

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Martínez Rodríguez, Diana Esmeralda (1), Andrade Hernández, Selene Estefanía (2), Hernández Perales, Liliana (3), Ávila Rodríguez, Mario (4)

1 [Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato] | [diany.mtz.r93@gmail.com]

2 [Licenciatura en Oceanografía, Universidad Autónoma de Baja California] | [selene.andrade@uabc.edu.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [lhperales@gmail.com]

4 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [avilam@ugto.mx]

### Resumen

Actualmente el estudio de los líquidos iónicos (LI) ha aumentado debido a que son compuestos que presentan propiedades únicas, como su alta estabilidad térmica, presión de vapor ultrabaja, alta polaridad y mayor inercia química, pues toleran diferentes compuestos y procesos químicos. Estos LI tienen diferentes aplicaciones en la investigación, como en electroquímica, catálisis y en extracción líquido-líquido de iones metálicos en solución. Por lo anterior, en el presente trabajo se realizó un estudio comparativo de diversas propiedades fisicoquímicas como: conductividad eléctrica, densidad, viscosidad dinámica, viscosidad cinemática y tensión superficial de los LI, CYPHOS IL 104 y CYPHOS IL 101, ambos en las mismas condiciones de trabajo, (concentraciones de  $1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> hasta el concentrado), diluidos en queroseno/decanol 5% v/v. Obteniendo así, que el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas reportadas tienden a ser muy semejantes, uniformes y guardan relación entre ellas. Dichas propiedades son importantes para comprender el mecanismo de separación de iones metálicos por medio de líquidos iónicos derivados de sales de fosfonio.

### Abstract

Currently the study of ionic liquids (LI) has increased because they are compounds that have unique properties, such as high thermal stability, ultra low vapor pressure, high polarity and greater chemical inertia, because they tolerate different compounds and chemical processes. These have different applications in research, such as in electrochemistry, catalysis and liquid-liquid extraction of metal in the solution. Therefore, a comparative study of several physicochemical properties such as: electrical conductivity, density, dynamic viscosity, kinematic viscosity and surface tension of LI, CYPHOS IL 104 and CYPHOS IL 101, both under the same conditions (concentrations of  $1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> to the concentrate) and diluted in 5% v/v kerosene/decanol. Obtaining thus, that the behavior of the physicochemical properties reports tend to be very similar, uniform and relate to each other. Such important properties for understanding the mechanism of separation of metals by means of ionic derived liquids from phosphonium salts.

### Palabras Clave

Líquido iónico; Propiedades fisicoquímicas; Extracción Líquido-Líquido

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos compuestos y tecnologías más limpias está siendo orientado hacia el empleo de procesos químicos que tengan un menor impacto en el ambiente, para lograr este objetivo se han investigado otras alternativas, una de las más actuales y que ha tenido mayor popularidad en los últimos años es el empleo y desarrollo de los líquidos iónicos (LI), compuestos que resultan más amigables con el ambiente y los cuales se pretende utilizar como alternativa para reducir el uso de solventes orgánicos en la industria, ya que éstos últimos suelen ser nocivos para el medio ambiente y la salud de los seres vivos. El primer uso industrial de LI fue en Marzo de 2003 [1] a partir de entonces ha crecido el interés por las diferentes aplicaciones de los LI, sin embargo, antes de poder llevar éstas aplicaciones a nivel industria es necesario conocer el comportamiento de estos LI, por ejemplo estudiar sus características fisicoquímicas en diferentes condiciones.

Los líquidos iónicos o antes llamadas “sales líquidas” se conforman por un catión de origen orgánico, mientras que su anión puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica, son considerados como disolventes de diseño ya que existe una infinidad de mezclas de dichos cationes y aniones que dan como resultado un LI con características diferentes de otros y con futuras nuevas aplicaciones del mismo.

De manera general, los LI presentan características únicas, por ejemplo, alta estabilidad térmica, mayor inercia química, presión de vapor ultrabaja, estabilidad electroquímica, toxicidad baja, entre otros [2]. Gracias a dichas características, estos LI han tenido aplicación potencial en la extracción líquido-líquido de metales en solución como Ag(I), Zn(II), Hg(II), Pd(II), entre muchos más [3]; otras de las importantes aplicaciones es en la electroquímica [4], catálisis [5], baterías de litio como electrolitos [6], componentes de fármacos [7] entre muchas más que han sido prueba de gran versatilidad de uso de estos compuestos.

El líquido iónico trihexil(tetradecil)fosfonio bis-2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato (CYPHOS IL 104) (FIGURA 1), suele ser de color amarillo pálido o intenso y tiene una densidad reportada de 0.887 g mL<sup>-1</sup>, y su nivel de peligrosidad según la Hazardous Materials

Identification System (HMIS) es de 1 lo que significa que puede causar irritación o daño leve reversible [2]. Se ha utilizado en extracciones de iones metálicos como Pd(II), Cr(VI) y Ag(I) [8].

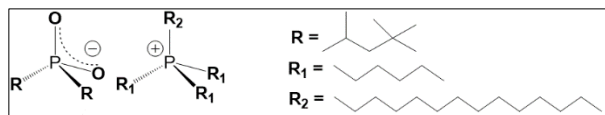


FIGURA 1: Estructura del líquido iónico trihexil(tetradecil)fosfonio bis-2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato (CYPHOS IL 104).

Por otro lado, el líquido iónico cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio (CYPHOS IL 101) (FIGURA 2) ha sido utilizado en extracciones de Fe(III), Zn(II) y Au [8], es un líquido transparente con una densidad de 0.894 g mL<sup>-1</sup> y su nivel de peligrosidad según la HMIS es 1 [2]. Éste líquido ha sido uno de los más estudiados, por lo que la producción actual es de gran escala y es uno de los más económicos debido a su mayor demanda.

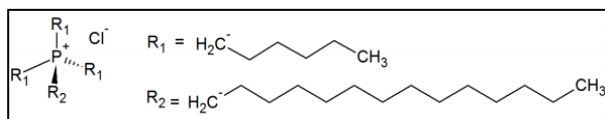


FIGURA 2: Estructura del líquido iónico cloruro de trihexil(tetradecil)fosfonio (CYPHOS IL 101)

Por lo anterior, en el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos al analizar con diferentes pruebas de caracterización fisicoquímica a ambos LI, mencionados anteriormente, con la finalidad de determinar el comportamiento con respecto a la variación de la concentración y poder utilizar en el futuro estos resultados para posteriores investigaciones.

## MATERIALES Y MÉTODOS

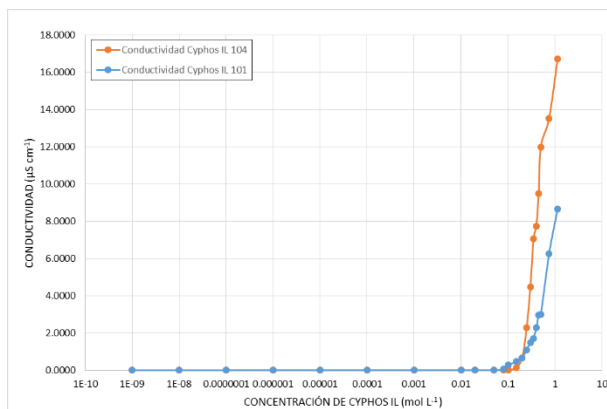
Los líquidos iónicos CYPHOS IL 104 y CYPHOS IL 101 fueron amablemente proporcionados por Cytec-Solvay, con una pureza del 95% y 93%, respectivamente. Las disoluciones se prepararon diluyendo diferentes concentraciones (1X10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup> hasta el concentrado) de ambos líquidos iónicos en una solución de queroseno/decanol al 5% v/v. (Queroseno al 98%, marca Sigma-Aldrich, bajo contenido de aromáticos y punto de ebullición 175-315°C. Decanol al 98% marca FAFC).

La conductividad eléctrica se determinó con un conductímetro modelo 712 marca Metrohm controlando la temperatura con un baño de agua y previamente calibrado con un estándar correspondiente. La densidad fue determinada con un equipo de medición automatizada Anton-Paar DMS 4500, libre de burbujas y previamente calibrado con agua destilada. La tensión superficial se midió con un equipo de ángulo de contacto OCA 15 DataPhysics, el cual se encuentra en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y de Estructura Molecular (LACAPFEM), controlando los niveles de humedad. La viscosidad se determinó con un viscosímetro de Ostwald tamaño 300 en un baño de agua con control de temperatura empleando un recirculador. Todos los análisis se efectuaron a una temperatura de 25°C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

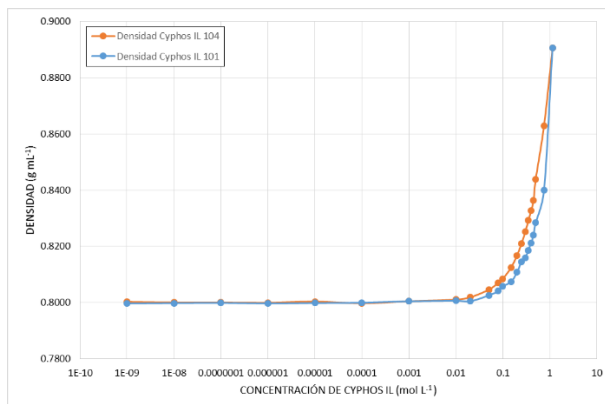
A continuación se muestra los resultados obtenidos, considerando que la línea naranja es el comportamiento de CYPHOS IL 104 y la línea azul de CYPHOS IL 101.

Los resultados al evaluar la conductividad eléctrica, del CYPHOS IL 104, se muestran en la FIGURA 3, donde presenta un comportamiento constante hasta la concentración de 0.01 mol L<sup>-1</sup>, a partir de ésta se observa un incremento, teniendo un valor máximo de conductividad en el concentrado de 16.71  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Con respecto al CYPHOS IL 101 la conductividad se mantiene constante hasta concentración de 0.05 mol L<sup>-1</sup> obteniendo como valor máximo 8.65  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , en el concentrado A partir de esto se puede determinar que el CYPHOS IL 104 tiene el doble de la capacidad de transportar energía eléctrica que el CYPHOS IL 101, estos datos pueden ser convenientemente utilizados en electroquímica y en su uso como electrolitos en baterías [4,6].



**FIGURA 3:** Variación de la conductividad eléctrica con respecto a la concentración de CYPHOS IL 104 vs. CYPHOS IL 101.

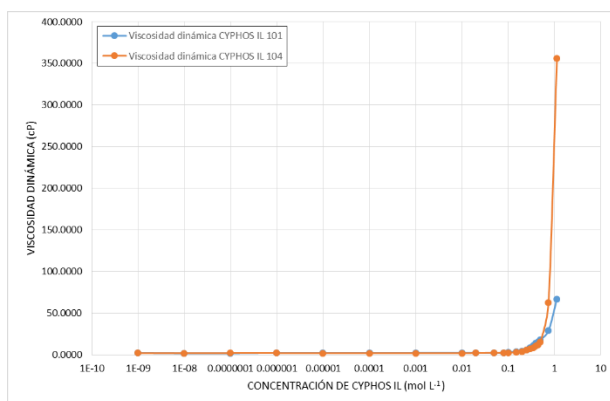
La densidad (FIGURA 4) de CYPHOS IL 104 y CYPHOS IL 101 concentrados se obtuvo un valor máximo de 0.8905 g mL<sup>-1</sup> y 0.8907 g mL<sup>-1</sup>, respectivamente, ambos valores cercanos a los reportados. Por otra parte, se observa un cambio significativo en las densidades a partir de 0.02 mol L<sup>-1</sup>. Es importante conocer la densidad para futuros trabajos con LI ya que con estos datos podemos calcular los coeficientes de expansión isobárica y compresibilidad del líquido y conocer mejor el comportamiento de los iones, el cual va relacionado con la densidad [8].



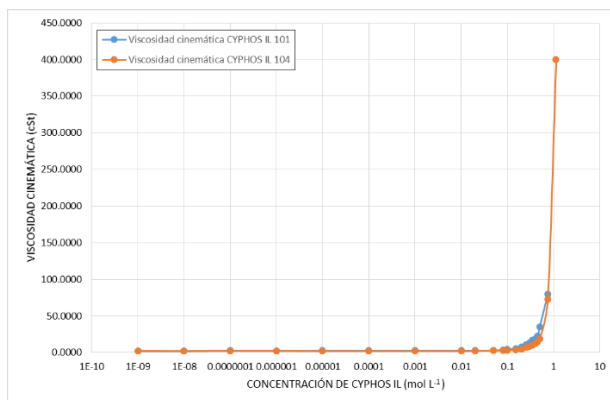
**FIGURA 4:** Variación de la densidad con respecto a la concentración de CYPHOS IL 104 vs. CYPHOS IL 101.

Los valores de la viscosidad dinámica (FIGURA 5) y cinemática (FIGURA 6) con respecto a la concentración en CYPHOS IL 104 se mantienen constantes hasta 0.01 mol L<sup>-1</sup>, a partir de ésta concentración se observa un incremento, teniendo

un valor máximo de viscosidad dinámica y cinemática de 355.98 cP y 399.76 cSt respectivamente, en comparación con CYPHOS IL 101 ambas viscosidades se mantienen constantes hasta 0.05 mol L<sup>-1</sup>. Conocer la viscosidad es esencial para la industria, pues tener un componente muy viscoso implica mayor gasto de energía y un flujo lento, es por eso que la viscosidad en LI comúnmente se disminuye con disolventes orgánicos [8], de tal manera que se podrán correlacionar estos datos de viscosidad con las aplicaciones que posteriormente se deseen determinar.



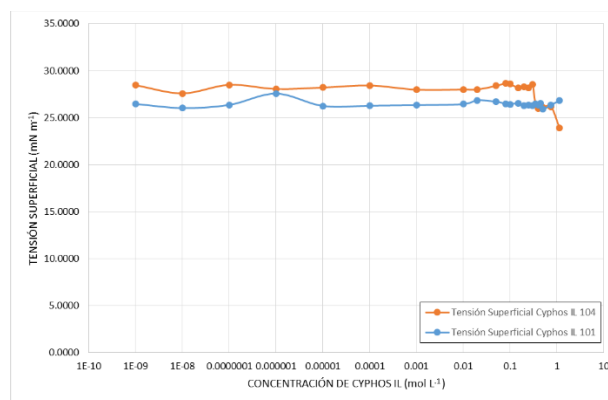
**FIGURA 5: Variación de la viscosidad dinámica con respecto a la concentración de CYPHOS IL 104 vs. CYPHOS IL 101.**



**FIGURA 6: Variación de la viscosidad cinemática con respecto a la concentración de CYPHOS IL 104 vs. CYPHOS IL 101.**

Por último, se observó que la tensión superficial (FIGURA 7) de CYPHOS IL 104 tiende a ser mayor que la de CYPHOS IL 101. En las diluciones de CYPHOS IL 104, se puede notar que conforme va aumentando su concentración hay un decremento a partir de la concentración de 0.3 mol L<sup>-1</sup>. En el otro

caso de CYPHOS IL 101 se observa cierta linealidad en los resultados teniendo un aumento importante de la tensión superficial sólo en el concentrado. En concreto se obtuvieron valores de 23.89 mN m<sup>-1</sup> y 26.83 mN m<sup>-1</sup> de CYPHOS IL 104 y CYPHOS IL 101, respectivamente, al evaluarlos en concentrados. Este tipo de aportación de resultados suele convenir para la evaluación de LI como membranas líquidas soportadas, ya que la tensión superficial nos puede determinar la estabilidad hidrodinámica del líquido atrapado [9].



**FIGURA 7: Variación de la tensión superficial con respecto a la concentración de CYPHOS IL 104 vs. CYPHOS IL 101.**

## CONCLUSIONES

En este trabajo se pudo determinar las propiedades fisicoquímicas como la conductividad eléctrica, densidad, viscosidad dinámica, viscosidad cinemática y tensión superficial de los líquidos iónicos derivados de sales de fosfonio CYPHOS IL 104 y CYPHOS IL 101, encontrándose que ambos LI tienden a comportarse de manera similar, estos resultados son un aporte que permitirá comprender el mecanismo de extracción de iones metálicos al emplear líquidos iónicos ya sea como solventes o extractantes al utilizar la extracción líquido-líquido, concluyendo que el empleo de estos fascinantes compuestos puede ser competitivo, sin embargo, es necesario realizar más investigaciones para que se puedan proponer en un futuro a nivel industrial.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Mario Ávila Rodríguez por la oportunidad de trabajar con él, por su incondicional apoyo y por compartirme su amplio conocimiento

para llevar a cabo este trabajo. A la Dra. Liliana Hernández Perales por guiarme paso a paso en este proyecto y la confianza que me ha brindado. A la M. en C. Lorena Espitia Villanueva por su apoyo y asesoría en el laboratorio.

Agradezco al Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato por brindarme el espacio en sus instalaciones para trabajar en este proyecto. Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular UG-UAA-CONACyT por proporcionarnos el aparato de ángulo de contacto OCA 15 DataPhysics. Se agradece también a Cytec-Solvay Group por suministrarnos los líquidos iónicos para investigación.

## REFERENCIAS

- [1] Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). Ionic liquids-solvents of the future? *Science*, 302(5646), 792-793.
- [2] Cytec Solvay Group. (s.f.). *Cytec*. Recuperado el 1 de Septiembre de 2017, de <http://www.cytec.com/businesses/in-process-separation/phosphine-specialties/brands/cyphos>
- [3] Cholico Gonzalez, D., Chagnes, A., Cote, G., & Avila Rodriguez, M. (2015). Separation of Co(II) and Ni(II) from aqueous solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) using trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (Cyphos IL 101) as solvent. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 203-208.
- [4] Kozak, D., Panigrahi, M., Grabda, M., Shibata, E., & Nakamura, T. (2015). Ferrocene redox in trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis-2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate (Cyphos IL-104)/ethanol at glassy carbon and platinum working electrodes. *Electrochimica Acta*, 163, 41-47.
- [5] Suarez, P., Dullius, J., Einloft, S., De Souza, R., & Dupont, J. (1996). The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron*, 15(7), 1217-1219.
- [6] Baranchugov, V., Markevich, E., Pollak, E., Salitra, G., & Aurbach, D. (2007). Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 9(4), 796-800.
- [7] Egorova, K., Gordeev, E., & Ananikov, V. (2017). Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine. *Chem. Rev*, 117(10), 7132-7189.

[8] Ríos Vera, R. M. (2015). *Estudio de las propiedades fisicoquímicas de mezclas de líquido iónico y de extractantes y sus aplicaciones para la recuperación de plata*. Guanajuato, México - París, Francia.

[9] Kilaru, P., Baker, G., & Scovazzo, P. (2007). Density and surface tension measurements of imidazolium-, quaternary phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids: data and correlations. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), 2306-2314.