Propiedades volumétricas de las mezclas binarias del líquido iónico [Bmim][CF₃SO₃] con etanol, con 1-propanol y con agua a diferentes temperaturas

Manuel S. Páez^{(1)*}, Dairo E. Pérez⁽¹⁾ y Omar A. Pérez⁽²⁾

(1) Universidad de Córdoba. Departamento de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Carrera 6 No. 76-103. Km 3. Vía Cereté. Córdoba. Colombia. (e-mail: mspaezm@unal.edu.co)

(2) Universidad de Córdoba, Departamento de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ciencias Agrícolas, Carrera 6 No. 76-103. Km 3. Vía Cereté. Córdoba-Colombia.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

Recibido Nov. 26, 2014; Aceptado Ene. 29, 2015; Versión final Mar. 8, 2015, Publicado Ago. 2015

Resumen

Se determinaron las densidades de las mezclas binarias del líquido iónico (LI) trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio + etanol, 1-propanol y agua, en todo el intervalo de concentración, a temperaturas entre 283 K y 308 K, usando un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar modelo DMA 5000. Se calculó y correlacionó el volumen molar de exceso con la concentración del LI, encontrándose que este presenta valores negativos y positivos. Se evaluaron los volúmenes molares aparentes y aparentes límites. Después de aplicar el criterio de Hepler se encontró que el LI en etanol y agua se comporta solvofóbicamente (no tiene afinidad por el solvente agua), mientras que en el 1-propanol se comporta solvofílicamente (tiene afinidad por el solvente etanol).

Palabras clave: mezclas binarias, líquido iónico, volumen molar aparente, volumen molar de exceso

Volumetric properties of binary mixtures of the ionic liquid [Bmim][CF₃SO₃] with ethanol, with 1-propanol and with water at different temperatures

Abstract

Densities for binary mixtures of ionic liquid (LI) 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate with ethanol, 1-propanol and water in the whole concentration range, at temperatures between 283K and 308 K were determined using vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000 model. The excess molar volume was determined at different concentration of the IL, finding positive and negative values. Apparent molar volumes and apparent limiting molar volumes were also determined. After applying the criterion of Hepler, the IL in ethanol and water were found to have solvophobic solvation (lacking affinity for the water solvent) while in 1-propanol was found to have solvophilic solvation (having affinity for the water solvent).

Keywords: binary mixtures, ionic liquid, apparent molar volume, excess molar volume

INTRODUCCIÓN

En años recientes, los líquidos iónicos (LIs) han generado especial atención por sus potenciales usos como solventes medioambientalmente benignos y como posibles reemplazantes de los tradicionales solventes orgánicos volátiles. Son definidos como fluidos formados solamente por iones con temperaturas de fusión inferiores a 100°C. El interés por usar líquidos iónicos como disolventes se debe a que estos compuestos presentan entre otras las siguientes propiedades: son térmicamente estables, tienen una elevada polaridad, permanecen inalterados cuando se mezclan con diferentes compuestos orgánicos y catalizadores (Valderrama et al., 2009). Adicionalmente, los LIs pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos dependiendo de la estructura del catión y/o anión; pudiendo disociar parcial o totalmente en agua (Tomé et al., 2009).

Las mezclas binarias de LIs con otros fluidos se han utilizado en: aplicaciones electroquímicas (celdas solares), mejora de las propiedades termodinámicas y de transporte de algunos fluidos, y también para mejorar la eficiencia de los equipos químicos (baterías, celdas fotoeléctricas y otros aparatos electroquímicos). El uso de las mezclas de LIs con alcoholes y otros fluidos permite el cambio y el control de las propiedades de las mezclas para adaptarse a una situación dada. De ahí que, si se requiere un líquido iónico con comportamiento hidrofílico, por ejemplo, la adición de agua sería conveniente para recrear este tipo de ambiente (Abareshi et al., 2009; Ge et al., 2008). El estudio de las propiedades volumétricas de las mezclas de LIs, es importante, ya que estos compuestos de manera individual no suelen mostrar simultáneamente capacidades de extracción y selectividades superiores a las de los disolventes orgánicos convencionales tales como recuperación de solventes (acetona, etanol, y butanol) a partir de caldos de fermentación, extracción de antibióticos, y eliminación de contaminantes orgánicos de corrientes de desechos acuosos. (Smirnova et al., 2004; Ventura et al., 2009)

Recientemente Ge et al., 2008, reportaron el estudio de las densidades y viscosidades de las mezclas binarias de agua + trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][CF₃SO₃]) en todo el intervalo de fracción molar a las temperaturas entre 303.15 K - 343.15 K y presión atmosférica 0.1 MPa, usando el método picnométrico, encontrando que el volumen molar de exceso es positivo, por lo que se infiere que el líquido iónico se comporta hidrofílicamente. Sin embargo, Ge et al., 2008, no exploran el comportamiento de estos sistemas en la región diluida, a bajas temperaturas (es decir < 303.15 K) con otros solventes. Por ello, en este trabajo se propone el estudio de las propiedades volumétricas de las mezclas binarias [Bmim][CF₃SO₃] + etanol, 1-propanol, y agua en todo el rango de concentraciones a las temperaturas desde 283.15 K - 308.15 K, con intervalos de 5 K, con el propósito de indagar por el comportamiento de las diferentes interacciones moleculares que están presentes en este tipo de mezclas, bajo las condiciones de estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados son los siguientes: Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][CF₃SO₃]) de la casa comercial Sigma Aldrich con una pureza $\geq 99\%$; etanol de la casa comercial Merck con una pureza $\geq 99.9\%$; 1-propanol de la casa comercial Merck con una pureza $\geq 99.5\%$ y agua doblemente destilada y desionizada con una conductividad menor que 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La densidad del líquido puro y las soluciones se midió usando un densímetro de tubo vibratorio marca Anton Paar modelo DMA 5000 con una incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{cm}^3$. Los valores de densidad (ρ) para las sustancias puras se muestran en la tabla 1, junto con los datos de literatura.

Tabla 1: Densidad de los compuestos puros [Bmim][CF₃SO₃], etanol, 1-propanol y agua

Componente	T /K					
	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15
	$\rho/(\text{g. cm}^{-3})$					
[Bmim][CF ₃ SO ₃]	1.30933 ^a	1.30541 ^a	1.30147 ^a	1.29754 ^a	1.29361 ^a	1.28968 ^a
	1.3168 ^c	1.30750 ^d	1.3070 ^b	1.3028 ^b	1.2975 ^b	1.2935 ^b
			1.3016 ^e	1.2976 ^e	1.2937 ^e	1.2897 ^e
Etanol	0.80199 ^a	0.79773 ^a	0.79347 ^a	0.78917 ^a	0.78485 ^a	0.78048 ^a
	0.7976 ^f	0.7933 ^f	0.78937 ^g	0.78550 ^f	0.78110 ^h	0.77649 ⁱ
1-Propanol	0.81178 ^a	0.80781 ^a	0.80383 ^a	0.79982 ^a	0.79578 ^a	0.79171 ^a
	0.8116 ^f	0.8076 ^f	0.80375 ^j	0.79976 ^j	0.79595 ^j	0.79185 ^k
Agua	0.99975 ^a	0.99920 ^a	0.99827 ^a	0.99708 ^a	0.99568 ^a	0.99407 ^a
	0.99970 ^l	0.99910 ^m	0.99823 ⁿ	0.99705 ^o	0.99565 ^m	0.99403 ^l

En la Tabla 1 las letras supraindices significan lo que sigue:^aEste trabajo; ^bGe et al., 2008; ^cShamsipur et al., 2010; ^dGonzález E.J., Domínguez, A., 2012; ^eGarcía-Miaja et al., 2009; ^fMokhtarani et al., 2009; ^gBenson et al., 1980; ^hPandharinath et al., 1995; ⁱDomanska et al., 2009; ^jRomero et al., 2008; ^kFrenkel et al., 1998; ^lRiddick et al., 1970; ^mMaham et al., 2002; ⁿTórres et al., 2006; ^oGonzález et al., 2007).

La preparación de las soluciones de los sistemas [Bmim][CF₃SO₃] + etanol, 1-propanol, y agua, se realizó mediante el método gravimétrico usando una balanza OHAUS con incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g en botellas herméticamente selladas para minimizar pérdidas por evaporación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores experimentales de la densidad (ρ), para las mezclas binarias: [Bmim][CF₃SO₃] + agua, etanol y 1-propanol, en función de la fracción molar del líquido iónico en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 308.15 K, fueron correlacionados con ayuda de la ecuación (1) y los resultados se muestran en la Tabla 2.

$$\rho = (a + cX^{0.5} + eX + gX^{1.5} + iX^2) / (1 + bX^{0.5} + dX + fX^{1.5} + hX^2) \quad (1)$$

Donde X es la fracción molar del líquido iónico, las letras minúsculas desde a hasta i son parámetros ajustables y σ es la desviación estándar.

Tabla 2: Parámetros de la ecuación (1), requeridos para obtener la densidad de mezclas binarias de [Bmim][CF₃SO₃] con agua, etanol y 1-propanol en todo el intervalo de fracción molar del LI.

[Bmim][CF ₃ SO ₃] + agua										
T /K	a	b	c	d	e	f	g	h	i	σ
283	0.9998	-1.6095	-1.5636	11.7453	15.3679	-18.4168	-24.6140	9.4546	12.6560	1.76E-05
288	0.9992	0.4354	0.4408	10.5332	14.6750	-0.0003	-0.9080	-1.4031	-1.4151	1.42E-05
293	0.9983	-1.8928	-1.8629	12.1753	15.7761	-21.5780	-28.5618	10.7749	14.2742	2.51E-05
298	0.9971	-1.6864	-1.6402	11.7306	15.0415	-16.6622	-21.7588	6.4048	8.3814	2.08E-05
303	0.9957	-1.7887	-1.7850	12.4833	16.3216	-23.2390	-30.8752	12.5959	16.7030	6.56E-05
308	0.9941	-1.8936	-1.8724	12.4223	15.8646	-20.0882	-26.1450	8.8170	11.4909	7.95E-05
[Bmim][CF ₃ SO ₃] + Etanol										
283	0.8020	55.7808	44.5745	-61.1779	-43.7695	165.0562	225.7806	-143.9011	-205.4442	8.22E-05
288	0.7977	50.9610	40.5549	-58.1759	-41.8653	151.2704	207.4797	-140.6945	-201.2743	2.43E-05
293	0.7935	-2.3767	-1.8688	4.3522	5.3215	-6.6809	-9.6790	3.8140	5.5742	6.44E-05
298	0.7892	1.4408	1.1445	-0.4948	1.7253	4.5523	5.3326	-6.4968	-8.9897	4.05E-05
303	0.7849	-1.3846	-1.0698	3.0066	4.2803	-3.6932	-5.7101	1.1051	1.7586	3.72E-05
308	0.7805	-2.0866	-1.6059	3.9073	4.8845	-5.6382	-8.2103	2.9093	4.2696	4.53E-05
[Bmim][CF ₃ SO ₃] + 1-propanol										
283	0.8118	-0.0462	-0.0579	0.6452	2.1808	0.1059	-0.5579	-1.7037	-2.3753	2.04E-05
288	0.8078	-0.8027	-0.6656	1.4674	2.8196	-1.4449	-2.8801	-0.1509	0.0082	3.96E-05
293	0.8038	-1.2059	-0.9823	1.9534	3.1569	-2.2554	-3.9414	0.5080	0.9630	4.43E-05
298	0.7998	-1.3299	-1.0745	2.0592	3.2175	-2.4586	-4.2514	0.7327	1.3130	4.47E-05
303	0.7958	-1.6359	-1.3105	2.4298	3.4821	-3.0896	-5.1129	1.3168	2.1729	1.40E-05
308	0.7917	-1.7461	-1.3890	2.5512	3.5492	-3.2756	-5.3571	1.5075	2.4531	9.60E-06

A partir de los datos de densidad generados con los datos de la tabla 2, se calculó el V_m^E para las mezclas binarias de [Bmim][CF₃SO₃] con etanol, 1-propanol, y agua en todo el intervalo de concentración de acuerdo con la ecuación (2) (Páez, M., Lafont, J., Alvis, A., 2009)

$$V_m^E = \left(\frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} \right) - \left(\frac{X_1 M_1}{\rho_1^0} + \frac{X_2 M_2}{\rho_2^0} \right) \quad (2)$$

En esta ecuación el subíndice 1 se refiere al solvente (agua, etanol o 1-propanol) y 2 se refiere al líquido iónico [Bmim][CF₃SO₃], X , representa la fracción molar del componente 1 ó 2, M_1 es la masa molar del solvente, M_2 es la masa molar del líquido iónico y ρ , ρ_1^0 y ρ_2^0 son las densidades de la mezcla, del solvente puro y del líquido iónico puro respectivamente. Los resultados del V_m^E para las mezclas binarias de [Bmim][CF₃SO₃] con etanol, 1-propanol, o agua, se muestran en la figura 1.

De acuerdo con los resultados mostrados en las figuras 1a, 1b y 1c, el comportamiento del V_m^E para estos sistemas puede ser descrito en los siguientes términos: Las figuras 1a y 1b, resultantes de esta correlación muestran que el volumen molar de exceso presenta forma sinusoidal (S) en todo el rango de concentración para las mezclas binarias [Bmim][CF₃SO₃] con etanol y 1-propanol a las temperaturas de estudio. Es evidente, que los valores de V_m^E son negativos en la región rica en alcohol y positivos en la región rica en LI para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + etanol a todas las temperatura de estudio, y además, disminuyen a medida que aumenta la temperatura; mientras, que para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + 1-propanol, se observa que el volumen molar de exceso V_m^E es positivo en la región rica en alcohol y negativo en la región rica en LI, excepto a las dos últimas temperaturas (303.15 y 308.15) K, donde el V_m^E disminuye al disminuir la temperatura.

Un valor de V_m^E negativo podría indicar que a nivel de la solución están ocurriendo contracciones en el volumen de la mezcla, atribuidas a la formación de enlaces de hidrógeno entre componentes disimilares o a la asociación que surge a partir de fuerzas físicas débiles (Jiang et al., 2013), mientras que un valor positivo para el V_m^E es debido probablemente a los efectos de la ruptura de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en las moléculas de alcohol (Deenadayalu et al., 2008).

Fig. 1: Volumen molar de exceso de las mezclas: a) [Bmim][CF₃SO₃] + etanol; b) [Bmim][CF₃SO₃] + 1-propanol y c) [Bmim][CF₃SO₃] + agua, a las temperaturas de ♦ 283.15; ■ 288.15; ▲ 293.15; ● 298.15; x 303.15 y □ 308.15 K.

Asimismo, la figura 1c muestra que los valores del volumen molar de exceso V_m^E son positivos para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + agua a todas las temperaturas y en todo el intervalo de concentración, exceptuando la región donde el LI es el componente minoritario. Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Ge (Ge et al., 2008) y González (González y Calvar, 2013) para la región concentrada de LI y difieren en la región diluida con los reportados por Ge et al, tal vez porque ellos no ahondaron en esta región; además es evidente que a medida que disminuye la temperatura (<303.15 K) los valores de los V_m^E se hacen cada vez más negativos, lo cual podría indicar que bajo estas condiciones el LI [Bmim][CF₃SO₃] se comporta como un soluto hidrofóbico, contrariamente al comportamiento encontrado por Ge (Ge et al., 2008) a temperaturas más altas (≥ 303.15 K). De lo anterior es evidente que en la región concentrada se presenta una mayor afinidad entre el LI y el agua, mientras que en la región diluida a casi todas las temperaturas la interacción dominante se realiza entre componentes similares.

El comportamiento previamente descrito, está de acuerdo con lo planteado por Indra B (Bahadur et al., 2008) según el cual, los cambios de volumen producidos durante un proceso de mezclado, son el resultado complejo de una combinación de factores, entre los que se destacan: i) diferencia en tamaño y forma de los componentes, ii) diferencia en la energía de interacción molecular entre moléculas similares y disimilares, iii) formación de nuevas especies químicas, iv) enlace de hidrógeno y cambios estructurales en la correlación de las orientaciones moleculares. Por consiguiente y en virtud a lo planteado por Indra B (Bahadur et al., 2008), la región donde el V_m^E de la mezcla binaria [Bmim][CF₃SO₃] + etanol, 1-propanol, y agua es negativo,

sería el resultado de la diferencia en tamaño molecular (por ejemplo, a una temperatura de 298.15 K; $V_{m,LI}=222.182 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$; $V_{m,agua}=18.068 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$; $V_{m,Et}=58.378 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ y $V_{m,prop}=75.129 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) y la forma de los componentes. También podría ser debido a que la interacción dominante se realice entre especies moleculares de la misma especie, ya que en este caso el volumen molar ideal es mayor que el volumen molar real, sin embargo los datos obtenidos revelan que esta interacción se debilita a medida que aumenta la temperatura. Por otra parte, un V_m^E positivo podría indicar una mayor afinidad entre componentes disimilares con predominio de esta interacción.

Fig. 2: Volumen molar de exceso V_m^E de las mezclas binarias [Bmim][CF₃SO₃] + solvente a 283.15 K. ■ etanol; ▲ 1-propanol y ♦ agua.

Fig. 3: Volumen molar aparente V_ϕ de la mezcla binaria [Bmim][CF₃SO₃] + etanol a 283.15 K.

Para examinar el efecto de la cadena alquílica sobre el comportamiento volumétrico de los sistemas en estudio, se procedió a comparar simultáneamente la gráfica de V_m^E vs X_{LI} , sólo a una temperatura tal como se observa en la figura 2, ya que para las demás temperaturas el comportamiento es similar. Es evidente, que a medida que se incrementa la cadena alquílica la curva resultado de la correlación se corre hacia la derecha y el mínimo se hace menos negativo. Esta tendencia se atribuye a las interacciones específicas y al efecto de empaquetamiento, que disminuye con el aumento de la longitud de cadena del alcohol. Esta misma tendencia de los sistemas LI + n-alcohol con la temperatura y la longitud de cadena fueron reportadas por Domanska, para [Mmim][MeSO₄], [Bmim][MeSO₄] y [Bmim][OcSO₄]; y por González, para [Omim][Cl] (Domanska et al., 2006; González, Alonso, 2006). Es de aclarar que el V_m^E no siempre es negativo para todos los sistemas citados: puede ser positivo o negativo, pero aumenta siempre cuando la temperatura disminuye o la cadena del alcohol aumenta.

En este trabajo también se evaluó, el volumen molar aparente V_ϕ / (cm³·mol⁻¹) usando la ecuación (3). (Páez, M., Vergara, M., Montes, E., 2013)

$$V_\phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{\rho_0 \rho m_2} \quad (3)$$

Donde, ρ_0 es la densidad del disolvente puro y m es la molalidad del [Bmim][CF₃SO₃] en (mol·kg⁻¹). Los valores obtenidos para el volumen molar aparente a la temperatura de 298.15 K se muestran en la figura 3, ya que este comportamiento es similar para las otras temperaturas y los otros sistemas. Como se observa en la figura 3, el volumen molar aparente V_ϕ aumenta exponencialmente a bajas molalidades y tiende a alcanzar un valor constante cuando la concentración de líquido iónico es alta. Los estudios de mezclas binarias (alcohol + sal de bromuro) (Zafarani-Moattar et al., 2007), han demostrado que estos sistemas tienen un comportamiento similar al obtenido en este trabajo para el líquido iónico [Bmim][CF₃SO₃]. Este comportamiento se puede atribuir al hecho de que a dilución infinita, el volumen molar aparente no se ve afectado por las interacciones ion-ion y es una medida únicamente de la interacción ion-solvente, mientras que a altas concentraciones son las interacciones ion-ion las que juegan un papel determinante (Sadeghi et al., 2009; Zafarani-Moattar et al., 2005). A partir de los datos del volumen molar aparente se evaluó, el volumen molar aparente límite usando el procedimiento sugerido por Redlich y Meyer (Redlich et al., 1964; Helgeson et al., 1974) de acuerdo con la ecuación (4).

$$V_\phi - S_V m^{0.5} = V_\phi^0 + b_V m \quad (4)$$

Donde b_V es una constante de desviación empírica y S_V es la pendiente límite de Debye- Hückel, la cual para electrolitos tipo 1:1 en función de la temperatura en °C, viene dada por la expresión:

$$S_V = 1.4447 + 1.6799 \cdot 10^{-2}t - 8.4055 \cdot 10^{-6}t^2 + 5.5153 \cdot 10^{-7}t^3 \quad (5)$$

Después de aplicar la ecuación de Redlich y Meyer (Redlich et al., 1964), juntamente con la ecuación (5) a los sistemas de estudio, se obtienen los resultados para el volumen molar aparente límite V_ϕ^0 , y los valores de b_V tal como se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores típicos de los parámetros de la ecuación de Redlich y Meyer: V_ϕ^0 , b_V , y expansibilidad molar aparente límite ϕ_E^0 de las mezclas [Bmim][CF₃SO₃] + agua, etanol y 1-propanol, desde 283.15 K a 308.15 K.

Propiedad	T /K					
	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15
Agua + [Bmim][CF ₃ SO ₃]						
$V_\phi^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	216.51±0.10	217.12±0.20	218.04±0.20	218.83±0.20	219.63±0.30	220.61±0.30
$b_V / (\text{Kg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$	-0.172±0.006	-0.174±0.008	-0.190±0.010	-0.209±0.010	-0.221±0.010	-0.242±0.020
$\phi_E^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-0.357±0.3	-0.356±0.3	-0.355±0.3	-0.354±0.3	-0.353±0.3	-0.352±0.3
Etanol + [Bmim][CF ₃ SO ₃]						
$V_\phi^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	213.97±0.05	214.65±0.05	215.20±0.04	215.76±0.05	216.43±0.05	217.08±0.05
$b_V / (\text{Kg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$	-0.321±0.006	-0.311±0.006	-0.317±0.006	-0.323±0.006	-0.312±0.006	-0.298±0.006
$\phi_E^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-0.0055±0.2	-0.0053±0.2	-0.0051±0.2	-0.0049±0.2	-0.0047±0.2	-0.0045±0.2
1-Propanol + [Bmim][CF ₃ SO ₃]						
$V_\phi^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	217.73±0.30	218.30±0.30	218.96±0.30	219.52±0.30	220.17±0.20	220.72±0.20
$b_V / (\text{Kg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$	-1.615±0.200	-1.61±0.100	-1.565±0.100	-1.562±0.100	-1.512±0.100	-1.507±0.100
$\phi_E^0 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.123±0.1	0.122±0.1	0.121±0.1	0.120±0.1	0.119±0.1	0.118±0.1

Para explicar el valor positivo del volumen molar aparente límite a todas las temperaturas del líquido iónico estudiado, recurrimos al argumento de considerar a éste como el resultado de cuatro contribuciones de acuerdo con la siguiente ecuación empírica (Shekaari et al., 2011).

$$V_\phi^0 = V_{in} - V_{elec} \pm V_{str} + V_{HB} \quad (6)$$

Es claro que los efectos que explican el valor positivo del volumen molar aparente límite a todas las temperaturas son los siguientes: i) el volumen intrínseco (V_{in}) característica inherente a los iones y el volumen por puentes de hidrógeno (V_{HB}), debido a la intensificación de los puentes de hidrógeno en la solución; así como el volumen estructural, V_{str} , el cual podría contribuir positiva o negativamente a V_ϕ^0 , esta contribución dependerá de si el soluto es formador o disruptor de la estructura del solvente, en nuestro caso, esta contribución es positiva para los sistemas: LI + agua o etanol y negativa para el sistema: LI + 1-propanol y finalmente la contribución negativa a este volumen, la cual viene dada en términos del efecto de electrostricción (V_{elec}).

Adicionalmente, el volumen molar aparente límite V_ϕ^0 se correlacionó en función de la temperatura, con ayuda de la ecuación (7).

$$V_\phi^0 = a_0 + bT + cT^2 \quad (7)$$

Donde a_0 , b y c son constantes empíricas y T es la temperatura absoluta. Con el propósito de aplicar la ecuación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_\phi^0}{\partial T^2} \right)_P \quad (8)$$

Como base para examinar cómo se afecta la estructura del solvente en solución por la adición del LI en términos de la expansibilidad térmica. Este razonamiento nos permite clasificar a este soluto como

formador o disruptor de la estructura del solvente en solución. De acuerdo, con el criterio propuesto por Hepler (Hepler et al., 1969; Muhammad et al., 2010) o criterio de hidrofobicidad, la segunda derivada del volumen molar parcial límite con la temperatura refleja la hidrofobicidad del soluto, de tal forma que:

Si $\left(\frac{\partial V_{\phi}^0}{\partial T}\right)_p > 0$ y $\left(\frac{\partial^2 V_{\phi}^0}{\partial T^2}\right)_p < 0$ el soluto se considera hidrofílico;

Si $\left(\frac{\partial V_{\phi}^0}{\partial T}\right)_p < 0$ y $\left(\frac{\partial^2 V_{\phi}^0}{\partial T^2}\right)_p > 0$ el soluto se considera hidrofóbico;

Donde; $\phi_E^0 = \left(\frac{\partial V_{\phi}^0}{\partial T}\right)_p$ es la llamada expansibilidad molar aparente límite.

Los valores de la expansibilidad molar aparente límite ϕ_E^0 se muestran en la Tabla 3. Puede verificarse que ϕ_E^0 de este líquido iónico con agua ó etanol, presentan una primera derivada negativa $(\partial V_{\phi}^0/\partial T)_p < 0$ y una segunda derivada positiva $(\partial^2 V_{\phi}^0/\partial T^2)_p > 0$; mientras que para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + 1-propanol, la ϕ_E^0 presenta una primera derivada positiva $(\partial V_{\phi}^0/\partial T)_p > 0$ y segunda derivada negativa $(\partial^2 V_{\phi}^0/\partial T^2)_p < 0$, con valores numéricos para la segunda derivada de: $0.0002 \pm 8 \times 10^{-5}$, $0.00004 \pm 6 \times 10^{-6}$ y $-0.0002 \pm 4 \times 10^{-5}$, respectivamente. Lo que evidencia de acuerdo con Hepler, que este líquido iónico en los dos primeros sistemas, se comporta como una sustancia formadora de la estructura del solvente, contrario a lo encontrado para este mismo líquido en agua a concentraciones y temperaturas más altas; en tanto, que para el tercer sistema se comporta solvofílicamente (Hepler et al., 1969; Muhammad et al., 2010).

CONCLUSIONES

i) Se reportan datos de densidad y propiedades volumétricas para las mezclas de trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][CF₃SO₃] con etanol, 1-propanol, y agua en todo el intervalo de fracción molar a las temperaturas de 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, y 308.15K respectivamente.

ii) Del V_m^E para las mezclas de [Bmim][CF₃SO₃] con etanol, 1-propanol y agua se puede concluir que presentan un comportamiento complejo con valores positivos y negativos, lo que podrían estar indicando que existe una mayor afinidad entre componentes disimilares con predominio de esta interacción, si es positivo y un valor negativo indica que existen diferencias en tamaño molecular, la forma de los componentes y también debido a que la interacción dominante se realice entre especies moleculares de la misma especie; para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + etanol es evidente, que los valores de V_m^E son negativos en la región rica en alcohol y positivos en la región rica en LI a todas las temperatura de estudio, mientras, que para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + 1-propanol, se observa que el volumen molar de exceso V_m^E es positivo en la región rica en alcohol y negativo en la región rica en LI, excepto a las dos últimas temperaturas (303.15 y 308.15) K. Y para la mezcla de LI con agua el V_m^E resulta negativo, particularmente en la región diluida y a temperaturas entre 283.15 K - 298.15 K.

iii) Con respecto, al efecto de la cadena alquílica sobre el comportamiento volumétrico de los sistemas en estudio, se pudo notar, que a medida que se incrementa la cadena alquílica la curva resultado de la correlación (V_m^E vs X_{LI}) se corre hacia la derecha y el mínimo se hace menos negativo. Esta tendencia se atribuye a las interacciones específicas y al efecto de empaquetamiento, que disminuye con el aumento de la longitud de cadena del alcohol.

iv) Se pudo verificar que ϕ_E^0 de este líquido iónico con agua ó etanol, presentan una primera derivada negativa y una segunda derivada positiva mientras que para la mezcla [Bmim][CF₃SO₃] + 1-propanol, la ϕ_E^0 presenta una primera derivada positiva y segunda derivada negativa. Esto evidencia de acuerdo con Hepler, que este líquido iónico en los dos primeros sistemas, se comporta como una sustancia formadora de la estructura del solvente, contrario a lo encontrado para este mismo líquido en agua a concentraciones y temperaturas más altas; en tanto, que para el tercer sistema se comporta solvofílicamente, es decir que prefiere interactuar con las moléculas del solvente (1-propanol) que consigo mismo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Abareshi, M., Goharshadi, E.K., Zebarjad, S.M., *Thermodynamic properties of the mixtures of some ionic liquids with alcohols using a simple equation of state*, doi:10.1016/j.molliq.2009.08.004, J. Mol. Liq. 149, 66–73 (2009)
- Bahadur, I., *Excess Molar Volume and Isentropic Compressibility for Binary or Ternary Ionic Liquid Systems*, Thesis of Doctor, Durban University of Technology, Faculty of Applied Sciences, South Africa, (2008)
- Benson, G.C. y Kiyohara, O., *Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Nonelectrolytes. I. Excess Volumes of Water - n-Alcohol Mixtures at Several Temperatures*, doi: 10.1007/BF00646798, J. Solution Chem. 9(10), 791-804 (1980)
- Deenadayalu, N. and Bhujrajh, P., *Density, Speed of Sound, and Derived Thermodynamic Properties of I.Ls [EMIM]⁺[BETI]⁻ or ([EMIM]⁺[CH₃(OCH₂CH₂)₂OSO₃]⁻ + Methanol or Acetone) at T=(298.15, 303.15, 313.15) K*, doi: 10.1021/je700648c, J. Chem. Eng. Data. 53, 1098-1102 (2008)
- Domanska, U. y Laskowska, M., *Temperature and Composition dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of 1-Butyl-3-methylimidazolium Thiocyanate + 1-Alcohols*, doi: 10.1021/je8008254, J. Chem. Eng. Data. 54, 2113–2119 (2009)
- Domanska, U., Pobudkowska, A., Wisniewska, A., *Solubility and Excess Molar Properties of 1,3-Dimethylimidazolium Methylsulfate, or 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methylsulfate, or 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate Ionic Liquids with n-Alkanes and Alcohols: Analysis in Terms of the PFP and FBT Models*, doi: 10.1007/s10953-005-9002-0, J. Solution Chem. 35, 311-334 (2006)
- Frenkel, M. Hong, X. Wilhoit, R.C. K.R. Hall, *Thermodynamic Properties of Organic Compound and their Mixtures*, ISSN: 0942-7996(Physical Chemistry), Springer, Berlin, (1998)
- Garcia-Miaja, G., Troncoso, J., Romaní, L., *Excess molar properties for binary systems of alkylimidazolium-based ionic liquids + nitromethane. Experimental results and ERAS-model calculations*, doi:10.1016/j.jct.2008.09.002, J. Chem. Thermodyn. 41, 334-341 (2009)
- Ge, M.L. y otros cuatro autores., *Densities and Viscosities of 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethane sulfonate + H₂O Binary Mixtures at T = (303.15 to 343.15) K*, doi: 10.1021/je8003832, J. Chem. Eng. Data. 53, 2408–2411 (2008)
- González, B., Calvar, N., Gómez, E., Domínguez, A., *Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K*, doi:10.1016/j.jct.2007.05.004, J. Chem. Thermodyn. 39, 1578–1588 (2007)
- González, E.J., Alonso, L., Domínguez, A., *Physical properties of binary mixtures of the ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium chloride with methanol, ethanol, and 1-propanol at T = (298.15, 313.15, y 328.15) K and at P=0,1 MPa*, doi: 10.1021/je060123k, J. Chem. Eng. Data. 51, 1446-1452 (2006)
- González, E.J., Calvar, N., Domínguez, Á., Macedo, E.A., *Osmotic and apparent molar properties of binary mixtures alcohol + 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid*, doi: 10.1016/j.jct.2013.01.032, J. Chem. Thermodyn. 61, 64–73 (2013)
- González, E.J., Domínguez, Á. and Macedo, E.A., *Physical and excess properties of eight binary mixtures containing water and ionic liquids*, doi: 10.1021/je201334p, J. Chem. Eng. Data. 57, 2165-2176 (2012)
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., *Theoretical prediction of the Thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and Temperatures*, <http://earth.geology.yale.edu/~ajs/Helgeson/1199.pdf>, Am. J. Sci. 274, 1199-1261 (1974)
- Hepler, L.G., *Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions*, doi: 10.1139/v69-762, Can J. Chem. 47(24), 4613-4617 (1969)
- Jiang, H., y otros cinco autores., *Density and surface tension of pure ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium L-lactate and its binary mixture with alcohol and water*, doi:10.1016/j.jct.2013.04.015, J. Chem. Thermodyn. 64, 1–13 (2013)
- Maham, Y., y otros tres autores., *Volumetric properties of aqueous solutions of monoethanolamine, mono- and dimethylethanolamines at temperatures from 5 - 80°C*, doi:10.1016/S0040-6031(01)00812-7, Thermochim. Acta. 386, 111-118 (2002)

- Mokhtarani, B., y otros cinco autores., *Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at several temperatures*, doi:10.1016/j.jct.2009.06.023, J. Chem. Thermodyn. 41, 1432–1438 (2009)
- Muhammad, J.Q., Mansoor, A.Ch., Effect of temperature on volumetric and viscometric properties of some non-steroidal anti-inflammatory drugs in aprotic solvents, doi:10.1016/j.jct.2010.03.009, J. Chem. Thermodyn. 42, 951–956 (2010)
- Pandharinath S.N., Meera, C.J., and Mehdi, H., *Density and Viscosity of Mixtures of Nitrobenzene with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol and 2-Methylpropan-2-ol at 298.15 and 303.15 K*, doi: 10.1021/je00020a044, J. Chem. Eng. Data. 40, 931-934 (1995)
- Páez, M., Lafont, J., Alvis, A., *Densidades y Propiedades Volumétricas de Mezclas N,N-Dimetilformamida + Agua a Presión Constante de 98.93 kPa y a varias Temperaturas*, doi:10.1612/inf.tecnol.4117bit.08, Inf. Tecnol. 20, 47-54 (2009)
- Páez, M., Vergara, M., Montes, E., *Parámetros de Interacción Ión Volumétricos del Sistema 1-Butil-3-Metil Imidazolio Trifluorometanosulfonato + Agua a varias Temperaturas*, doi:10.4067/S0718-07642013000600008, Inf. Tecnol. 24, 47-58 (2013)
- Redlich, O. y Meyer, D.M., *The Molal Volumes of Electrolytes*, doi: 10.1021/cr60229a001, Chem. Rev. 64, 221-227 (1964)
- Riddick, J.A., Bunger, W.B., *Organic Solvents Physical properties and Methods of purification, Techniques of Chemistry*, ISBN: 0471927260, Third Edition, Wiley-Interscience, United States, (1970)
- Romero, C.M., Páez M.S., Pérez, D., *A comparative study of the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1-propanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, and 1,2,3-propanetriol at various temperatures*, doi:10.1016/j.jct.2008.07.005, J. Chem. Thermodyn. 40, 1645–1653 (2008)
- Sadeghi, R., Shekaari, H., Hosseini, R., *Effect of alkyl chain length and temperature on the thermodynamic properties of ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous and non-aqueous solutions at different temperatures*, doi:10.1016/j.jct.2008.09.005, J. Chem. Thermodyn. 41, 273–289 (2009)
- Shamsipur, M., y otros cinco autores., *Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, doi:10.1016/j.molliq.2010.08.005, J. Mol. Liq. 157, 43–50 (2010)
- Shekaari, H., Armanfar, E., *Apparent molar volumes and expansivities of aqueous solutions of ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium alkyl sulfate at T = (298.15–328.15) K*, doi:10.1016/j.fluid.2011.01.001, Fluid Phase Equilib. 303, 120-125 (2011)
- Smirnova, S.V. y otros tres autores., *Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6*, doi: 10.1007/s00216-003-2398-8, Anal. Bioanal. Chem. 378, 1369-1375 (2004)
- Tomé, L.I.N., Domínguez, P.M., Cláudio, A.F., Freire, M.G., Marrucho, I.M., Cabeza, O. and Coutinho, J.A. P., *On the Interactions between Amino Acids and Ionic Liquids in Aqueous Media*, doi: 10.1021/jp906481m, J. Phys. Chem. B, 113, 13971–13979, (2009)
- Tórres, R.B., Marchiore, A.C.M., Volpe, P.L.O., *Volumetric properties of binary mixtures of (water + organic solvents) at temperatures between T = 288.15 K and T = 303.15 K at p = 0.1 MPa*, doi: 10.1016/j.jct.2005.07. 012, J. Chem. Thermodyn. 38, 526-541 (2006)
- Valderrama, J.O. y Rojas R.E., *Avances en la Predicción de Propiedades Físicas, Físico-Químicas y de Transporte de Líquidos Iónicos*, doi:10.1612/inf.tecnol.2003it.09, Inf. Tecnol., 20(4), 149-160 (2009)
- Ventura, M.S.P. y otros cinco autores., *Evaluation of Anion Influence on the Formation and Extraction Capacity of Ionic-Liquid-based Aqueous biphasic Systems*, doi: 10.1021/jp903286d, J. Phys. Chem B. 113, 9304-9310 (2009)
- Zafarani-Moattar, M.T., Shekaari, H., *Density and speed of sound of lithium bromide with organic solvents: Measurement and correlation*, doi: 10.1016/j.jct.2007.04.006, J. Chem. Thermodyn. 39, 1649–1660 (2007)
- Zafarani-Moattar, M.T., Shekaari, H., *Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at T = (298.15 to 318.15) K*, doi:10.1016/j.jct.2005.01.009, J. Chem. Thermodyn. 37, 1029–1035 (2005)