

Procesos de separación empleando tecnología de membranas y líquidos iónicos

A.P. de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, A. Ginestá*, S. Sánchez Segado, A. Larrosa-Guerrero, E. García-Bernal, M.J. Escasaín, L.J. Lozano, C. Godínez
 Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial
 Grupo de investigación Ingeniería Química y de Procesos
 Tel. 968 325 548 *e-mail: anahi.ginesta@cetenma.es

Resumen Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos (SILMs) han despertado gran interés en los últimos años. Une las ventajas del empleo de procesos de membranas, con las ventajas que ofrecen las propiedades características de los líquidos iónicos. Debido a estas ventajas, las SILMs han encontrado aplicación en diferentes campos. El objetivo de esta revisión es describir algunos de los campos en los que recientemente las SILMs han encontrado aplicación, como la separación de compuestos orgánicos, de mezcla de gases y de iones pequeños; la pervaporación y permeación de vapor, la detección de trazas de tóxicos y la combinación de reacciones biocatalizadas con SILMs. Se describen brevemente varios trabajos realizados sobre cada aplicación, que validan su empleo práctico.

1 Introducción

Muchos de los procesos productivos implantados en la industria química requieren elevados consumos de energía y generan grandes cantidades de residuos, por lo que se incrementa la necesidad de reemplazarlos por nuevas tecnologías de impacto medioambiental nulo. Así, el continuo desarrollo tecnológico que se está llevando a cabo en todas las áreas científicas, pretende la optimización de los procesos para alcanzar los máximos rendimientos con el menor impacto ambiental posible.

Los líquidos iónicos (ILs) representan una alternativa con enorme potencial. Son sales compuestas generalmente por un catión orgánico y un anión inorgánico que se encuentran en estado líquido a temperaturas próximas a la ambiente. Se les ha atribuido el calificativo de “verdes” por el hecho de presentar una presión de vapor casi nula a temperatura ambiente, siendo fácilmente reciclables y reutilizables.

En la misma línea, los procesos de separación basados en la tecnología de membranas son una alternativa prometedora para conseguir una gestión más eficiente de los recursos. Dentro de dichos procesos, el uso de membranas líquidas soportadas (SLMs) ha recibido un interés creciente en los últimos años. Estas consisten en soportes porosos en los cuales se ocluye un líquido. La cantidad de disolvente necesario es mínima y tienen lugar en una única etapa. Sin embargo, su uso industrial es limitado, debido a la poca estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo. El uso de los líquidos iónicos a temperatura ambiente como fase líquida en SLMs es interesante debido a la posibilidad de obtener membranas líquidas soportadas más estables gracias a su carácter no volátil, a la posibilidad de minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y del anión del líquido iónico y a la alta fuerza capilar asociada a

su elevada viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del líquido iónico de los poros bajo presión. Todo ello hace posible obtener SLMs estables, sin pérdida observable de líquido iónico a la atmósfera o a las fases en contacto. Otras propiedades interesantes de los líquidos iónicos para ser utilizados en SLMs son su elevada estabilidad térmica, su alta conductividad iónica, su nula inflamabilidad y su capacidad de disolver una amplia variedad de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos a la vez que son inmiscibles con numerosos compuestos orgánicos.

2 Campos de aplicación de las membranas líquidas soportadas

El uso de membranas soportadas de líquidos iónicos en diferentes campos de aplicación ha recibido una creciente atención durante la última década debido a las ventajas que las SILMs ofrecen.

2.1 Separación de compuestos orgánicos

Una aplicación de los ILs para separar compuestos orgánicos radica en la biosíntesis de ésteres orgánicos usados en industrias de perfumes y sabores y puede llevarse a cabo con la transesterificación de ésteres vinílicos y alcoholes, catalizada por enzimas en medios no convencionales [1, 2]. Por tanto, cuando la reacción bioquímica alcanza el equilibrio, el medio de reacción consta de una mezcla de compuestos orgánicos. La posibilidad de emplear las SILMs para la separación selectiva de estas mezclas de reacción ha sido ampliamente analizada [2-4].

Estos resultados sugieren que las SILMs pueden usarse para la separación selectiva de ésteres orgánicos de la mezcla de reacción. Tras conocer la viabilidad del uso de ILs para la separación selectiva de mezclas de reacción de transesterificación, los investigadores han tratado de establecer reglas para el diseño óptimo de ILs para su uso en estas separaciones [5]. Se encontró que los valores de

permeabilidad dependen principalmente de la composición del anión del IL. Para un catión dado, la selectividad del depende del anión que lo compone.

2.2 Separación de mezclas de gases

Las SILMs pueden ser potencialmente utilizadas en aplicaciones industriales, para sistemas de baja presión como el tratamiento del biometano de los digestores anaerobios y la captación de CO₂ de los gases de escape de las chimeneas.

También se ha estudiado la separación selectiva de los pares de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ usando SILMs sobre PVDF y membranas de poliétersulfona o sobre films de monómeros de ILs con grupos polimerizables como estireno y acrilato [6, 7].

Recientemente, la separación y enriquecimiento del biohidrógeno del CO₂ y N₂ también se ha ensayado utilizando SILMs [8, 9]. Esta separación es el paso previo para la utilización de la mezcla gaseosa de procesos de fermentación (H₂, CO₂ y N₂) en las pilas de combustible, ya que la concentración del H₂ en la mezcla no es lo suficientemente alta como para su utilización directa. Se utilizó un amplio rango de ILs soportados en PVDF. Se observó que las SILMs preparadas tenían una permeabilidad mucho mayor para el CO₂ que para el N₂ y el H₂.

2.3. Pervaporación y permeación de vapor

Las SILMs también pueden ser aplicadas con éxito en la separación de varias mezclas líquidas o gaseosas por pervaporación o permeación con vapor [10-12]. El mayor problema asociado a la recuperación con estas técnicas es el compromiso entre la selectividad y el caudal de permeado: una alta selectividad del soluto implica el uso de condiciones que conducen a un bajo flujo de materia en la membrana. Este problema puede mitigarse empleando una técnica en la que el disolvente no permee a través de la membrana, p.e. las SILMs. En este caso, la selectividad el soluto sobre el disolvente puede ser ilimitada y el proceso podría operarse bajo condiciones que proporcionen flujos elevados [10].

2.4. Aplicaciones analíticas

Las SILMs también pueden encontrar aplicación en la determinación de trazas de tóxicos. Debido a la baja concentración de algunos tóxicos y a la complejidad de las muestras ambientales, es necesaria una etapa de enriquecimiento antes del análisis instrumental. La extracción líquido-líquido (LLE) y la extracción en fase sólida (SPE) son las técnicas más empleadas para la separación o preconcentración de tóxicos en muestras ambientales; sin embargo, requieren grandes cantidades de disolventes orgánicos, que son peligrosos (en forma de COVs) para el ambiente. Por ello, en los últimos años se han desarrollado varias técnicas de microextracción que usan ninguna o una pequeña cantidad de disolventes. Entre ellas, la microextracción en fase líquida (LPME) y en fase

sólida (SPME) son las dos técnicas predominantes en el análisis de tóxicos [13].

2.5. Combinación de reacciones

La combinación de reacciones biocatalizadas con SILMs ha demostrado ser un proceso integrado de reacción/separación prometedor para la síntesis de productos farmacéuticos y de química fina. Una de las aplicaciones más interesantes de estos sistemas es la resolución cinética de alcoholes racémicos ya que integran la acción catalítica enantioselectiva y la permeabilidad selectiva de compuestos a través de la SILM, lo que permite la conversión y la separación de los enantiómeros en un solo paso [14-16].

2.6. Recuperación de iones metálicos

Se han realizado varios estudios de LLE de metales en los que se sustituyen los disolventes orgánicos convencionales por ILs [17-19], utilizando un agente quelante como extractante. Por su parte, de los Ríos *et al.* [20, 21] llevaron a cabo extracciones de metales de disoluciones acuosas hidrocloradas con ILs en ausencia de agentes quelantes, observando que la composición del IL utilizado tiene una fuerte influencia en el proceso de extracción. En la actualidad, estos investigadores trabajan sobre la extracción de metales de disoluciones hidrocloradas con SILMs.

3 Conclusiones

Las SILMs han sido utilizadas en diferentes campos de aplicación para un amplio rango de procesos de separación gracias a la posibilidad de diseñar el líquido iónico ideal para cada problema de separación. La aparición de un número considerable de nuevos ILs, cada vez más específicos, ha abierto un nuevo campo de aplicación de las SILMs. El uso de esta nueva tecnología en procesos industriales podría incluso minimizar la generación de residuos y ahorrar en consumo energético, mientras proporciona productos de alta calidad. Tal y como se ha mostrado a lo largo de esta revisión, la tecnología de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos han seguido un incesante progreso durante los últimos diez años, y no se vislumbra un fin a sus progresos en el futuro.

Referencias

- [1] de los Ríos, A.P., F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, et al., "Synthesis of flavour esters using free *Candida antarctica* lipase B in ionic liquids", *Flavour and Fragrance Journal*, pp. 319-322, vol. 23. 1099-1026: ISBN/1099-1026, (2008).
- [2] Hernández-Fernández, F.J., A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, et al., "Kinetic resolution of 1-phenylethanol integrated with separation of substrates and products by a supported ionic liquid membrane", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, pp. 190-195, vol. 82. 0268-2575: ISBN/0268-2575, (2007).

- [3] de los Ríos, A.P., F.J. Hernández-Fernández, M. Rubio, et al., "Highly selective transport of transesterification reaction compounds through supported liquid membranes containing ionic liquids based on the tetrafluoroborate anion", *Desalination*, pp. 101-104, vol. 250. 0011-9164: ISBN/0011-9164, (2010).
- [4] de los Ríos, A.P., F.J. Hernández-Fernández, M. Rubio, et al., "Prediction of the selectivity in the recovery of transesterification reaction products using supported liquid membranes based on ionic liquids", *J. Membr. Sci.*, pp. 73-80, vol. 293. 0376-7388: ISBN/0376-7388, (2007).
- [5] de los Ríos, A.P., F.J. Hernández-Fernández, H. Presa, et al., "Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds", *Journal of Membrane Science*, pp. 81-85, vol. 328. 0376-7388: ISBN/0376-7388, (2009).
- [6] Bara, J.E., S. Lessmann, C.J. Gabriel, et al., "Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 5397-5404, vol. 46. 0088-5885: ISBN/0088-5885, (2007).
- [7] Scovazzo, P., D. Havard, M. McShea, et al., "Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, pp. 41-48, vol. 327. 0376-7388: ISBN/0376-7388, (2009).
- [8] Cserjési, P., N. Nemestóthy, A. Vass, et al., "Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids", *Desalination*, pp. 743-747, vol. 245. 0011-9164: ISBN/0011-9164, (2009).
- [9] Neves, L.A., N. Nemestóthy, V.D. Alves, et al., "Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes", *Desalination*, pp. 311-315, vol. 240. 0011-9164: ISBN/0011-9164, (2009).
- [10] Izák, P., M. Köckerling, and U. Kragl, "Solute transport from aqueous mixture through supported ionic liquid membrane by pervaporation", *Desalination*, pp. 96-98, vol. 199. 0011-9164: ISBN/0011-9164, (2006).
- [11] Izák, P., W. Ruth, Z. Fei, et al., "Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation", *Chemical Engineering Journal*, pp. 318-321, vol. 139. 1385-8947: ISBN/1385-8947, (2008).
- [12] Matsumoto, M., K. Ueba, and K. Kondo, "Vapor permeation of hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids", *Desalination*, pp. 365-371, vol. 241. 0011-9164: ISBN/0011-9164, (2009).
- [13] Sun, P. and D.W. Armstrong, "Ionic liquids in analytical chemistry", *Analytica Chimica Acta*, pp. 1-16, vol. 661. 0003-2670: ISBN/0003-2670, (2010).
- [14] Miyako, E., T. Maruyama, N. Kamiya, et al., "Use of ionic liquids in a lipase-facilitated supported liquid membrane", *Biotechnol. Letters*, pp. 805-808, vol. 25. 1573-6776: ISBN/1573-6776, (2003).
- [15] Hernández-Fernández, F.J., A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, et al., "Integrated reaction/separation processes for the kinetic resolution of rac-1-phenylethanol using supported liquid membranes based on ionic liquids", *Chemical Engineering and Processing*, pp. 818-824, vol. 46. 0255-2701: ISBN/0255-2701, (2007).
- [16] Hernández-Fernández, F.J., A.P. de los Ríos, F. Tomás-Alonso, et al., "On the development of an integrated membrane process with ionic liquids for the kinetic resolution of rac-2-pentanol", *Journal of Membrane Science*, pp. 238-246, vol. 314. 0376-7388: ISBN/0376-7388, (2008).
- [17] Heitzman, H., B.A. Young, D.J. Rausch, et al., "Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers", *Talanta*, pp. 527-531, vol. 69. 0039-9140: ISBN/0039-9140, (2006).
- [18] Sun, X.Q., B. Peng, J. Chen, et al., "An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent", *Talanta*, pp. 1071-1074, vol. 74. 0039-9140: ISBN/0039-9140, (2008).
- [19] Wei, G.-T., Z. Yang, and C.-J. Chen, "Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions", *Analytica Chimica Acta*, pp. 183-192, vol. 488. 0003-2670: ISBN/0003-2670, (2003).
- [20] de los Ríos, A.P., F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, et al., "Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids", *Journal of Chemical & Engineering Data*, pp. 605-608, vol. 55. 0021-9568: ISBN/0021-9568, (2010).
- [21] de los Ríos, A.P., F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, et al., "Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos", *III Jornadas de Introducción a la Investigación UPCT*, pp. 29-31, vol. 3. 1888-8356: ISBN/1888-8356, (2010).