

UN NUEVO SISTEMA DE DETECCIÓN PARA LA MEDIDA EXPERIMENTAL DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO. APLICACIÓN A SISTEMAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON COMPUESTOS HALOGENADOS

Ignacio de la Nuez, Luis Fernández & Juan Ortega

Grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación, SIANI
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, islas Canarias, España

Resumen

Los puntos de solubilidad de mezclas suponen medidas de interés en el estudio de los disolventes, con aplicaciones en el terreno de la ingeniería de procesos de separación. En este trabajo se propone un sistema mejorado para definir más exactamente el punto, dependiendo de la temperatura y composición, donde una sustancia insoluble en otra se difunde en el seno de ella, dando lugar a una solución homogénea. El sistema diseñado consiste en la instalación de un microscopio digital (de alta resolución) que realiza un barrido fotográfico, obteniendo 10 imágenes/°C, las cuales son procesadas en PC con un algoritmo específico de identificación. El algoritmo selecciona el punto de cambio insoluble/soluble estableciendo los valores discretos de solubilidad (composición, temperatura) de forma precisa, considerando las variaciones de intensidad de luz y de la dispersión que se produce en la mezcla con la variación de la temperatura. Se comprobó la eficacia del sistema y el método empleado comparando los resultados con un sistema de referencia y con la observación directa a través de una lupa focalizada, mejorando sensiblemente los resultados a esta última técnica. Por último, el procedimiento diseñado se utilizó para conseguir resultados originales en soluciones difíciles de un líquido iónico (tetrafluoroborato de butil piridinio) con varios bromoalcanos.

Summary

The solubility points for mixtures are interesting measurements to study solvents, which could be used in several applications of the separation process engineering. In this work an improved system is presented to establish the point more exactly, depending of the temperature and composition, where a insoluble substance in other is defunded into it giving place to a homogeneous solution. The designed system consists in a digital microscope (high resolution) which carries out a photographic sweep, obtaining 10 images/°C. Then, those are processed using a specific algorithm for identification in PC. So, the algorithm selects the changing point insoluble/soluble establishing the values corresponding to solubility (composition, temperature) in a precise form and considering the variations of the intensity of light produced and its dispersion in the mixture with the temperature. The efficiency of the system and the procedure used was checked comparing the results with those obtained previously for a reference system, and also with those directly observed through a focalized lent. This technique was improved sensibly by our experimental procedure. Lastly, the new system was used to get original values in difficult solutions like those formed by an ionic liquid (butyl piridinium tetrafluoroborate) with several bromoalkanes.

1. Introducción

La Industria Química juega un destacado papel en el desarrollo de la sociedad moderna. A través de un significativo número de procesos industriales, se generan la mayor parte de los productos que se utilizan hoy en día: combustibles, plásticos, medicamentos, fluidos refrigerantes, materiales de construcción, productos de limpieza y desinfección, conservantes alimentarios, pesticidas, y muchos otros. En su mayoría son sintéticos y se producen a partir de otros (materias primas) que proceden de recursos naturales, adaptándolos a ciertas necesidades concretas, pero sin los que sería difícil mantener la civilización en su nivel actual, **FEIQUE (2007)**.

Sin embargo, los comentarios anteriores no elimina la existencia de otras cuestiones negativas producidas por esa industrialización. El coste, sobre todo de tipo medioambiental, que surge de manera casi paralela al desarrollo industrial, tiene efectos sociales importantes. No debe olvidarse que la falta de información, o en algunos casos, el desconocimiento de las consecuencias de los subproductos industriales, han dado lugar a graves catástrofes ambientales en el pasado siglo y también en el actual. **CIQUIME (1999)**. Existe actualmente una mayor concienciación del problema global, que obliga a plantear el desarrollo de procesos industriales con estudios paralelos que solucionen los problemas generados por los residuos que se forman; ello ha supuesto una toma de conciencia sobre las políticas de un desarrollo sostenible que permita a los humanos convivir con el medio que nos rodea. El énfasis puesto por los científicos y tecnólogos es cada vez mayor, hasta tal extremo, que actualmente se ofrecen alternativas a los procesos químicos industriales tradicionales con la incorporación de la denominada “*química verde*” (*green chemistry*) que busca la producción a coste medioambiental nulo. Ello puede lograrse, bien con la optimización del proceso para lograr mejores rendimientos, que puede ser con la minimización de los desechos generados, con un tratamiento adecuado antes de su liberación, o bien mediante la recuperación de los mismos para ser utilizados como materia prima, en otros o en el mismo proceso. Casi la misma consideración puede aplicarse a la producción/consumo de la energía.

Resulta elemental establecer que uno de los principios sobre los que actúa la “*química verde*” consiste en eliminar, siempre y cuando ello sea posible, el uso de disolventes nocivos. En general, la industria de procesos requiere disolventes como medio de reacción, de eliminación, o incluso para facilitar el transporte de otras sustancias, siendo en muchos casos indispensable su empleo. Existen multitud de ejemplos reales que certifican el comentario realizado. Un grupo importante lo constituyen los hidrocarburos, saturados o no, que son responsables de graves deterioros medioambientales, cuando se vierten como líquidos, o se emiten a la atmósfera. Otro importante grupo lo constituyen los aromáticos y los policíclicos que ocasionan graves daños medioambientales y humanos. Se resalta también el de los derivados halogenados, muy empleados como disolventes o reactivos en algunas industrias de pesticidas o en farmacología, y cuyos daños son, la mayoría de las veces, irreversibles. En resumen, pueden mencionarse varios otros grupos de sustancias que son contrarias a la sostenibilidad de Planeta.

Por todo ello, es fundamental encontrar sustitutos más ecológicos de los actuales, y los líquidos iónicos (LIs) se han postulado como alternativa razonable a muchos de los compuestos agrupados anteriormente. Se denomina líquido iónico (el

nombre más adecuado sería el de compuesto o sustancia iónica) a una sal en estado líquido a temperatura ambiente, si bien esta definición es algo arbitraria ya que no dice nada acerca de la estructura química de dichas sustancias, sino que son iónicas. Así, la estructura química de un LI está constituida por iones bastante asimétricos, y es precisamente esto lo que establece la diferencia entre los LIs y las sales convencionales. Dada la gran variedad de aniones y cationes que pueden formar LIs existen ilimitadas permutaciones entre ellos para lograr un determinado producto. Ello da lugar a “posibles diseños a medida” de estos disolventes para una determinada aplicación. No obstante, la validez como solvente y sus utilidades solo puede asegurarse mediante una extensa labor científica basada en la experimentación.

Una de las propiedades que interesa conocer para caracterizar la utilidad de un disolvente es la solubilidad con otros productos industriales, la cual se valora por la cantidad máxima de un producto que puede disolverse en otra sustancia. Si se añade otra cantidad mayor a esa máxima admisible, existe una separación en dos fases alcanzándose una situación de equilibrio líquido-líquido, pudiendo existir en cada una de las fases cantidades de los componentes que integran la mezcla. Evidentemente, la solubilidad no es una medida absoluta y depende la naturaleza de las sustancias que integran la disolución, de la temperatura y de la presión. Uno de los métodos clásicos de medida de ese punto de equilibrio es el denominado “*punto de niebla*” o “*cloud point*” detectado visualmente por un observador. Este punto, que supone una situación precisa de composiciones en las diferentes fases α y β (x^α , x^β), de temperatura T , y de presión p , debe ser medido con la más alta precisión. El método conlleva posibles fuentes de error que deben ser evitadas, eliminando aquellas variables que aumentan la incertidumbre de las medidas (entre ellas el factor humano), por lo que se busca mejorar el procedimiento de medida evitando la intervención humana, es decir, automatizando el funcionamiento del sistema en la medida de lo posible.

La sección de Termodinámica del Grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, tiene como línea de trabajo una investigación sobre disoluciones de líquidos iónicos con varios disolventes de diferente naturaleza. Se tiene especial interés en los estudios sobre halocalcanos, ya que estos compuestos han sido objeto de análisis en diversos trabajos (**Ortega y Placido, 1995; Ortega y col., 2008**). Dichas sustancias son de uso común en ciertas aplicaciones de farmacología, pesticidas, y otras, pero un importante problema es la eliminación de sus residuos, y la búsqueda de disolventes adecuados es una problemática que se aborda actualmente por diversos grupos de investigación de todo el mundo. Algunos candidatos pueden estar en la familia de los LIs, sin embargo es conveniente dar un primer paso para conocer el grado de miscibilidad de las sustancias que se pretenden extraer, por lo que parece necesario establecer una línea de trabajo en este sentido.

En trabajos ya realizados por el grupo con LIs, **Navas y col. (2011), Espiau y col. (2011)**, se declara la dificultad de detectar los *puntos de niebla* de las mezclas en estudio, siendo necesario llevar a cabo repeticiones continuadas para confirmar la validez de cada dato reportado. Por ello, nos propusimos realizar mejoras en la experimentación con el fin de precisar los puntos que delimita la zona de miscibilidad, incorporando para ello un sistema de detección óptica de alta resolución. Como antecedentes, indicar que la literatura muestra algunas referencias que recogen propuestas de sistemas similares, algunos dirigidos a la medición de equilibrios sólido-

líquido, **Yang y Rasmunso (2012)**, **Sharma y War (2012)**, y otros, para la detección del punto de niebla para la medida del equilibrio líquido-líquido, **Loven y Rice (1963)**, el análisis directo de la composición, **Freire y col. (2011)** o del volumen de cada fase, **Bendová y Wagner (2009)**.

Cuando se mezclan dos compuestos químicos compatibles entre sí, se da lugar a una disolución estable y homogénea. El aspecto de la misma es uniforme en toda su extensión, presentándose como un todo homogéneo, es decir como un único líquido. Un ejemplo habitual de esto es la disolución de agua y alcohol etílico; cualquiera que sea la

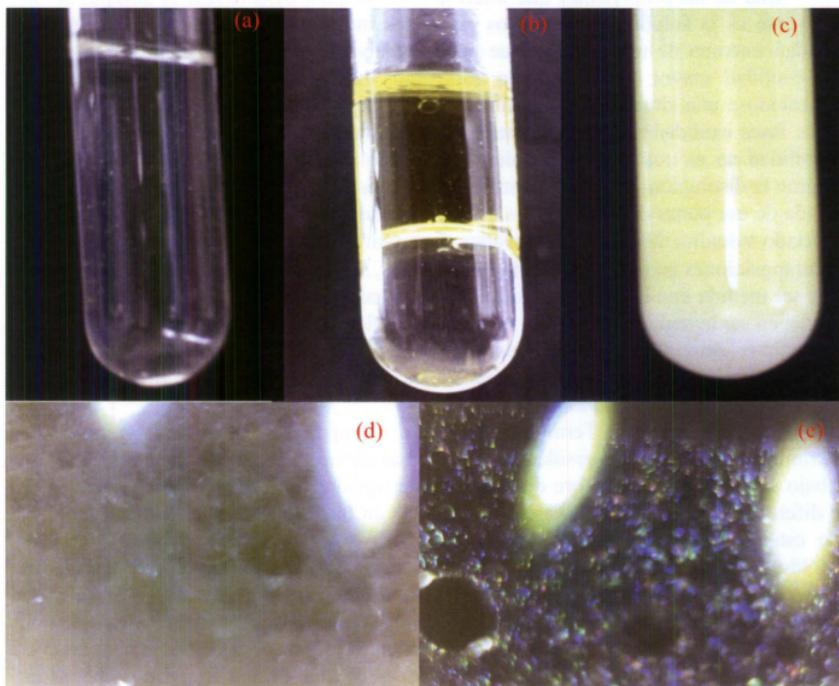


Figura 1. Ejemplo de sistemas miscibles e inmiscibles (a) agua+etanol, (b) agua+aceite en reposo (c) agua+aceite tras agitación, (d) detalle de las micelas de aceite en agua, zona inferior del tubo de ensayo, (e) detalle de las micelas de aceite en agua, zona superior del tubo de ensayo

cantidad en que se mezclen la solución resulta y permanece homogénea (Figura 1a). Bajo un punto de vista estructural un líquido se difunde en el seno del otro, dando lugar a ciertas interacciones que se estudian a través de ciertas técnicas, de naturaleza térmica, volumétrica, o bien espectroscópica. Sin embargo, existen sustancias poco compatibles entre ellas que no permiten lo anterior. Así, cuando se mezclan dos compuestos con ese

tipo de incompatibilidad, solamente se disuelven en parte, de forma que permanecen dos líquidos diferentes y perfectamente diferenciados (dos fases). Un ejemplo muy claro lo constituye la mezcla de agua y aceite (Figura 1b), cuya mezcla da lugar a dos fases (agua+aceite). La agitación y el calentamiento no mejoran la disolución, que regresa a su estado inicial después de eliminar la acción provocada. Mientras, la solución formada da lugar a unos estados intermedios, Figura 1c, con formaciones dispersas de “gotas”, a veces de tamaño coloidal, de los líquidos insolubles (Figura 1d-e).

La cantidad exacta de un componente que se disuelve en otro depende de la presión p , y de la temperatura T , a la que se encuentren, es decir, el parámetro de solubilidad depende de p y T . Por ello, los estudios que dan a conocer las posibles zonas de miscibilidad entre dos sustancias deben establecer valores de dichas variables. Normalmente, la experimentación se realiza isobáricamente, a determinados valores de p , variando la temperatura de la solución hasta lograr una única fase homogénea.

La consecución de la curva de saturación, que define los límites de la presencia de una o dos fases, son muy importantes en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, especialmente en procesos de la industria química (mezclado y extracción de compuestos), el trabajo con polímeros (para conseguir mezclas compatibles que mejoren la adhesión y estabilizar la morfología de ciertos componentes), la medicina (solubilidad de principios activos en sangre), e incluso en temas de ingeniería ambiental (tratamiento de residuos industriales), entre muchos otros. La Figura 2 muestra la curva

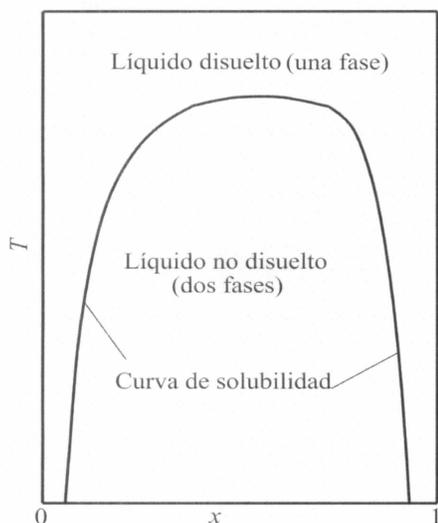


Figura 2. Ejemplo de curva de miscibilidad para una mezcla binaria. T , temperatura; x , composición de la mezcla binaria

de miscibilidad conseguida por la unión de los puntos experimentales de solubilidad conseguidos para una determinada mezcla, con valores fijos de composición (x), presión (p) y temperatura (p). Termodinámicamente, los equilibrios entre fases líquidas, o sea la miscibilidad/inmiscibilidad, pueden estudiarse a través del signo de la energía de Gibbs de mezcla, ya que si $G^{\text{mezcla}} < 0$, el sistema es miscible, o al menos el proceso de solución se verá favorecido, pero si $G^{\text{mezcla}} > 0$ el sistema puede ser totalmente inmisible o bien con miscibilidad parcial. Este último caso no es fácil de juzgar ya que, si bien la energía de Gibbs global es positiva, al menos en una de las fases ocurre que $G^{\text{mezcla}} < 0$.

2. Parte experimental

2.1. Materiales utilizados. Todos los productos químicos utilizados para el desarrollo de este trabajo son de la mayor calidad y fueron suministrados por Aldrich (metanol, hexano, bromoalcanos) y Iolitec (líquido iónico). Los productos fueron desgasificados con ultrasonidos y guardados en la oscuridad en botellas de color topacio. Para eliminar posibles trazas de humedad, el metanol, hexano y bromoalcanos se trataron con tamiz molecular, mientras que el LI fue calentado a vacío durante varias horas.

2.2. Equipo experimental. La metodología diseñada para el trabajo planteado requiere de una instalación experimental adecuada compuesta de varios elementos. En el presente trabajo se ha mejorado el procedimiento de detección visual utilizado anteriormente [Espiau y col. (2011), Vreekamp y col. (2011)] para conseguir un sistema óptico digitalizado y evitar posibles errores humanos. En la Figura 3 se muestra

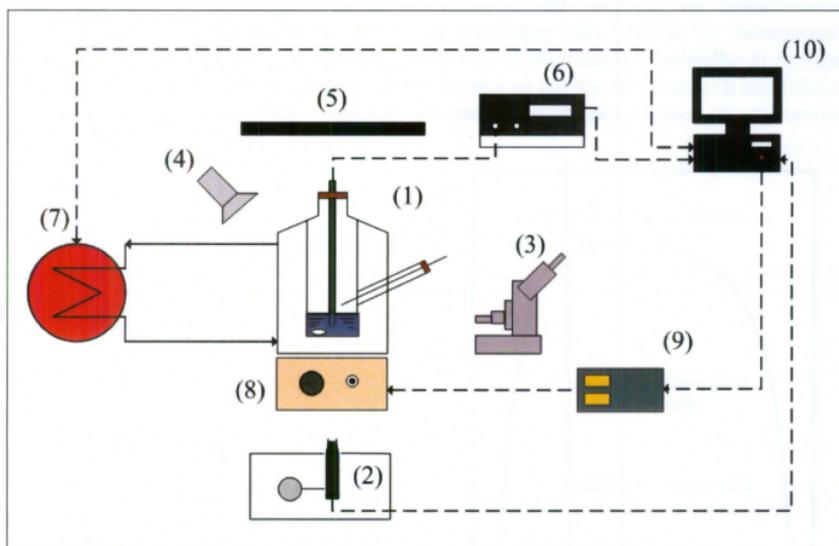


Figura 3. Esquema de la instalación: (1) Celda de equilibrio líquido-líquido, (2) Microscopio digital, (3) Lupa focalizada, (4) Iluminación, (5) Plano-fondo, (6) Termómetro digital, (7) Baño térmático, (8) Agitador magnético, (9) Interface de comunicación CEBEK T-5, (10) PC.

un esquema de la instalación global que consta de una celda de equilibrio donde se lleva a cabo la determinación de solubilidad, insertada en otra mayor, concéntrica con la anterior, en medio de las cuales circula un fluido térmico que termostatiza la muestra de la celda interna a la temperatura deseada. El líquido termostático se suministra desde el exterior y procede de un baño de circulación capaz de mantenerlo estable en $(T \pm 0.02)$ K.

La temperatura se consigue por lectura directa de una termoresistencia Pt-100 (calibrada según ITS90) situada en el interior de la celda de equilibrio y conectada a un termómetro digital ASL-F25, con un error de lectura de ($T \pm 0.003$) K. La detección del punto de cambio de turbidez se lleva a cabo mediante dos procedimientos: (a) empleando una potente lupa focalizada, y (b) utilizando una cámara digital con resolución de 5 Mpixels. Toda la operación está controlada mediante un software diseñado para este trabajo, implementado en MATLAB®. La composición de la muestra en la celda es conocida y los detalles del procedimiento se indican a continuación.

2.3. Procedimiento experimental. Los puntos solubilidad (x_A, T) a una determinada presión de dos sustancias A+B se consiguen iniciando la experiencia con una cantidad conocida de una de ellas, la A, en la celda principal, añadiéndose cantidades, medidas previamente, de la sustancia B utilizando jeringas de precisión Hamilton TLL de 100 μ l. Las cantidades también son obtenidas por diferencia de pesada. Un agitador magnético facilita la disolución de A y B, calentando o enfriando, hasta que las dos fases se homogenicen en una sola; esto es una valoración únicamente aproximada. La identificación exacta del punto de cambio no puede depender de la calidad visual del investigador por lo que se ha preparado una instalación ad-doc con varios elementos auxiliares que facilitan la identificación. Así, una vez realizada la adición de un líquido sobre otro se pone en funcionamiento el software diseñado al efecto, para proceder a la identificación de las diferentes imágenes que surgen. La lupa focalizada solo permite estimar una temperatura de transición, pero la incertidumbre de la medida es a veces elevada; por ello se utiliza para observar la cercanía del punto objetivo, poniendo a continuación en marcha el procedimiento digital. En la Figura 4 se presenta un esquema con las etapas de funcionamiento del software y que se describe:

Se programa en el PC el trabajo en un intervalo de temperaturas $\Delta T = T_2 - T_1$, donde se analiza el comportamiento fotográfico de la solución en la celda de ELL. Alcanzada una temperatura mínima T_1 , que puede ser estimada mediante la lupa focalizada, el baño aumenta lentamente la temperatura a la vez que el PC registra una imagen cada 0,1 °C, o bien 10 imágenes cada grado de temperatura, generándose un histórico fotográfico. Este barrido puede incluso mejorarse disponiendo de una cámara digital de una mayor resolución, tareas que se reservan para futuros trabajos. El análisis exhaustivo de dicho historial permite definir la temperatura de solubilidad. La elección puede hacerse de dos formas, visualmente sobre el histórico obtenido, lo cual mejora el método realizado con lupa, o bien mediante la utilización de un algoritmo que analice la secuencia de imágenes y determine, a partir de un valor característico, el punto de solubilidad de manera automática. En la página siguiente se presenta un esquema conteniendo las diferentes secuencias del algoritmo de control, dividido en dos etapas: la (a), correspondiente a una configuración inicial del método y al control del procedimiento del cambio de temperaturas y la (b), que provoca la captura de imágenes.

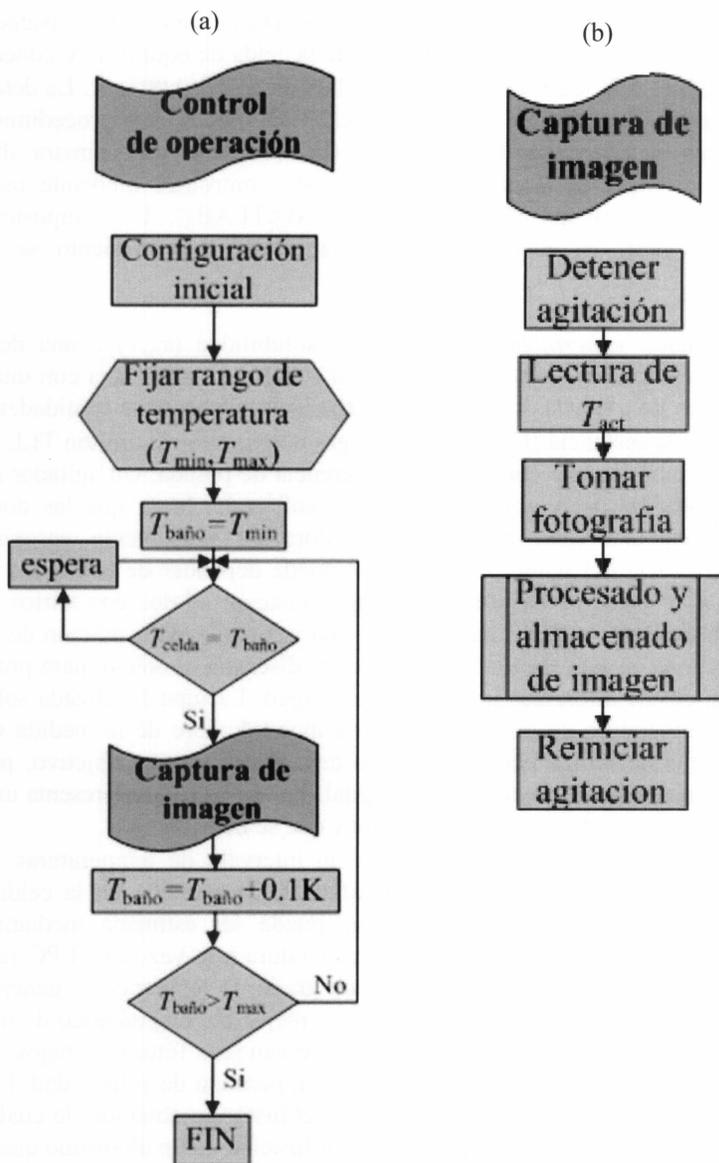


Figura 4. Esquema de funcionamiento del algoritmo de control de la operación. (a) Etapa inicial-configuración del método y evolución de las temperaturas. (b) Secuencia para la captura de imágenes.

2.4. Algoritmo de cálculo. La detección del punto de solubilidad puede realizarse mediante un análisis del historial fotográfico de una experiencia. Se precisa elaborar una herramienta que extraiga información sobre el estado de la disolución del sistema en estudio, por lo que, antes de realizar cualquier programación, debe “enseñarse” al sistema como adquirir los síntomas de la insolubilidad y conseguir una mejor resolución del punto objetivo.

Síntomas de insolubilidad aparente. Las propiedades termodinámicas de las dos fases implicadas en un equilibrio líquido-líquido son diferentes; en un sistema de equilibrio líquido-líquido en reposo, las dos fases se separan, situándose la de mayor densidad en la parte inferior. Si el sistema fluido se somete a agitación, ambas fases intentan mezclarse formando una solución única, sin que ninguna de ellas se disuelva en la otra, dando lugar a una situación de niebla por la formación de microgotas de ambas fases, Figura 5(a). Al cesar la agitación, aparecen de nuevo las dos fases inmiscibles, si bien este cambio no es inmediato en el tiempo. La observación de una niebla con la lupa focalizada, o bien mediante la cámara digital, consigue apreciar flujos de masa ascendentes y descendentes en el seno de la niebla. En algunos casos, la situación de niebla es inestable y desaparece por agitación, o bien existe una relevante diferencia de densidad y el proceso de decantación es rápido, Figura 5(b). Otro caso, que no suele ser muy común, es cuando el sistema no forma niebla con la agitación, produciéndose entonces una formación de microgotas o microfases en el seno de otra fase mayor, Figura 5(c).

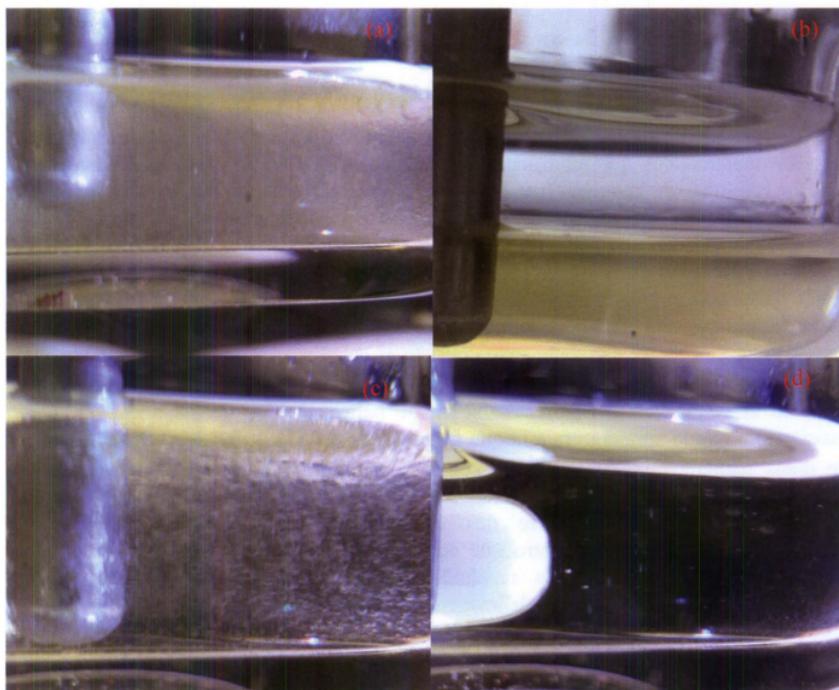


Figura 5. Ejemplos de inmiscibilidad (a) Niebla estable (b) Niebla inestable. (c) Sistema que no forma niebla, nótese las gotas en el fondo del recipiente

Algoritmo de identificación. Las fotografías tomadas por la cámara digital que se ha utilizado en este trabajo son a color, esto es, se encuentran en formato RGB. Sin embargo, para su tratamiento matemático se utilizó una escala de grises. Una imagen en escala de grises se digitaliza como una matriz, donde cada elemento cuantifica la intensidad de luz de un pixel, expresada como un número entre 0 (negro opaco) y 255 (blanco brillante). En la Figura 6 se muestra una imagen en escala de grises y su matriz asociada.

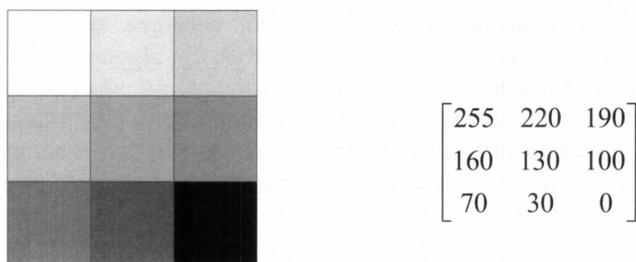


Figura 6. Descripción de una imagen mediante escala de grises

La digitalización traduce la imagen a un conjunto de números, los cuales presentan su identificación en la escala preestablecida previamente. Existen diferentes métodos matemáticos que modifican/extraen dicha digitalización, los cuales permiten realizar ediciones de imágenes (corrección de colores, efectos de diseño, etc). Ahora es importante asociar los efectos de la insolubilidad (indicado antes) a valores de las matrices que puedan obtenerse de diferentes imágenes sucesivas. Así, si el líquido es opaco, la intensidad de la luz es muy diferente a cuando es traslúcido. Este fenómeno puede destacarse eligiendo un fondo adecuado que contraste con la niebla. Por lo tanto, basta con obtener una medida de la intensidad de luz en la celda para poder identificar el estado de la mezcla. El siguiente paso consiste en calcular el valor medio de intensidad de luz de todos los píxeles \bar{I} , así como la desviación estándar de cada pixel $s(I)$, respecto al valor medio. El proceso se repite para cada una de las imágenes, pero asociando a ella la temperatura a la que fue medida; de esta forma se obtiene una serie de datos tabulados $[T, \bar{I}, s(I)]$ que son empleados en las representaciones que se plantean para los casos prácticos de este trabajo. Por ello, a continuación se presenta la experimentación realizada sobre dos casos concretos: uno, para chequear el funcionamiento del equipo, y otro que corresponde a uno de los sistemas originales objetivo de este trabajo. Los resultados experimentales son empleados en la modelización de la digitalización de imágenes obtenidas para cada caso.

2.5. Caso práctico. Verificación del sistema experimental. Toda nueva técnica que conlleve una parte experimental debe ser contrastada con datos reales adecuados, publicados previamente en revistas de referencia. Por ello, para validar el método de detección desarrollado se utilizó parte de la curva de miscibilidad de la mezcla metanol+hexano. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7, junto a valores medidos por otros autores, **Hradetzky y Bittrich (1986)**, **Blanco y Ortega (1996)**, para comparación. Se aprecia que nuestros datos (en rojo) son casi coincidentes con los de la

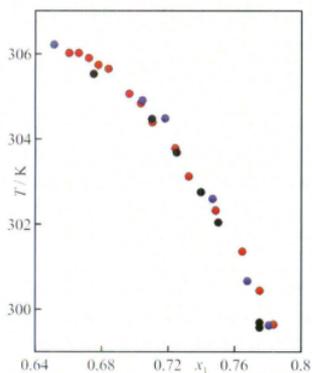


Figura 7. Datos de equilibrio líquido-líquido del sistema metanol+hexano. (●) Experimentales, (●) Blanco y Ortega (1996), (●) Hradetzky y Bittrich (1986).

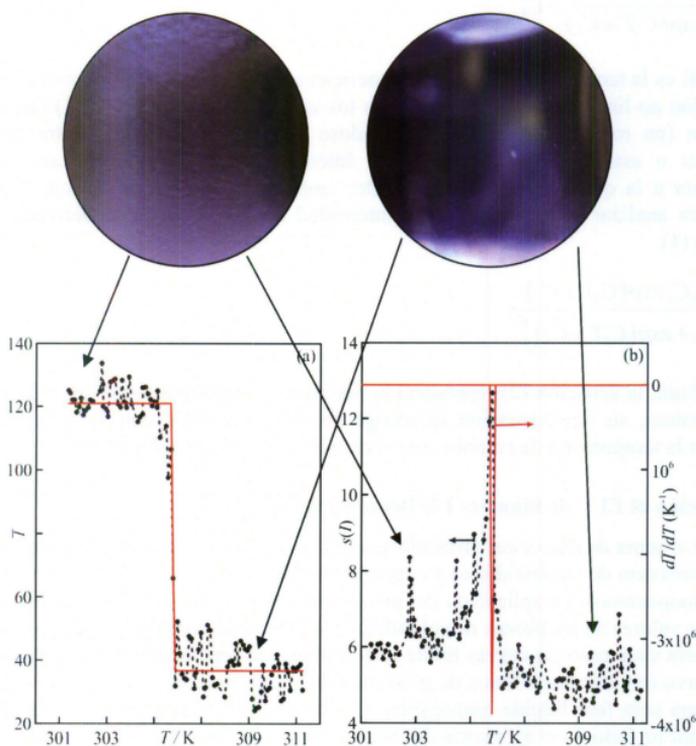


Figura 8. Valores obtenidos en la determinación de la solubilidad de la mezcla metanol + hexano a composición $x_1=0.684$. (a) Intensidad media de luz (●) y correlación mediante la ecuación (1). Las situaciones de insolubilidad-solubilidad se ilustran con dos fotografías. (b) Desviación de la intensidad de luz (●), $s(I)$, y derivada de intensidad media respecto a T (—).

literatura (negro y azul), existiendo pequeñas diferencias (décimas de grado) achacables a la imprecisión de los equipos utilizados en años anteriores.

El procedimiento de identificación digital del ELL del sistema metanol+hexano se contempla en la gráfica de la Figura 8, que señala la distribución de puntos experimentales que marcan la intensidad de luz I , frente a la temperatura, apareciendo una brusca disminución en el valor de I , al pasar de una situación de clara insolubilidad a bajas temperaturas ($<33\text{ }^{\circ}\text{C}$) (niebla intensa, de color blanco) a otro soluble a partir de, aproximadamente, 34.5°C (fondo negro). La desviación también tiene un comportamiento característico, mostrando un máximo pronunciado, causado por la desaparición parcial de la niebla, Figura 8(b).

La simulación del escalón producido, Figura 8(a), puede llevarse a cabo con una expresión que se utiliza con frecuencia en el campo de la electrónica para representar matemáticamente impulsos escalonados de corriente. Dicha ecuación tiene la forma:

$$\bar{I} = \frac{C_0}{C_1 + \exp(C_2T + C_3)} + C_4 \quad (1)$$

Donde T/K es la temperatura y los C_i son coeficientes a determinar en un procedimiento de regresión no-lineal. Una vez conseguidos los valores de C_i , el modelo (1) reproduce el escalón (en rojo) de la figura, reflejándose claramente el “salto” entre las dos situaciones o estados (una o dos fases). Interesa conocer el valor exacto de la temperatura a la que ocurre el cambio entre ambas situaciones. Un método sencillo consiste en analizar la pendiente de la intensidad de luz, es decir la derivada de la expresión (1),

$$\frac{d\bar{I}}{dT} = \frac{C_0 C_2 \exp(C_2T + C_3)}{[C_1 + \exp(C_2T + C_3)]^2} \quad (2)$$

Ahora, la ecuación (2) representa la pendiente geométrica como una función de la temperatura; su representación se recoge en la Figura 9(b), con un máximo que representa la temperatura de cambio, que constituye el punto de solubilidad.

3. Aplicación al ELL de binarias LI+Bromoalcanos

El sistema de detección diseñado se empleó para analizar la miscibilidad del LI (tetrafluoroborato de butilpiridinio) y cuatro bromoalcanos (desde el monobromoetano a monobromopentano). La aplicación del procedimiento indicado en el caso anterior, dio lugar a los valores de los puntos de solubilidad (x_{IL}, T) que se recogen en la Figura 9, que definen para cada caso las curvas límite que establece la separación de fases, la interior a cada curva (en diferentes tonos de gris) para dos fases líquidas y la zona más rica en LI, con una sola fase líquida homogénea. Los límites de la temperatura de trabajo lo impone, por un lado, la evaporación del bromoalcano que intenta evitarse, y por otro, la posible descomposición del LI que elimina bromo provocando la coloración de la disolución impidiendo la observación nítida del punto de cambio.

Para las mezclas de LI+monobromoalcano también se llevó a cabo la definición tanto de la temperatura de solubilidad como de la composición, con el análisis de la secuencia de imágenes obtenidas, utilizando el algoritmo establecido y descrito antes.

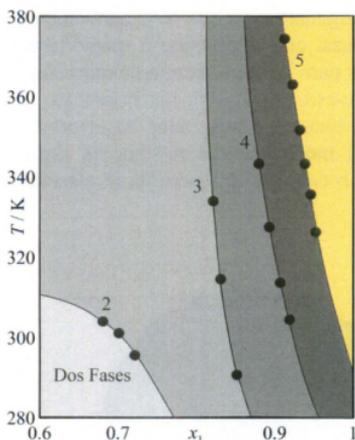


Figura 9. Datos experimentales (●) y zonas de miscibilidad para cuatro sistemas $bpyBF_4$ +bromoalcanos (C_nH_{2n+1}), como función de la temperatura y a presión atmosférica. Las etiquetas indican n.

Las figuras que muestran la variación de la intensidad media de luz con la opacidad y la temperatura se recogen en la Figura 10. En este caso se aprecia que el salto de la \bar{I} no es tan nítido como en el caso anterior, como tampoco lo muestra la desviación estándar y la derivada de dicha función, teniendo que recurrirse en este caso a un análisis complementario.

En la Figura 10 también se observa que la solubilidad de estos sistemas es bastante limitada; el líquido iónico solo es capaz de contener una cantidad concreta de monobromoalcano, la cual aumenta a medida que la cadena del bromoalcano disminuye, es decir, la zona de miscibilidad aumenta con la disminución de la cadena del compuesto halogenado. Este hecho parece que puede explicarse por la lógica del espacio, ya que, los monobromoalcanos que son más pesados provocan un mayor impedimento estérico para difundirse en el seno de los agregados moleculares que forman el LI. En las zonas de composición ricas en el monobromoalcano ocurre lo contrario, por ello, la insolubilidad de ambos compuestos resulta evidente.

4. Conclusiones

Se ha desarrollado un nuevo método experimental para medir solubilidades de compuestos y definir las áreas de miscibilidad/inmiscibilidad. El método se basa en la detección óptica mediante dos instrumentos, una lupa focalizada y un microscopio digital. Este último, permite obtener una mayor cantidad de información del punto de cambio, con una calidad superior, reduciendo el tiempo de experimentación y evitando posibles errores humanos.

El avance instrumental que se aporta para este trabajo permite afrontar de forma más eficiente las investigaciones sobre mezclas poco miscibles, con especial énfasis en aquellos que involucran a productos de interés industrial.

En el caso concreto de los datos obtenidos, la solubilidad para las mezclas de un líquido iónico (tetrafluoroborato de butilpiridinio) con una serie de monobromoalcanos, pone de manifiesto la presencia de una elevada incompatibilidad entre ellos, como se ha detallando anteriormente. Nada puede decirse en este trabajo sobre las ventajas de su

empleo en procesos de extracción de compuestos halogenados, ya que sería conveniente extender el trabajo a otros LIs de diferente naturaleza, con el objetivo a medio/largo plazo de encontrar sustitutos a los solventes actuales para ese tipo de operaciones. Este hecho será motivo de futuros trabajos del grupo de investigación. Más concretamente, el trabajo se centrará en el empleo de otros líquidos iónicos, sintetizados en el propio grupo de investigación, modificando la estructura molecular del mismo, es decir, utilizando otros compuestos con diferentes aniones o cationes que permita la elección adecuada para la operación que se pretende.

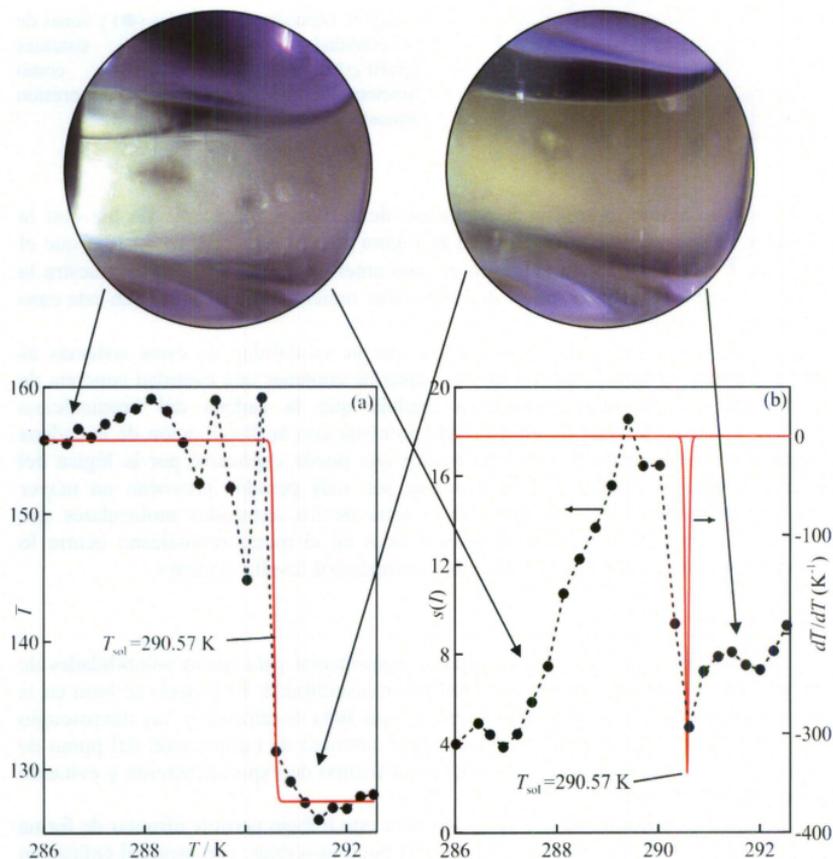


Figura 10. Valores experimentales obtenidos en la determinación de la solubilidad de la mezcla $bpyBF_4$ +bromopropano a la concentración $x_1=0.851$. (a) Intensidad de luz media (●) y correlación mediante la ecuación (1). Las situaciones de insolubilidad-solubilidad se ilustran con dos fotografías representativas.

5. Literatura citada

- **Bendová, M.; Wagner, Z. (2009).** Thermodynamic description of liquid-liquid equilibria in systems 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + C7-hydrocarbons by polymer-solution models. *Fluid Phase Equilib.* 284, 80-85.
- **Blanco, A.M.; Ortega, J. (1996).** Experimental study of miscibility, density and isobaric vapor-liquid equilibrium values for mixtures of methanol in hydrocarbons (C5, C6). *Fluid Phase Equilib.* 122, 207-222.
- **Centro de Información Química para Emergencias, CIQUIME (1999).** Accidentes con Sustancias Químicas en Argentina. Informe Estadístico 1991-1998.
- **Espiau, F.; Ortega, J.; Fernández, L.; Wisniak, J. (2011).** Liquid-Liquid Equilibria in Binary Solutions Formed by [Pyridinium-Derived][F4B] Ionic Liquids and Alkanols: New Experimental Data and Validation of a Multiparametric Model for Correlating LLE Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 12259-12270.
- **Federación Empresarial de la Industria Química Española, FEIQUE (2007).** Informe de Sostenibilidad de la Industria Química Española.
- **Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Carvalho, P. J.; Gardas, R. L.; Fernandes, A. M.; Marrucho, I. M.; Santos, L. M. N. B. F.; Coutinho, J.A.P. (2007).** Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B.* 111, 13082-13089.
- **Hradetzky, G.; Bittrich, H.-J. (1986)** Liquid-Liquid equilibrium data for methanol + hexane mixture. *International Data Series: Selected Data on Mixtures*, 216
- **Loven, A. W.; Rice, O. K. (1963).** Coexistence curve of the 2,6-lutidine + water system in the critical region *Trans. Faraday Soc.* 59, 2723-2727.
- **Navas, A.; Ortega, J.; Palomar, J.; Díaz, C.; Vreemkamp, R. (2011).** COSMO-RS analysis on mixing properties obtained for the systems 1-butyl-*X*-methylpyridinium tetrafluoroborate [*X* = 2,3,4] and 1,*x*-dibromoalkanes [ω = 1-6]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 7751-7759.
- **Ortega, J.; Plácido, J. (1995).** Study on the binary mixtures of alkyl alfa,omega-dihalogenated (Chlorine, bromine, iodine) with n-alkanes. An improvement by considering the variation of the interaction parameters with the chain length. *Fluid Phase Equilib.* 109: 205.
- **Ortega, J.; Marrero, E.; Palomar, J. (2008).** Description of Thermodynamic Behavior of the Systems Formed by Alkyl Ethanoates with 1-Chloroalkanes Using the COSMO-RS Methodology Contributing with New Experimental Information. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 47, 3253-3264.
- **Sharma, C.S.; Warr, G.G. (2012).** Phase Behavior, Self-Assembly, and Emulsification of Tween 80/Water Mixtures with Limonene and Perfluoromethyldecalin. *Langmuir* 28, 11707-11713.
- **Yang, H.; Rasmuson, A. C. (2012).** Investigation of Batch Cooling Crystallization in a Liquid-Liquid Separating System by PAT. *Org. Process Res. Dev.* 16, 1212-1224.
- **Vreemkamp, R.; Espiau, F.; Palomar, J.; Catellano, D.; Ortega, J.; Fernández, L. (2001).** Thermodynamic Behaviour of the Binaries 1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate with Water and Alkanols: Their Interpretation Using ¹H-NMR Spectroscopy and Quantum-Chemistry Calculations. *J. of Phys. Chem. B.* 115: 8763-8774.