices, las cuales contienen los datos experimentales recopilados para la realización de este Trabajo Especial de Grado.

III.2 PLAN DE TRABAJO

A fin de alcanzar los distintos objetivos específicos y dar así respuesta al problema planteado en esta investigación, se realizó la siguiente estrategia de acción:

III.2.1 Determinación del efecto de la adición de un electrolito en la CAC

En principio, se eligió la temperatura de experimentación (25°C) y el electrolito a utilizar (KCl). Posteriormente, se preparó la solución de KCl de concentración 1mM, según el procedimiento explicado en la sección anterior para las soluciones electrolíticas, y en cantidad suficiente de forma que cada líquido iónico se estudie bajo la misma solución electrolítica. Luego, se procedió a preparar las diferentes soluciones de líquido iónico-solución electrolítica según el procedimiento explicado anteriormente.

Tomando en cuenta que los líquidos iónicos utilizados ya tienen reportada una CAC en agua, se partió de dichos valores para escoger el rango de concentraciones para cada sistema preparado. Los rangos seleccionados se presentan a continuación: 0 y 250mM para sistemas en presencia de [OMIM][Cl], entre 0 y 20mM para las soluciones con [DDMIM][Cl], entre 0 y 5mM cuando el líquido iónico a analizar es [HDMIM][Cl] y entre 0 y 4mM para sistemas [ODMIM][Cl] - solución electrolítica, preparando por sistema a analizar una cantidad de entre 25 y 30 soluciones respectivamente entre los rangos antes especificados.

Para la determinación de la CAC mediante el método conductimétrico, una vez preparadas las soluciones y calibrado el equipo, se procedió a realizar las mediciones de la conductividad de cada una de las soluciones a la temperatura de operación establecida. El aporte de la conductividad del líquido iónico en el sistema, se cuantificó mediante la diferencia entre la solución a una concentración determinada de líquido iónico y la solución electrolítica cuya concentración de líquido iónico es cero. Una vez obtenidos todos los valores de conductividad en función de la

concentración, se empleó uno de los métodos conductimétricos para la determinación de la CAC del LI en estudio, previamente validado por Ferreira y Sojo (2008).

A partir de las mediciones de conductividad, se graficó la misma en función de la concentración molar de líquido iónico, obteniendo una gráfica similar a la mostrada en la figura N° 11, donde se ajustaron los datos de la región premicelar y postmicelar a una recta cuyo punto de intersección indica el inicio de la formación de agregados (Miskolczy et al, 2004).

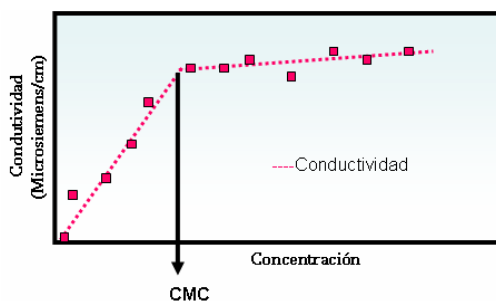


Figura N° 11. Método gráfico para la determinación de la CMC

Los ajustes, aunque son a líneas rectas, fueron obligados a obedecer tendencias de funciones arbitrarias dependiendo de las dos regiones posibles (premicelar y postmicelar). La tendencia premicelar fue obligada a seguir un comportamiento del tipo $y(x)=a*x$ mientras que la tendencia de la región postmicelar fue ajustada a una función del tipo $y(x)=a*x+b$. Los ajustes realizados obedecieron al criterio de *minimizar el error máximo* y fueron desarrollados a partir de las siguientes ecuaciones (Bevington y Robinson, 2003):

$$R^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{\sigma_i} (y_i - y(x_i)) \right]^2 \quad \text{Ec (7)}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\sigma_i^2} = a \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2} + b \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \quad \text{Ec (8)}$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} = a \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} + b \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\sigma_i^2} \quad \text{Ec (9)}$$

$$\sigma_z^2 = \sum_{i=1}^n \left[\sigma_i^2 \left(\frac{\partial z}{\partial y_i} \right)^2 \right] \quad \text{Ec (10)}$$

Donde:

R^2 : Parámetro de bondad del ajuste [adim].

x_i : Concentración molar de la muestra “i” de la solución [mM].

y_i : Conductividad media de la solución “i” a la concentración x_i [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

σ_i : Desviación Standard de y_i [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

$y(x_i)$: función a la que se desea ajustar la serie de puntos ($y=a*x$; $y=a*x+b$) [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

a : Parámetro de la pendiente de la recta de ajuste [$\mu\text{S}/(\text{cm}*\text{mM})$].

b : Parámetro de punto de corte con el eje y de la recta de ajuste [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

z : Parámetro a o b de la recta de ajuste [$\mu\text{S}/(\text{cm}*\text{mM})$] o [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

σ_z : Desviación Standard del parámetro z [$\mu\text{S}/\text{cm}*\text{mM}$] o [$\mu\text{S}/\text{cm}$].

Seleccionando si el ajuste es de la región premicelar o postmicelar, se introduce dicha función en la ecuación 7. Se derivó parcialmente la ecuación anterior respecto a cada parámetro del ajuste y se igualó a cero. Este procedimiento genera las ecuaciones 8 y 9 respectivamente, ambas forman un sistema de ecuaciones que permitieron encontrar los parámetros a y b de la función a la que se decidió ajustar la serie de puntos.

Por último, la ecuación 10 permite obtener la desviación de los parámetros resultantes del sistema de ecuaciones. Las desviaciones encontradas permiten tener un punto por debajo y otro por encima del punto intersección de las rectas encontradas, dichos puntos corresponden a puntos de CAC mínimo y máximo respectivamente. Una descripción gráfica del procedimiento se puede apreciar mejor en la figura 12.

Los valores máximos y mínimos de CAC permitieron, por diferencias respecto al punto intermedio, encontrar un valor de CAC acompañado por una desviación asociada. Una vez obtenidos los valores de CAC las pruebas conductimétricas realizadas, se procedió a comparar los valores con los equivalentes sin electrolito, que fueron reportados por Ferreira y Sojo (2008). Finalmente, la estrategia explicada se

aplicó de igual manera para el resto de sistemas líquidos iónico – solución electrolítica utilizados.

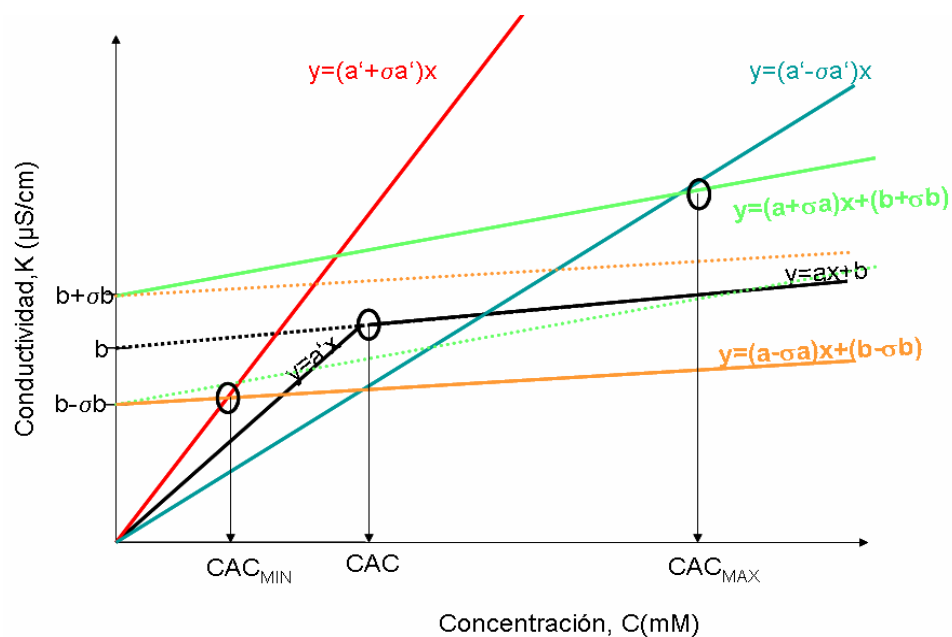


Figura N° 12 Determinación de la CAC máxima y mínima.

III.2.2 Efecto de la Estructura del Electrolito

Esta sección abarca las pruebas experimentales realizadas a 25°C para el resto de las sales en estudio ($MgCl_2$ y $FeCl_3$) a una concentración de electrolito de 1 mM. A partir de las gráficas de conductividad en función de la concentración molar para los líquidos iónicos $[OMIM][Cl]$, $[DDMIM][Cl]$ y $[ODMIM][Cl]$, se obtuvieron los diferentes valores de CAC, de acuerdo a la estrategia explicada en el punto anterior.

Posteriormente, los valores de CAC para sistema líquido iónico – solución electrolítica ($MgCl_2$ y KCl), se compararon respecto a su coeficiente B de viscosidad, evaluando el efecto de la estructura del electrolito según su grado de caotropicidad ó cosmotropicidad para los sistemas con $[DDMIM][Cl]$ y $[ODMIM][Cl]$. También se compararon los comportamientos para las dos sales antes mencionadas junto con $FeCl_3$ para los sistemas con $[OMIM][Cl]$. De este modo, pudieron realizarse las

conclusiones correspondientes al efecto que tiene las diferencias estructurales de los electrolitos sobre el valor de CAC reportado.

III.2.3 Efecto de la Concentración del Electrolito

Una vez determinado el efecto de la adición de electrolitos y el efecto de la estructura del mismo sobre el proceso de agregación, se seleccionó el sistema de [DDMIM][Cl] – solución electrolítica, debido a que fue uno de los líquidos iónicos que se agregó tanto por sus características propias como en la presencia de sales. Por lo tanto, el [DDMIM][Cl] se utilizó para determinar el efecto de la concentración del electrolito en dicho proceso.

A diferentes concentraciones de los cloruros de magnesio ($MgCl_2$) y potasio (KCl) (10mM, 1mM y 0,1mM), se realizaron las mediciones de conductividad a una temperatura de 25°C, de manera tal, que se pueden graficar dichos datos de conductividad en función de la concentración de electrolito. Para ambos métodos se obtuvieron los valores de CAC de acuerdo a los métodos ya descritos.

La determinación de este efecto se realizó de forma similar al punto anterior, con la diferencia de que se estableció una analogía respecto a su comportamiento, comparándolo con las distintas tendencias reportadas en el marco teórico para la serie de valores de CAC en función de la concentración de los electrolitos empleado.

III.2.4 Efecto de la temperatura sobre la CAC

Una vez analizado los resultados correspondientes a los objetivos previos se seleccionó el sistema de [HDMIM][Cl] – KCl 1mM para evaluar el efecto de la temperatura. Siguiendo los procedimientos descritos y la estrategia definida en el punto anterior, se repitieron las mediciones para un rango de temperaturas entre 25 y

45°C, con un intervalo de 5°C entre una medición y la siguiente, manteniendo el valor en un rango de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ de la temperatura deseada.

La determinación de la dependencia de la CAC con la temperatura se hizo a partir del cálculo de parámetros termodinámicos como energía libre de Gibbs, entalpía y entropía. Adicionalmente se determinó la dependencia del grado de enlace del contra-ión (β) de la temperatura del sistema con respecto a la agregación y los dichos valores fueron comparados con los reportados por Ferreira y Sojo (2008).

Para ello, una vez identificadas las dos zonas (previa y posterior a la agregación), se determinó la pendiente de cada una de estas regiones a través de ajustes a la mejor recta por el procedimiento explicado anteriormente y se calculó el grado de ionización (α) de los agregados, como el cociente entre las pendientes premicelar y postmicelar respectivamente. Luego, se calculó el grado de enlace del contra-ión (β) como: $\beta=1-\alpha$, y con este valor, se pudo calcular los parámetros termodinámicos ΔH , ΔG y ΔS , a través de las ecuaciones 1,2 y 3.

Cada valor de CAC, ΔH , ΔG y ΔS se graficó en función de la temperatura y se estimó el tipo de relación entre estos valores (lineal, exponencial, polinomial, logarítmica etc). Finalmente, comparando estos valores con los reportados por Ferreira y Sojo (2008), se pudo concluir cómo afecta la temperatura al proceso de agregación en presencia de electrolitos.

CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El método conductimétrico ha sido ampliamente utilizado en la determinación de la Concentración de Agregación Crítica (CAC) para distintos líquidos iónicos, entre ellos los correspondientes a la familia 1-alkil-3-metilimidazolio, tal como se aprecia en estudios recientes (Inoue et al, 2007; Jungnickel et al, 2008).

Recientemente, Ferreira y Sojo (2008) validaron dicha técnica en la Escuela de Ingeniería Química (UCV) demostrando que los cloruros de 3-octil-1-metilimidazolio [OMIM][Cl], 1-decil-3-metilimidazolio [DMIM][Cl], 1-dodecil-3-metilimidazolio [DDMIM][Cl], 1-hexadecil-3-metilimidazolio [HDMIM][Cl] y 1-octadecil-3-metilimidazolio [ODMIM][Cl] forman agregados en solución acuosa, con valores bastante similares a los reportados por Jungnickel y colaboradores (2008).

En el presente capítulo se desarrolla el análisis correspondiente al efecto de la adición de un electrolito a una solución acuosa de los líquidos iónicos anteriormente mencionados, efecto determinado a partir de mediciones conductimétricas. Seguidamente se presenta la evaluación correspondiente al efecto de la estructura del electrolito así como la relacionada con el efecto de la concentración del mismo. Por último, se analizó el efecto de la temperatura sobre la formación de agregados en presencia de electrolitos.

IV.1. EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN ELECTROLITO SOBRE LA CAC

En la figura N° 13 se presentan los resultados obtenidos luego de haber realizado las mediciones conductimétricas pertinentes a 25°C, para una serie de soluciones acuosas de [DDMIM][Cl] en presencia de KCl a una concentración 1mM. Además, se

presentan los resultados obtenidos por Ferreira y Sojo (2008) para el mismo líquido iónico en agua ultra pura.

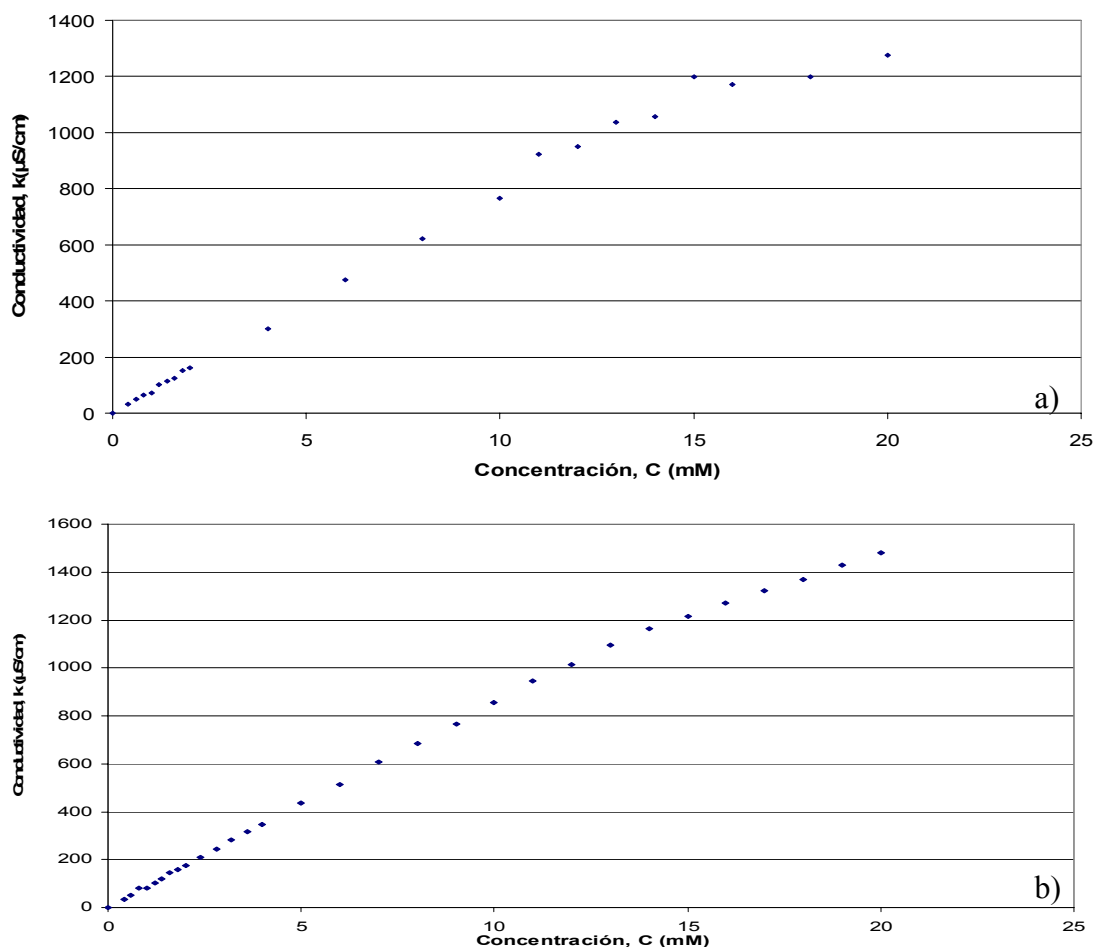


Figura N° 13. Análisis conductimétrico de soluciones de [DDMIM][Cl] cuando el solvente es a) agua (Ferreira y Sojo, 2008), b) una solución de KCl 1mM.

En la figura anterior se evidencia que el [DDMIM][Cl] presenta un cambio de tendencia en el rango de concentraciones evaluado (0 a 20mM), formando agregados no sólo en presencia de agua, sino también cuando el solvente es una solución electrolítica de KCl 1mM. De esta manera, es lógico pensar que dicha solución electrolítica no inhibe la formación de agregados para este líquido iónico.

La tendencia presentada por los datos experimentales de la figura N° 13 permite, luego de identificada la discontinuidad, aplicar el método conductimétrico por medio de ajustes lineales en las región premicelar y postmicelar para determinar la CAC. Dichos resultados se muestran en la figura N° 14

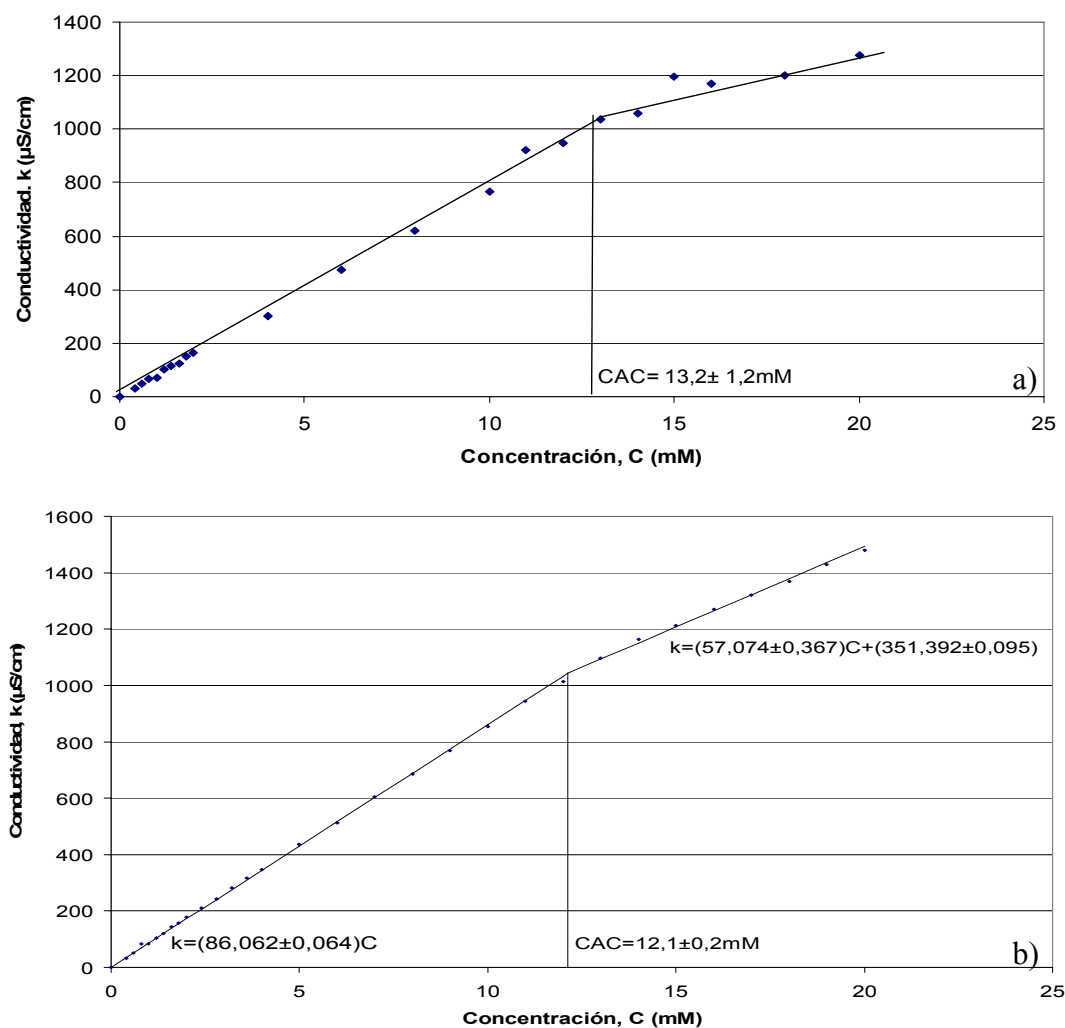


Figura N° 14 Determinación de la CAC para el [DDMIM][Cl] cuando el solvente es a) agua (Ferreira y Sojo, 2008), b) una solución de KCl 1mM.

El punto intersección de las dos rectas en ambas figuras corresponde, según el método aplicado, al valor de la CAC del líquido iónico para los distintos solventes

con los que fueron preparadas las soluciones empleadas. El método de mínimos cuadrados utilizado, no sólo permite encontrar las rectas que mejor se ajusten a la serie de puntos conforme su coeficiente de ajuste global R^2 se acerque a la unidad, sino que también permite obtener la incertidumbre asociada a los coeficientes de los ajustes. Esto se traduce a su vez en un rango de concentraciones donde es posible encontrar la CAC. En el caso del [DDMIM][Cl] los valores de la Concentración Crítica de Agregación corresponden a $13,2 \pm 1,2$ mM cuando el solvente es agua y $12.1 \pm 0,2$ mM cuando el solvente es una solución de KCl 1 mM.

El procedimiento anterior no sólo fue aplicado al [DDMIM][Cl], sino también al [OMIM][Cl], [HDMIM][Cl] y [ODMIM][Cl]. En la tabla N° 5 se muestran los resultados obtenidos para las CAC's de estos líquidos iónicos en presencia de KCl a una concentración 1mM.

Tabla N° 5 : Efecto de la adición de KCl 1 mM sobre CAC de los líquidos iónicos empleados.

Líquido Iónico	Concentración de agregación crítica CAC (mM)	
	Solución de KCl 1mM	Agua ultrapura
[OMIM][Cl]	$98,6 \pm 0,1$	179 ± 24
[DDMIM][Cl]	$12,1 \pm 0,8$	$13,2 \pm 1,2$
[HDMIM][Cl]	$0,36 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,4$
[ODMIM][Cl]	$0,37 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,15$

Basándose en los resultados obtenidos, se puede afirmar que hay una variación de la CAC para los sistemas de líquido iónico – solución electrolítica respecto a los sistemas de líquido iónico – agua ultrapura, con excepción del [ODMIM][Cl]. Para este líquido iónico no se observa variación alguna entre ambos valores de CAC, a pesar de ser el compuesto más hidrofóbico evaluado. Sin embargo, se puede observar que el rango posible para la CAC en ausencia de electrolito es mucho mayor que en presencia del mismo, lo cual permitiría afirmar cierto efecto sobre la CAC que no se aprecia tan fácilmente dadas las concentraciones tan bajas con las cuales se trabaja para este líquido iónico en particular. A pesar que para el [DDMIM][Cl] la CAC

reportada con solución electrolítica sea un poco mas baja que para el sistema con agua no se puede concluir que haya una disminución de la CAC apreciable, debido a que ambos rangos de dichos valores se solapan.

Finalmente, en el caso del [OMIM][Cl] y del [HDMIM][Cl] se evidencia una disminución considerable de la CAC con respecto a los valores referenciales en agua ultrapura. Este se debe a la presencia del electrolito en el sistema, el cual facilita la formación de agregados. Este fenómeno es atribuido al hecho que las concentraciones de contra-ión aumentan en la superficie de los agregados lo cual disminuye la repulsión entre las partes hidrofílicas formadas (Salager, 1993).

Este último comportamiento ha sido reportado para sistemas de líquidos iónicos similares por Blesic y colaboradores (2007), en cuyo caso particular se varió no sólo el tipo de electrolito sino también la concentración del mismo. Dada la importancia de estos dos factores cuando se estudia el efecto de la modificación del ambiente físico-químico de la solución al adicionar un electrolito, se procedió a estudiar ambos efectos y los resultados obtenidos se desarrollan en las próximas dos secciones de este capítulo.

IV.2. EFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL ELECTROLITO EMPLEADO

En el marco teórico se mencionó que una forma de clasificar los electrolitos de acuerdo a su estructura puede ser según su caotropicidad y cosmotropicidad, la cual puede cuantificarse por el coeficiente B de viscosidad (Tabla N° 1). Los resultados presentados hasta el momento corresponden a la adición de KCl, caracterizado como una sal del tipo caotrópico que no favorece la formación de estructuras más estables (Chaplin, s.f.).

De esta manera, para evaluar el efecto de la estructura del electrolito se realizó la experiencia del barrido de concentraciones entre 0 y 20mM para el [DDMIM][Cl] de forma análoga a la reportada con el KCl, pero empleando esta vez una sal

cosmotrópica, concretamente el MgCl_2 a una concentración de 1mM. Los resultados de esta experiencia se presentan en la figura N° 15 comparados con la tendencia obtenida de las pruebas experimentales donde se utilizó como solución electrolítica el KCl.

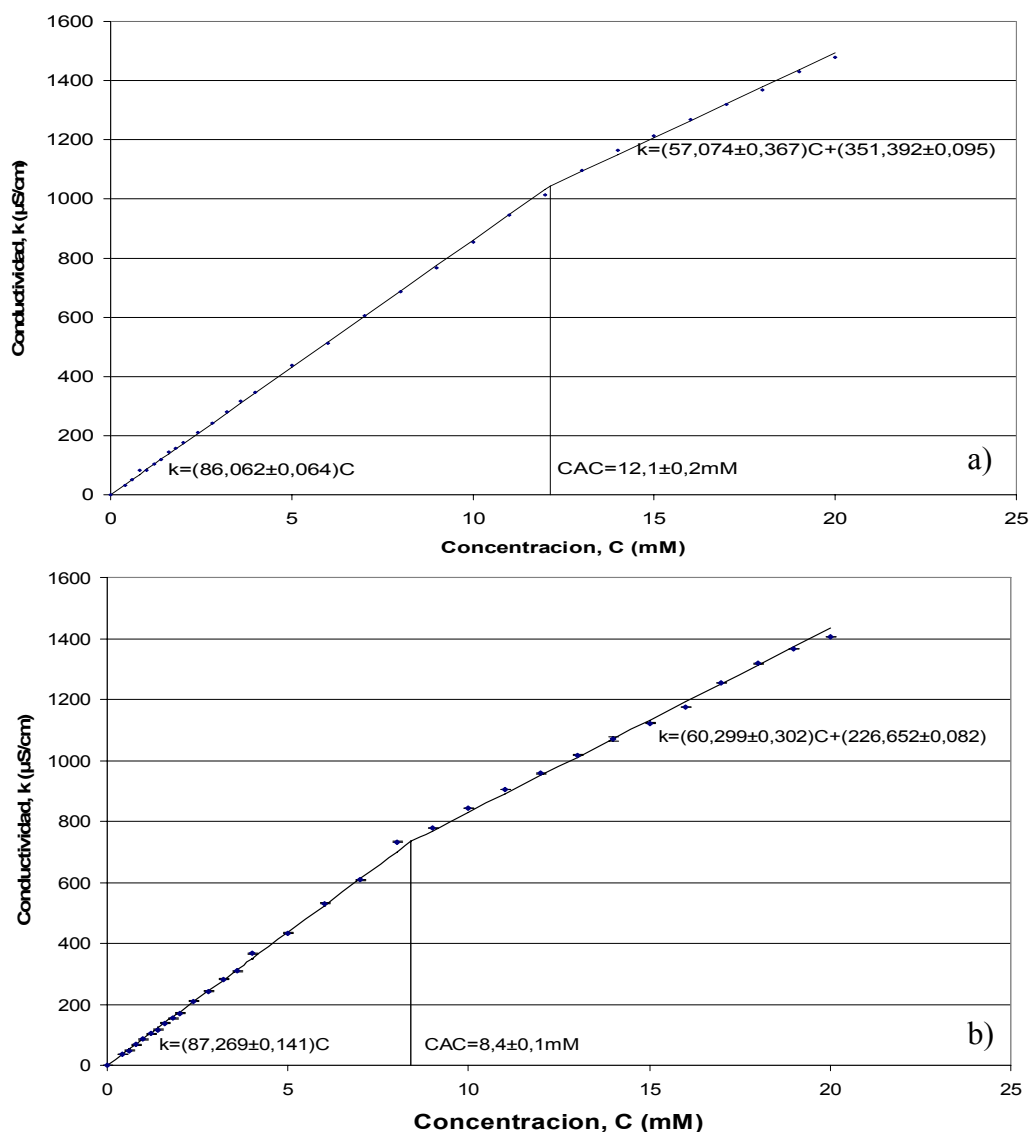


Figura N° 15. Efecto de la adición de una sal sobre la agregación del $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$ cuando el solvente es una solución acuosa 1 mM de a) KCl y b) MgCl_2

Los iones cosmótopos son solvatados con mucha más facilidad por el agua que los iones caótopos. Esta habilidad de las sales cosmotrópicas, de formar enlaces

intermoleculares del tipo puentes de hidrogeno de manera más sencilla, representa una modificación en el ambiente físico-químico de la solución. De esta forma el electrolito no sólo ocupa un espacio físico en el sistema, sino que también empieza a competir por el agua libre con el líquido iónico. Si dicha habilidad de la sal para ionizarse es superior a la del líquido iónico, disminuye la solubilidad de este último, impidiéndole que se solvate con el agua libre del sistema. De esta manera, el líquido iónico se asocia con otras moléculas de su misma especie favoreciendo la formación de agregados de este tipo de electrolito a menores concentraciones (Kalra et al, 2001). Dicho efecto puede evidenciarse en la figura N° 15 donde la solución en la que se utilizó MgCl_2 a 1mM presenta una CAC de $8,4 \pm 0,1$ mM, valor más bajo que su similar del tipo caótropro (KCl) cuya CAC fue de $12,1 \pm 0,8$ mM.

La comparación del efecto del electrolito cosmótropro (MgCl_2) respecto al correspondiente electrolito caótropro (KCl), también fue realizado para el $[\text{ODMIM}][\text{Cl}]$. En el rango de concentraciones a las cuales se les realizaron las pruebas conductimétricas (entre 0 y 4mM) no se evidenciaron cambios de tendencia, por el contrario, la solución era muy inestable a temperatura ambiente y conforme envejecía se evidenciaba visualmente un efecto de “salting-out” formando una especie de película orgánica en la interfase solución-aire que se fortaleció con el tiempo. Este comportamiento se debe al tamaño de su cadena alquílica, haciéndolo un soluto altamente hidrófobo. Este tipo de solutos tiende a excluir de su vecindad a los electrolitos cosmotrópicos produciendo el efecto de “salting-out” argumentado por Kalra y colaboradores (2001) como un incremento en el potencial químico tanto del soluto hidrófobo como del electrolito.

Sin embargo, los efectos descritos anteriormente son válidos siempre y cuando la sal agregada al sistema no sea reactiva con líquido iónico al que se combine, independientemente de la naturaleza del electrolito. Tal situación fue reportada por Fernández y colaboradores (2008) para el $[\text{OMIM}][\text{Cl}]$ utilizando FeCl_3 a 1mM y sus resultados fueron comparados con la experiencias realizadas con MgCl_2 y KCl en este Trabajo Especial de Grado. Dichos resultados se muestran en la figura N° 16.

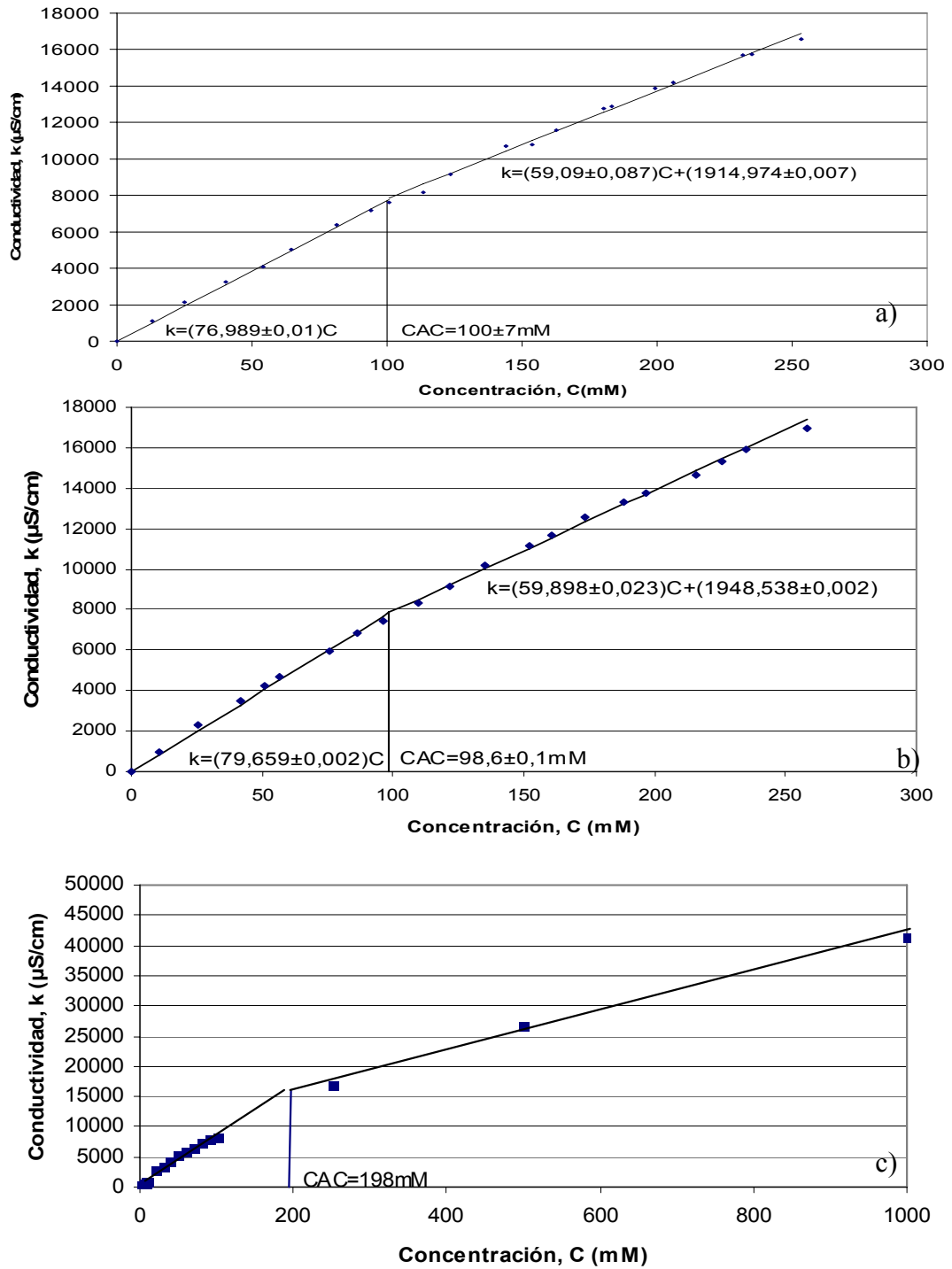
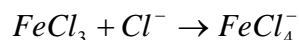


Figura N° 16. Efecto de la adición de una sal sobre la agregación del [OMIM][Cl] cuando el solvente es una solución acuosa 1 mM de a) MgCl_2 b) KCl y c) FeCl_3 .

Tal como se evidencia en la figura N° 16c) el sistema que contenía $FeCl_3$ reportó una CAC superior a las determinadas para los sistemas con $MgCl_2$ y KCl a pesar de que el cloruro férrico sea un tipo de sal cosmótrona según su valor de coeficiente B. Esto, según explica el autor, se debe a que el anión cloruro del líquido iónico reacciona de la siguiente forma:



formando una mezcla de dos líquidos iónicos: el cloruro de 3-octil-1metil-imidazolío y el tetracloruro de hierro (III) de 3-octil-1metil imidazolío. La presencia del ión cloruro en todos los líquidos iónicos bajo estudio en este Trabajo Especial de Grado, sugiere que al formar sistemas con el cloruro férrico, la CAC obtenida sea producto de una mezcla de líquidos iónicos y no del comportamiento del líquido iónico específico a evaluar. De esta manera, dada la formación del complejo de tetracloruro de hierro (III) se ha decidió no utilizar dicho electrolito para las pruebas experimentales.

Por otra parte, las figuras 16a) y 16b) muestran una reducción sustancial de la CAC respecto al valor reportado por Ferreira y Sojo (2008) al que se hizo referencia en la tabla 6. Dicha reducción en la CAC se debe a la presencia del electrolito (KCl o $MgCl_2$), como se ha evidenciado en las pruebas con $[DDMIM][Cl]$. En el caso particular del $[OMIM][Cl]$, a pesar que la sal caotrópica arroja un valor absoluto menor que el que se reporta por la sal cosmótrona, los rangos de ambos resultados se solapan por lo que en este caso particular no se puede argumentar que un tipo de electrolito tenga mas influencia que otro a esta concentración sobre este líquido iónico, concluyéndose solamente que ambos tiene un efecto de reducción sobre la CAC.

De esta manera, queda demostrado que la estructura del electrolito tiene un efecto sobre la agregación de los líquidos iónicos en solución acuosa, sin embargo, para poder establecer conclusiones más contundentes harán falta desarrollar nuevos estudios.

IV.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO

Para lograr el objetivo correspondiente a esta sección se emplearon ambas sales (MgCl_2 y KCl) en combinación con el $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$, pero evaluando su efecto cuando la concentración de las mismas es 0,1mM, 1mM y 10mM respectivamente. Los resultados obtenidos se reportan en la figura N° 17 para el caso del MgCl_2 y en la figura N° 18 cuando la sal utilizada es el KCl .

Ambas figuras coinciden al mostrar que la CAC varía al variar la concentración de la sal sobre el sistema líquido iónico – solución electrolítica. Para el caso particular de la sal cosmotrópica (MgCl_2), la figura N° 17a) muestra que cuando la concentración del electrolito es la más baja reportada en este estudio (0,1mM) la intersección de las rectas generadas en las secciones premicelar y postmicelar arroja un valor de CAC de $13,6 \pm 0,6$ mM. Este valor es muy cercano al reportado para el sistema de líquido iónico – agua ultrapura, lo cual indica que el efecto de este electrolito a esta concentración sobre la CAC no es importante. Cuando la concentración aumenta a 1mM la figura N° 17b) permite observar una disminución de la CAC con respecto al sistema de menor concentración de sal, lo que indica que al aumentar la concentración del electrolito la CAC tiende a disminuir.

Sin embargo, este comportamiento no se repite respecto al anterior cuando la concentración del electrolito es de 10mM tal como se aprecia en la figura N° 17c), ya que se observa un nuevo incremento en la CAC de $8,4 \pm 0,1$ mM cuando la concentración de electrolito es de 1mM a $9,3 \pm 0,2$ mM cuando la concentración de electrolito es 10mM. A pesar de esta discrepancia en la reducción de la CAC conforme aumenta la concentración del electrolito para las figuras N° 17b) y 17c), ambas concentraciones de electrolito reportan una CAC menor que en el sistema de líquido iónico – agua reportado por Ferreira y Sojo (2008).

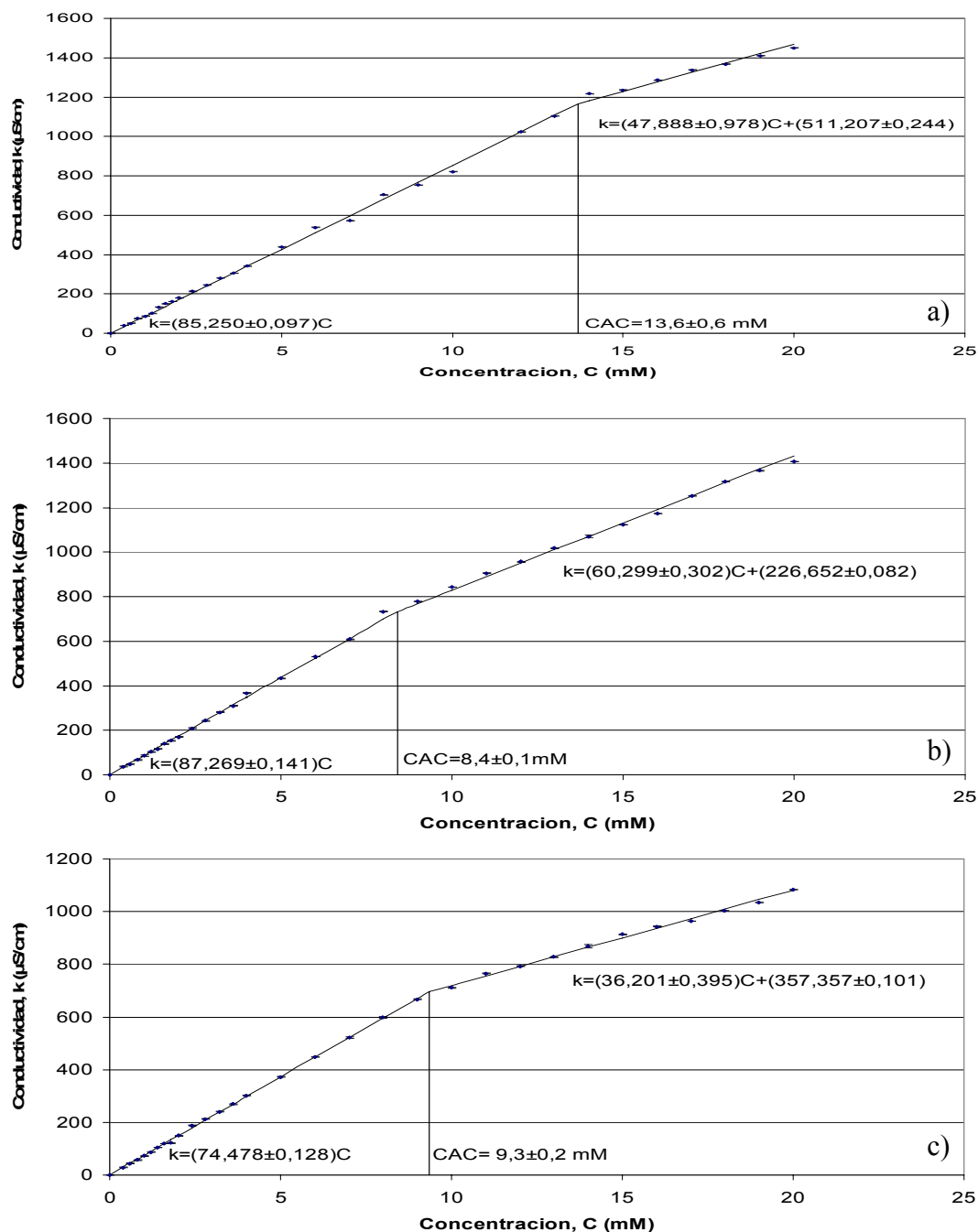


Figura N° 17- Efecto de la adición de una MgCl_2 sobre la agregación del $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$ cuando la solución electrolítica posee una concentración de a) 0.1mM b) 1mM c) 10mM.

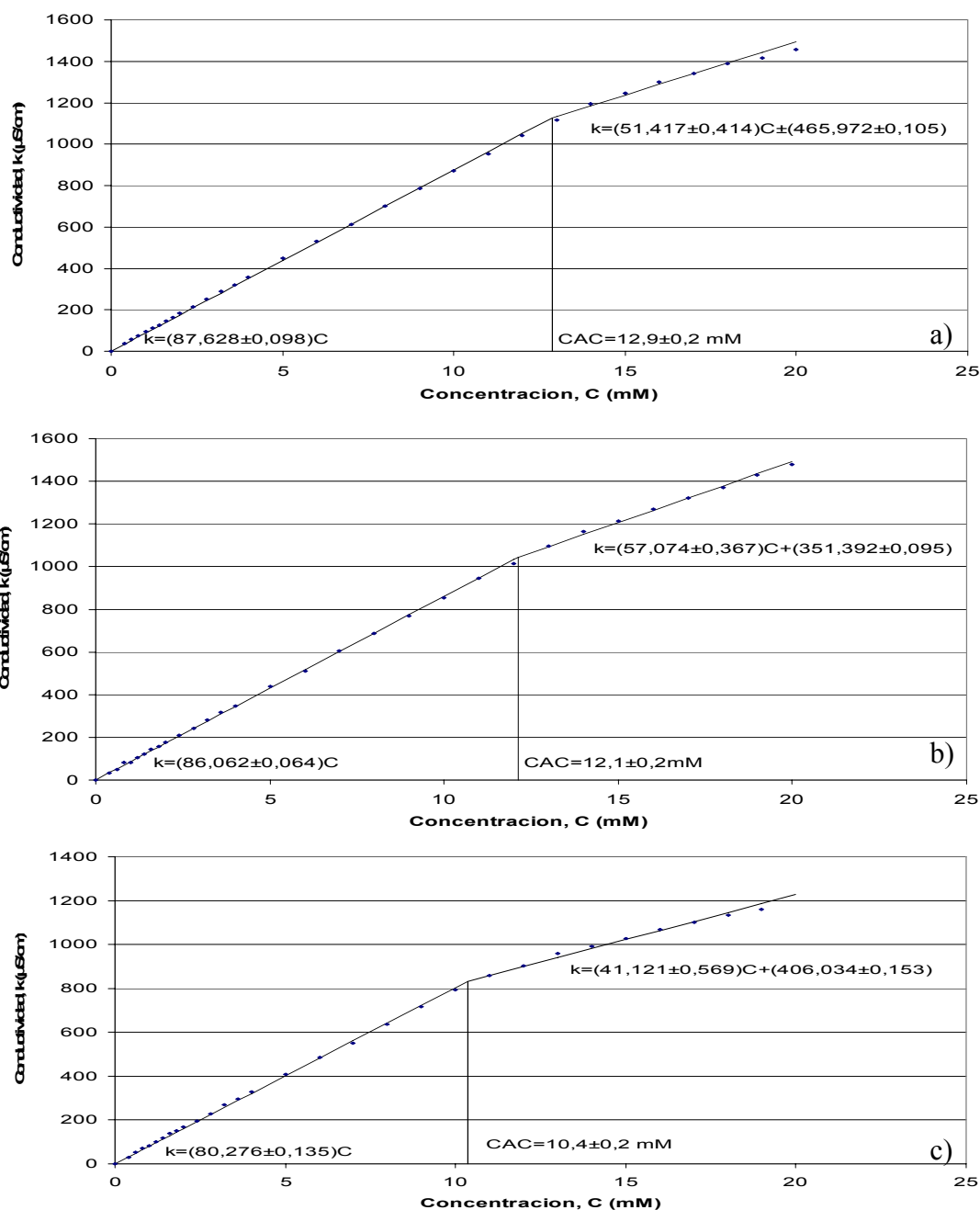


Figura N° 18. Efecto de la adición de una KCl sobre la agregación del [DDMIM][Cl] cuando la solución electrolítica posee una concentración de a) 0.1mM b) 1mM c) 10mM.

Por otra parte, en la figura N° 18 se presentan los resultados experimentales obtenidos al variar la concentración del KCl. En las figuras N° 18a), 18b) y 18c) se muestra que conforme se incrementa la concentración de la sal en el sistema de líquido iónico -

solución electrolítica la CAC del [DDMIM][Cl] disminuye. Sin embargo, su efecto no es tan notable como en el caso del $MgCl_2$. Esto se debe a que el KCl es una sal caótrona por lo que no fomenta la creación de estructuras en el agua, por el contrario fomenta un desorden en el sistema lo que hace que su efecto sobre la CAC no sea tan pronunciado como el de un ión cosmótrono (Kalra et al, 2001).

Mukerjee y Chan (2002), así como Salager (1993), reportan que para los surfactantes la variación de la CAC en función de la concentración del electrolito es lineal cuando se grafica en escala logarítmica para ambos ejes. Los datos obtenidos en este estudio para el caso del [DDMIM][Cl] de acuerdo a la convención indicada por estos autores se reporta en la figura 19.

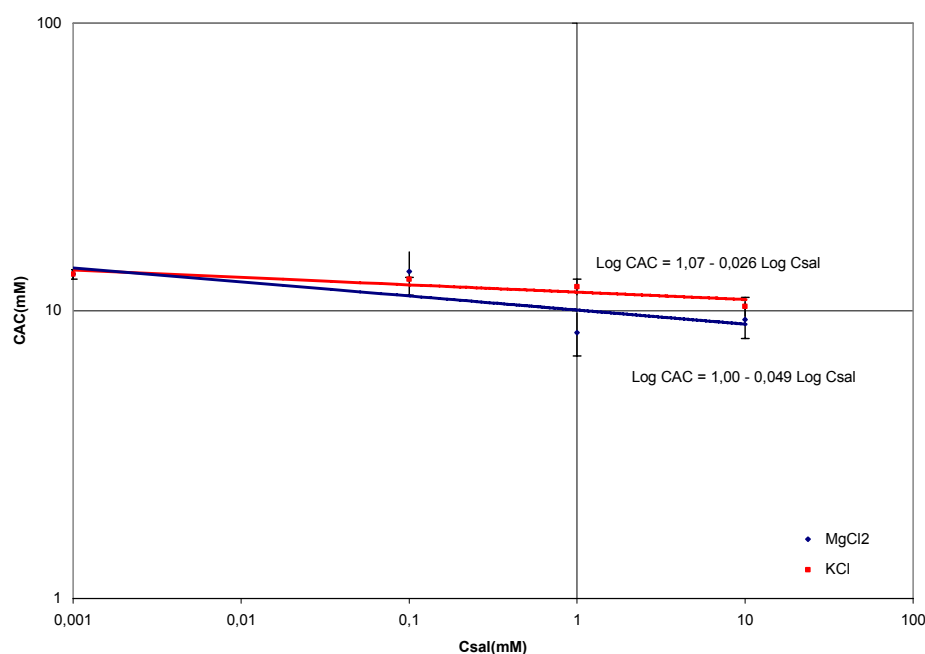


Figura N° 19 Variación de la CAC en función de la concentración de solución electrolítica.

La figura anterior demuestra que para ambos electrolitos el comportamiento obtenido es lineal, y que su efecto sobre la CAC pueden ser ajustado al modelo matemático representado por la ecuación 4. En este caso, los coeficientes obtenidos son: $A_1=1,07$

y $B_1=0,025$ para la sal de tipo caotrópico y $A_1=1,0$ y $B_1=0,049$ para la sal de tipo cosmotrópico respectivamente.

La figura 19 indica además que el aumento de la concentración del $MgCl_2$ tiene un efecto más contundente del generado por un aumento en la concentración de KCl , lo cual puede ser nuevamente atribuido a la naturaleza del electrolito en estudio (caotrópico o cosmotrópico), junto con su facilidad de ser solvatado en agua y de reducir la solubilidad del líquido iónico; como lo han argumentado diversos autores tanto para surfactantes como para líquidos iónicos (Salager, 1993; Kalra et al, 2001; Blesic et al, 2007). En sus respectivas publicaciones, atribuyen este fenómeno a un aumento en la concentración del contra-ión, lo cual disminuye la repulsión entre los cationes de los líquidos iónicos, por lo que la oposición a la formación de agregados se reduce traduciéndose en una CAC mucho más baja.

IV.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACIÓN DE AGREGADOS EN PRESENCIA DE ELECTROLITOS

A fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre la formación de agregados en presencia de electrolitos se ha seleccionado el sistema líquido iónico - solución electrolítica correspondiente al $[HDMIM][Cl] - KCl$ con una concentración 1mM. En la figura N° 20 se presenta el comportamiento de la conductividad específica en función de concentración de líquido iónico en un rango de temperaturas entre 25 y 45°C.

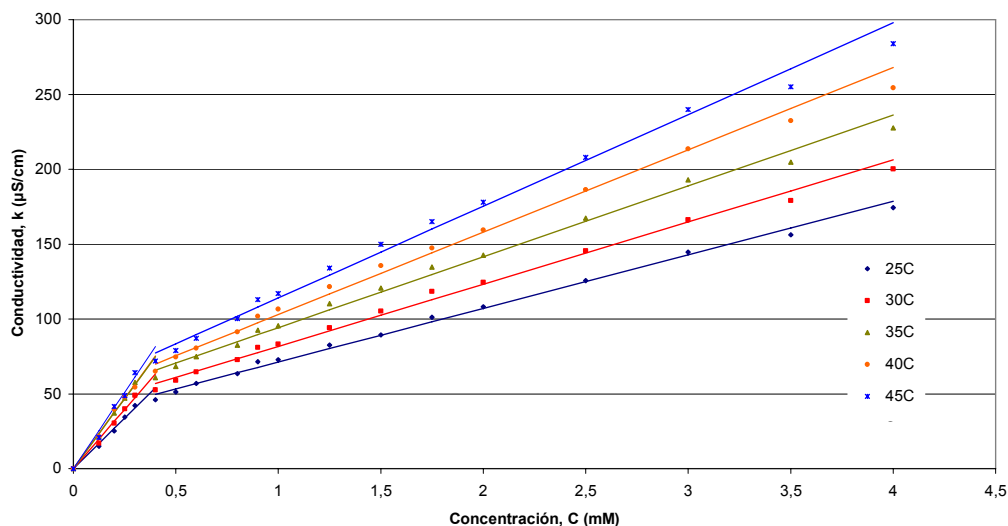


Figura N° 20. Efecto de la temperatura sobre el proceso de agregación del [HDMIM][Cl].

A través de los ajustes presentados en la figura N° 20, se obtuvo para cada temperatura la Concentración Crítica de Agregación correspondiente. Todos los valores se graficaron con sus respectivas desviaciones en función de la temperatura y se ajustaron a un polinomio de segundo grado, como lo sugieren Andriamanti y colaboradores (2004) en su estudio.

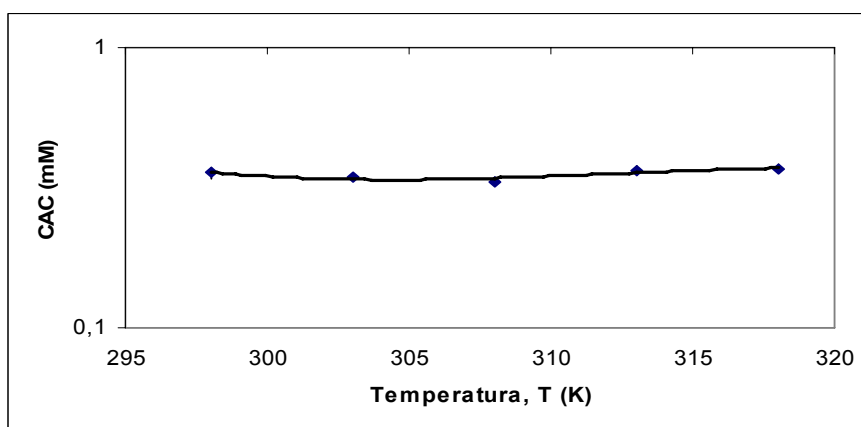


Figura N° 21. Efecto de la temperatura sobre la CAC del sistema [HDMIM][Cl] – solución electrolítica de KCl 1 mM.

La tendencia representada en la figura 21 concuerda con la que ha sido reportada por Ferreira y Sojo (2008) recientemente para el sistema [HDMIM][Cl] – agua ultrapura cuyo resultado, al igual que el del sistema en estudio, pudo representarse según el ajuste de 2^{do} orden sugerido. Este comportamiento se debe a la competencia de dos fenómenos que ocurren en el sistema. El primero, que predomina en las temperaturas más bajas del estudio, favoreciendo la agregación conforme aumenta la temperatura debido a la reducción de la hidratación del grupo hidrofílico. Luego conforme aumenta la temperatura, la agregación se desfavorece debido a la desorganización de las moléculas de agua cercanas al grupo no polar generada por el aumento de la temperatura (Inoue et al, 2007).

Otras herramientas que permiten analizar el efecto de la temperatura sobre el proceso de agregación son el grado de enlace del contra-ión (β) y las distintas propiedades termodinámicas asociadas a este fenómeno. En la tabla 7 se comparan los valores del grado de enlace del contra-ión obtenidos para el [HDMIM][Cl] en solución electrolítica de KCl 1 mM, con los obtenidos por Ferreira y Sojo (2008) para el sistema líquido iónico – agua ultrapura.

Tabla N° 6: Efecto de la adición de un electrolito sobre el grado de ionización (α) y el grado de enlace de contra-ión (β) a diferentes temperaturas.

Temperatura, T (K)	Grado de ionización, α (adim.)		Grado de enlace del contra-ión, β (adim.)	
	En agua ultrapura	En solución de KCl 1mM	En agua ultrapura	En solución de KCl 1mM
298	0,37	0,27	0,63	0,73
303	0,41	0,26	0,59	0,74
308	0,37	0,25	0,63	0,75
313	0,40	0,29	0,60	0,71
318	0,41	0,30	0,59	0,70

De la observación de la tabla 6 se desprende que los valores del grado de enlace del contra-ión (β) son mayores para el sistema de líquido iónico - solución electrolítica de los reportados para el sistema líquido iónico-agua. Este incremento de β se debe a la presencia del electrolito en el sistema, lo cual favorece la formación de agregados como se ha demostrado en las secciones anteriores. Así mismo Ferreira y Sojo (2008), a pesar de no haber experimentado con sales, notaron que los líquidos iónicos con mayor longitud de cadena no sólo presentaban una CAC inferior sino también un grado de enlace de contra-ión (β) mayor, por lo que se puede concluir que la adición de un electrolito conlleva a una reducción en la CAC y en consecuencia, genera un aumento en el grado de enlace del contra-ión.

Adicionalmente, los valores del grado de ionización (α) y del grado de enlace del contra-ión (β) se mantienen alrededor de un valor promedio constante tal como ocurre en el sistema de líquido iónico – agua reportado por Ferreira y Sojo (2008) y la tendencia del sistema en presencia de electrolito es muy similar a la reportada por Andriamainty y colaboradores (2004) para surfactantes en presencia de NaCl.

Por último, se presentan los valores obtenidos para las distintas propiedades termodinámicas, a partir del ajuste de los datos presentados en la figura 20, a una ecuación del tipo $\ln(CAC) = A+BT+CT^2$. Al combinar la ecuación anterior con las ecuaciones 1, 2 y 3, se generan los valores para los parámetros termodinámicos de agregación para el [HDMIM][Cl] en presencia de KCl a 1mM, los cuales se reportan en la tabla 8.

La misma indica que el proceso de micelización es endotérmico a las temperaturas más bajas de las estudiadas, y conforme éstas se incrementan, el proceso pasa a ser exotérmico. También se puede observar que el cambio en la energía libre de Gibbs es negativo en todo el rango de temperatura estudiado, lo que indica que el proceso de micelización ocurre de forma espontánea bajo las condiciones establecidas. Por otra parte, la entropía es positiva y disminuye conforme aumenta la temperatura del sistema. Dichas tendencias pueden observarse mejor en la figura N° 22 cuyo

comportamiento concuerda con las reportadas por Andriamainty y colaboradores (2004) para el caso de surfactantes y por Inoue y colaboradores (2007) para el caso de los líquidos iónicos.

Tabla N° 7: Parámetros termodinámicos para la agregación del [HDMIM][Cl] en presencia de KCl 1mM.

Temperatura, T (K)	Concentración de Agregación Crítica, CAC (mM)	Energía libre de Gibbs, ΔG (kJ/mol)	Entalpía, ΔH (kJ/mol)	Entropía, ΔS (kJ/mol.K)	Producto $-T*\Delta S$ (kJ/mol)
298	0,36±0,02	-37,5	10,0	0,16	-47,4
303	0,34±0,01	-38,1	3,9	0,14	-42,1
308	0,33±0,01	-38,5	-2,5	0,12	-36,1
313	0,36±0,01	-40,2	-9,6	0,10	-30,7
318	0,37±0,01	-49,0	-17,1	0,08	-23,9

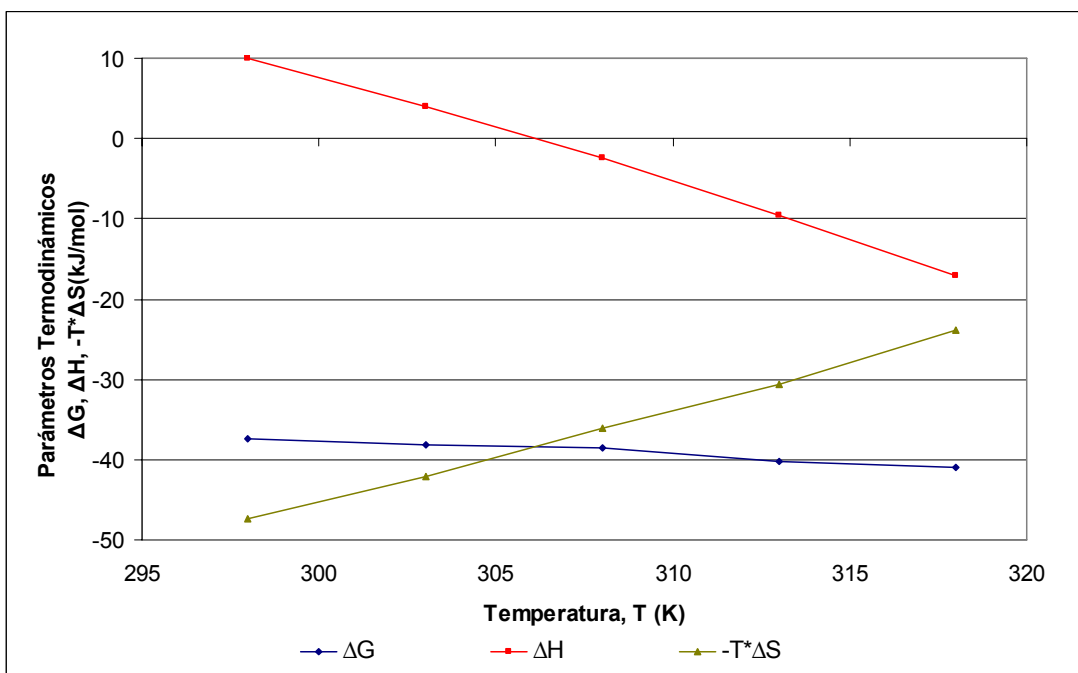


Figura N° 22. Variación de los parámetros termodinámicos del proceso de agregación de [HDMIM][Cl] en una solución electrolítica de KCl 1mM.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

V.1.- CONCLUSIONES

- El método conductimétrico empleado permite la obtención de la Concentración de Agregación Crítica, en sistemas de líquido iónico – solución electrolítica.
- Los resultados obtenidos para los compuestos [OMIM][Cl], [DDMIM][Cl], [HDMIM][Cl] y [ODMIM][Cl], indican la formación de agregados cuando la sal utilizada es el cloruro de potasio (KCl) a 1mM, de forma similar a lo reportado por los sistemas líquido iónico – agua ultrapura.
- Los sistemas de líquido iónico – KCl 1mM para los líquidos [OMIM][Cl] y [HDMIM][Cl] presentaron una reducción considerable de la CAC respecto al sistema líquido iónico – agua ultrapura.
- La CAC determinada para el sistema [ODMIM][Cl] – KCl 1mM no muestra aparentemente variación alguna con respecto a su similar preparado con agua ultrapura, dadas las concentraciones tan bajas con las cuales se trabajó para este líquido iónico en particular.
- Del sistema [DDMIM][Cl] – KCl 1mM se reportó una CAC más baja que para el sistema con agua, aunque los rangos de dichos valores se solapan.
- El efecto de la adición de un electrolito, a sistemas de líquido iónico – solución acuosa, depende tanto del líquido iónico perteneciente al sistema, como de la

naturaleza del electrolito (caotrópica o cosmotrópica) y de la concentración del mismo en el sistema.

- La adición de cloruro de magnesio (MgCl_2) 1mM produjo una disminución de la CAC en el sistema de $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$ – solución electrolítica, frente al KCl 1mM, comportamiento adjudicado a la naturaleza cosmotrópica del MgCl_2 .
- En el sistema $[\text{ODMIM}][\text{Cl}]$ – solución electrolítica, la adición de MgCl_2 1mM produjo una solución inestable a temperatura ambiente, evidenciando entonces un efecto de “salting-out” en este sistema atribuido a la naturaleza cosmotrópica de dicha sal.
- Tanto la sal caotrópica (KCl) como la cosmotrópica (MgCl_2) a 1mM, produjeron una disminución de la CAC para el sistema $[\text{OMIM}][\text{Cl}]$ – solución electrolítica, respecto a su similar preparada con agua ultrapura. Sin embargo, no se puede concluir que a esta concentración el efecto de una sal predomine sobre la otra.
- Los cloruros de magnesio y potasio no son reactivos con los distintos sistemas líquido iónico – solución electrolítica estudiados, a diferencia del sistema $[\text{OMIM}][\text{Cl}]$ – FeCl_3 1mM donde se evidenció la formación de complejos de tetracloruro de hierro (III).
- La variación de la concentración de ambas sales (MgCl_2 y KCl), produjo una variación en la CAC en el sistema $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$ – solución electrolítica, de forma tal, que conforme aumentó la concentración de los electrolitos, disminuyeron las CAC correspondiente.
- Para el sistema de $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$ – solución electrolítica, se evidenció que el electrolito cosmotrópico (MgCl_2) produjo un efecto más pronunciado en la reducción de la CAC al variar la concentración de la sal que el registrado para el sistema en presencia del electrolito caotrópico (KCl) para dicho sistema.

- La variación de la CAC en función de la temperatura para el sistema de [HDMIM][Cl] – KCl 1mM puede ser representada por un polinomio de segundo grado de forma semejante al sistema [HDMIM][Cl] – agua ultrapura.
- El proceso de agregación para el sistema [HDMIM][Cl] – KCl 1mM tiene una energía libre de Gibbs negativa en el rango de temperaturas en estudio, lo que indica que el proceso de agregación es espontáneo para el sistema estudiado.
- Para el sistema [HDMIM][Cl] – KCl 1mM el proceso es endotérmico en las temperaturas más bajas, y se hace exotérmico conforme aumenta la temperatura y la entropía es positiva a las temperaturas más bajas y disminuye conforme la temperatura aumenta.
- El grado de enlace del contra-ión (β) reportado para las distintas temperaturas estudiadas en el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM es mayor que el reportado para el sistema [HDMIM][Cl] – agua ultrapura.

V.2.- RECOMENDACIONES

- Al preparar soluciones de [ODMIM][Cl], se sugiere dejarlas reposar en un baño térmico a una temperatura promedio de 45°C por 3 horas y luego dejarla reposar hasta que llegue a temperatura ambiente. Dicho procedimiento incrementará su solubilidad en el sistema y, de ser posible, se formará el sistema homogéneo de manera más rápida, si es que las cantidades de dicho líquido iónico en el sistema lo permite.
- Realizar un estudio de variación de concentración de solución electrolítica para los cloruros de magnesio ($MgCl_2$) y potasio (KCl) en rangos de concentraciones intermedias a las realizadas en este estudio, por lo menos entre 1mM y 10mM espaciadas por 1mM de diferencia entre las concentraciones de sal, y si es posible

extenderlo hasta 15mM con el fin no solo de obtener un comportamiento más detallado a un rango amplio de concentraciones sino también poder ver si se puede alcanzar un mínimo en la CAC antes de que se genere un efecto de “salting- out” o la formación de un ABS en el sistema e identificar este punto límite.

- Realizar estudios para sistemas de líquido iónico - solución electrolítica para otras sales preferiblemente de tipo cosmotrópico y que no sean reactivas con los líquidos iónicos con los que se preparen los sistemas. De esta forma se podrá tener un resultado más determinante respecto al efecto de la estructura del electrolito y su naturaleza cosmotrópica.
- Realizar estudios para los sistemas de líquido iónico - solución electrolítica de $MgCl_2$ y KCl tomando como punto de partida cualquiera de los líquidos iónicos evaluados en esta investigación y realizar una evaluación de la variación del anión en los sistemas sobre la agregación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIAMAINTY, F. Čížmárik, J. – Holíková, M (2004). Study of local anaesthetics. Part 167: micellization of local anaesthetic heptacainium chloride in aqueous electrolyte solution. *Acta Facultatis Pharmaceuticae Universitatis Comenianae.* 38-44.

BERTHOD, A. y Carda-Broch, S. (2003). Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico. *Área de química analítica Universidad Jaime 1,* pp. 36-43

BEVINGTON, P. y Robinson, K. (2003) *Data Reduction and error analysis for the physical sciences* 3ra edición. Editorial McGrawHill. New York, pp 99-110

BLESIC, M., Marques, M., Plechkova, N., Seddon, K., Rebelo, L. y Lopes, A., (2007). *Self aggregation of ionic liquids; micelle formation in aqueous solution.* *Green Chem.* 9, pp. 481-490

CHAPLIN, M. (s.f). *Kosmotropes and Chaotropes.* Recuperado el 29 de junio de 2007 en: <http://www.lsbu.ac.uk/water/kosmos.html>

FERNANDEZ, J., Waterkamp, D. y Thöming, J. (2008). *Recovery of Liquids from Wastewater: Aggregation Control for Intensified Membrane Filtration.* *Desalination.* 24, pp. 52-56

FERREIRA, J. y Sojo, E. (2008) *Caracterización de Mezclas Acuosas de Líquidos Iónicos de la Familia 1-alkil-3-Metilimidazolio Empleando Conductimetría. Tesis, UCV.*

FLETCHER, K. y Pandey, S. (2004) “*Surfactant Aggregation within Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*” *Langmuir*, 20, pp. 33-36

FORSYTH, S., J. M. Pringle y D. R. MacFarlane (2004). *Ionic Liquids – An Overview*. *Aust. J. Chem*, 57, pp.113-119

HARDACRE, C., Seddon, K. (2001). *Room temperature ionic liquids*. Highlights of Isis Science. pp 30–31.

INOUE, T., Zeng, L., Dong, B. y Ebina, H. (2007). *Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, pp. 236-241

JUNGNICKEL, C., J. Luczak, J. Ranke, J. F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, (2008). *Micelle Formation of Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solutions*, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316, pp. 278-284

KALRA, A. Tugcu, N., Cramer, S. y Garde, S. (2001). *Salting-In and Salting-Out of Hydrophobic Solutes in Aqueous Salt Solutions*. *J. Phys. Chem. B.*, 105, pp. 6380-6386

MISKOLCZY, Z., Sebök-Nagy, K., Biczók, L. y Göktürk, S. (2004). *Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution*. *Chemical Physics Letters* 400, pp. 296-300

MUKERJEE, P. y Chan, C. (2002). *Effects of High Salt Concentrations on the Micellization of Octyl Glucoside: Salting-out of Monomers and Electrolyte Effects on the Micelle-Water Interfacial Tension*. *Langmuir*, 18, pp. 5375-5381

REBELO, L., Canongia, J., Visac, Z., Trindade, J. y Najdanovic-visak, V. (2007). *Salting Out in Aqueous Solutions of Ionic Liquids and K_3PO_4 : Aqueous Biphasic Systems and Salt Precipitation.* Int. J. Mol. Sci, 8, pp. 736-748

SALAGER, J. L.(1993). *Surfactantes en solución acuosa.* Cuaderno FIRP S201-A, Universidad de Los Andes, Venezuela. 26 pp.

SCAMMELLS, P., Scott, J. y Singer, R. (2005). *Ionic Liquids: The Neglected Issues.* Csiro publishing / review. 58, pp.155-169

ZHAO, H. (2006). *Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids.* Chemical Technology and Biotechnonology 2006, pp. 877-991.

BIBLIOGRAFÍA

BAKER, G; Pandey, S; Pandey, S y Baker, S (2004). A new class of cationic surfactants inspired by N-alkyl-N-methyl pyrrolidinium ionic liquids. Royal Society of Chemistry. N°129. 890-892.

BOWERS, J., Butts, C., Martin, P. y Vergara-Gutiérrez, M. (2004). *Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids.* Langmuir 20, pp. 2191 – 2198

CHAPRA, S. y Canale, R. (1999). *Métodos numéricos para ingenieros* 3ra edición en español. Editorial McGrawHill. Mexico pp. 284-298

CHLEBICKI, J. y Majtyka, P. (1999). *Effect of oxypropylene chain length on the surface properties of dialkyl glycerol ether noionic surfactants.* Journal of Colloid and Interface Science 220, pp. 57-62

CONSORTI, C., Suarez, P., De Sousa, R., Burrow, R., Farrar, D., Lough, A., Loh, W., Da Silva, L. y Dupont, J. (2005). *Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution.* J. Phys. Chem. B, 109, pp. 4341-4349.

DORBRITZ, S., Ruth W. y U. Kragl. (2005). *Investigation on Aggregate Formation of Ionic Liquids.* Adv. Synth. Catal, 347, pp. 1273 – 1279

GURNEY, R. (1962) *Ionic processes in solution.* Dover Publications, Inc., New York, pp 275.

HUIBERS, P., Lobanov, V., Katrizky, A., Shah, D. y Karelson, M. (1996). *Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure-Property Relationship Approach. 1. Nonionic Surfactants.* Langmuir, 12, pp. 1462-1470

HUNT, P., Gould, I. y Kirchner, B. (2007). *The Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Insights from Ion-Pair Interactions.* Aust. J. Chem, 60, pp. 9-14

JENKINS, D. y Marcus, Y. (1995). *Viscosity B Coefficients of Ions in Solution.* Chem. Rev, 95, pp. 2695-2724

LEVINE, I. (2004). *Fisicoquímica Vol. 2.* 5ta edición en español. Editorial McGrawHill. España, pp. 633-651

MODARESSI, A., Sifaoui, H., Mielcarz, M., Domanska, U. y Rogalski, M. (2007). *Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions.* Colloids and Surface A: Physicochem.Eng. Aspects 302, pp 181-185

ROBINSON, B., Bucak, S. y Fontana, A. (2000). *On the Concept of Driving Force Applied to Micelle and Vesicle Self-Assembly.* Langmuir, 16, pp. 8231-8237

SALAGER, J. L.(1992). *El mundo de los Surfactantes.* Cuaderno FIRP S311-A, Universidad de Los Andes, Venezuela. 37 pp.

SEDDON, K. R. (1997). *Ionic Liquids for Clean Technology.* J. Chem. Tech. Biothechnol, 68, pp. 351-356

APÉNDICES

En esta sección se presentan las mediciones experimentales para los distintos sistemas de líquido iónico - solución electrolítica para las experiencias que permitieron cumplir con los objetivos planteados.

Tabla N° 8. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desviación, σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	0	0,53
0,4	33	0,37
0,6	50	0,37
0,8	83	0,44
1	83	0,44
1,2	103	0,33
1,4	120	0,35
1,6	144	0,33
1,8	157	0,31
2	177	0,31
2,4	210	1,09
2,8	242	1,18
3,2	281	1,18
3,6	317	0,31
4	346	0,77
5	437	0,77
6	512	0,68
7	605	0,31
8	686	0,75
9	768	0,77
10	854	0,77
11	945	0,31
12	1013	0,77
13	1096	0,31
14	1163	1,18
15	1213	0,68
16	1269	0,75
17	1320	0,31
18	1369	1,09
19	1430	0,75
20	1479	0,31

Tabla N° 9. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desviación, σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	0	1,48
0,125	15	0,88
0,2	25	0,91
0,25	34	0,91
0,3	42	1,00
0,4	46	0,92
0,5	51	0,91
0,6	57	0,91
0,8	64	0,98
0,9	71	0,88
1	73	0,91
1,25	83	0,91
1,5	89	0,91
1,75	101	0,88
2	108	0,91
2,5	124	2,03
3	145	0,86
3,5	156	0,85
4	174	0,85

Tabla N° 10. Mediciones experimentales para el sistema [ODMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desviación, σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	0	0,10
0,05	2	0,09
0,1	5	0,09
0,125	7	0,09
0,15	8	0,06
0,175	10	0,17
0,2	11	0,09
0,25	13	0,06
0,3	15	0,06
0,35	17	0,14
0,4	19	0,06
0,45	21	0,14
0,5	22	0,12
0,55	23	0,18
0,6	25	0,06
0,65	27	0,14
0,7	28	0,09
0,75	30	0,10
0,8	31	0,14
0,85	33	0,09
0,9	34	0,21
1	37	0,14
1,5	50	0,12
2	64	0,09
2,5	77	0,09

Tabla N° 11. Mediciones experimentales para el sistema [OMIM][Cl]-KCl 1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μS/cm)	Desviación, σ(μS/cm)
0	0	0,35
10,35	954	0,61
25,67	2270	0,61
41,42	3529	0,20
50,94	4219	0,20
56,68	4699	0,20
75,57	5939	0,20
86,06	6839	0,20
96,06	7429	0,20
109,37	8366	5,86
122,00	9156	5,86
135,33	10189	0,20
151,85	11172	5,86
160,29	11679	0,20
173,43	12559	0,20
188,51	13339	0,20
196,55	13772	5,86
215,65	14689	0,20
225,36	15352	5,86
235,00	15889	0,20
258,06	16966	5,86

Tabla N° 12. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]-MgCl₂ 1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μ S/cm)	Desviación, σ (μ S/cm)
0	0	1,06
0,4	36	0,70
0,6	48	0,62
0,8	68	2,36
1	86	2,36
1,2	104	1,25
1,4	117	2,36
1,6	139	1,40
1,8	154	1,40
2	170	0,99
2,4	210	1,25
2,8	242	0,88
3,2	282	2,36
3,6	310	1,40
4	367	1,02
5	434	0,61
6	531	1,40
7	609	0,99
8	733	0,88
9	779	1,40
10	844	2,36
11	905	1,40
12	957	0,88
13	1018	1,02
14	1070	1,02
15	1122	1,02
16	1174	0,99
17	1253	0,88
18	1317	1,02
19	1365	1,02
20	1406	1,40

Tabla N° 13. Mediciones experimentales para el sistema [OMIM][Cl]- MgCl₂ 1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μS/cm)	Desviación, σ(μS/cm)
0,00	0	1,73
13,00	1116	1
25,03	2159	1,58
40,21	3236	1
53,92	4096	1
64,53	5036	1
81,17	6366	1
94,18	7186	1
100,75	7616	1
113,55	8163	5,86
123,51	9166	1
144,10	10696	1
153,88	10786	1
162,51	11566	1
180,19	12756	1
183,07	12896	1
199,20	13866	1
205,82	14213	5,86
231,77	15696	1
235,17	15746	1
253,37	16563	1

Tabla N° 14. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]⁻- MgCl₂ 0,1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μ S/cm)	Desviación, σ (μ S/cm)
0	0	2,18
0,4	40	1,26
0,6	50	1,29
0,8	75	1,40
1	87	1,28
1,2	101	1,28
1,4	132	1,26
1,6	150	1,28
1,8	161	1,26
2	180	1,28
2,4	213	1,33
2,8	245	1,29
3,2	281	1,26
3,6	306	1,26
4	341	1,26
5	438	1,26
6	538	1,61
7	572	1,61
8	703	1,26
9	752	1,26
10	820	1,83
12	1022	1,26
13	1103	1,26
14	1217	1,41
15	1236	1,58
16	1286	2,02
17	1337	1,26
18	1367	1,26
19	1410	1,26
20	1449	1,26

Tabla N° 15. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]- MgCl₂ 10mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μ S/cm)	Desviación, σ (μ S/cm)
0	0	1,00
0,4	28	1,35
0,6	43	1,35
0,8	58	1,83
1	73	2,42
1,2	86	1,35
1,4	104	1,15
1,6	119	1,15
1,8	122	1,15
2	149	1,35
2,4	188	1,35
2,8	213	1,83
3,2	241	1,83
3,6	270	1,83
4	302	1,68
5	372	1,83
6	448	1,15
7	522	1,87
8	599	1,83
9	667	1,15
10	711	1,15
11	765	1,68
12	792	1,35
13	828	1,35
14	870	6,08
15	913	0,58
16	943	0,58
17	963	0,58
18	1003	0,58
19	1033	0,58
20	1083	0,58

Tabla N° 16. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]-KCl 10mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desviación, σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	0	1,73
0,4	31	1,58
0,6	54	1,35
0,8	70	1,35
1	82	1,00
1,2	100	1,00
1,4	119	1,00
1,6	139	1,00
1,8	151	1,35
2	170	1,00
2,4	195	1,58
2,8	227	1,00
3,2	271	1,35
3,6	296	1,35
4	330	1,35
5	407	1,00
6	486	1,58
7	551	1,15
8	636	1,53
9	716	1,35
10	793	1,35
11	857	1,00
12	903	1,00
13	958	1,15
14	993	1,58
15	1027	1,35
16	1069	1,15
17	1100	1,35
18	1133	1,15
19	1159	1,35
20	1206	1,00

Tabla N° 17. Mediciones experimentales para el sistema [DDMIM][Cl]-KCl 0,1mM a 25°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desviación, σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	0	0,62
0,4	37	0,47
0,6	58	0,41
0,8	74	0,38
1	95	0,38
1,2	112	0,49
1,4	127	0,41
1,6	148	0,47
1,8	162	0,49
2	183	0,41
2,4	214	0,45
2,8	252	0,41
3,2	290	0,36
3,6	320	0,36
4	357	1,18
5	449	2,16
6	531	0,36
7	613	0,36
8	701	1,18
9	786	0,36
10	870	1,21
11	953	0,36
12	1041	1,18
13	1115	0,72
14	1195	0,36
15	1247	0,72
16	1299	2,16
17	1342	0,81
18	1387	0,36
19	1416	1,18
20	1455	0,36

Tabla N° 18. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM a 30°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μS/cm)	Desviación, σ(μS/cm)
0	0	1,41
0,125	17	0,87
0,2	30	0,85
0,25	40	0,95
0,3	49	0,83
0,4	53	0,84
0,5	59	0,83
0,6	65	0,87
0,8	73	0,87
0,9	81	0,83
1	83	0,83
1,25	94	0,83
1,5	105	0,83
1,75	118	0,91
2	125	0,88
2,5	145	1,09
3	166	0,81
3,5	179	0,81
4	200	0,81

Tabla N° 19. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM a 35°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Desviación, σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
0	0	1,40
0,125	21	0,81
0,2	37	0,86
0,25	47	0,81
0,3	58	0,89
0,4	61	0,83
0,5	68	0,86
0,6	75	0,86
0,8	83	0,89
0,9	93	0,92
1	95	0,86
1,25	110	0,86
1,5	121	0,81
1,75	135	0,81
2	143	0,81
2,5	168	1,19
3	193	1,03
3,5	205	0,81
4	228	0,81

Tabla N° 20. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM a 40°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μS/cm)	Desviación, σ(μS/cm)
0	0	1,93
0,125	22	1,19
0,2	40	1,17
0,25	48	1,14
0,3	54	1,15
0,4	65	1,14
0,5	75	1,14
0,6	80	1,17
0,8	91	1,14
0,9	102	1,17
1	107	1,11
1,25	122	1,11
1,5	136	1,11
1,75	148	1,11
2	160	1,11
2,5	187	1,11
3	214	1,11
3,5	233	1,11
4	255	1,11

Tabla N° 21. Mediciones experimentales para el sistema [HDMIM][Cl]-KCl 1mM a 45°C

Concentración, C (mM)	Conductividad media, k (μS/cm)	Desviación, σ(μS/cm)
0	0	0,00
0,125	21	1,04
0,2	41	1,00
0,25	49	1,04
0,3	64	0,99
0,4	72	1,04
0,5	79	1,04
0,6	87	0,98
0,8	100	1,36
0,9	113	0,98
1	117	0,98
1,25	134	0,98
1,5	150	0,98
1,75	165	0,98
2	178	0,98
2,5	208	0,98
3	240	0,98
3,5	255	0,98
4	284	0,98