

LÍQUIDOS IÓNICOS: HACIA EL DESARROLLO DE SISTEMAS SUSTENTABLES DE SEPARACIÓN

Diana Cholico-González
Rafael Ríos Vera
M. P. Gonzalez Muñoz
Ricardo Navarro
Inelda Saucedo
Mario Avila-Rodríguez*

Botellas (fragmento)

Resumen

En este trabajo se muestran, de manera sucinta, aspectos generales y algunas de las aplicaciones de los Líquidos Iónicos (LI), adentrándonos en los aspectos relacionados con procesos de separación que utilicen como solvente o extractante a los LI, con el objetivo de desarrollar técnicas de separación que tengan un impacto mínimo en el medio ambiente (técnicas de separación sustentables), tanto para la recuperación de especies contaminantes, como en la recuperación de especies con un valor agregado importante. ■

Introducción

Después del auge que han tenido los LI en el desarrollo de la “Química Verde”, debido a sus peculiares propiedades, se han estudiado varias potenciales aplicaciones. Una de ellas es en los sistemas de separación (extracción líquido-líquido), jugando un papel importante como diluyente (disolvente) de especies activas (extractantes) o bien como extractantes para la recuperación de iones metálicos en solución. Concretamente, los LI derivados de fosfonio (Cyphos IL) han sido empleados para atacar

*Profesores Investigadores del
Departamento de Química,
sede Pueblito de Rocha, Universidad
de Guanajuato.
avilam811@hotmail.com

algunas de las problemáticas presentadas a nivel industrial obteniendo resultados que muestran la factibilidad de su utilización en estos sistemas. De esta manera, en este trabajo se describe el concepto de “Líquido iónico” y a partir de su naturaleza y propiedades se muestran las diferentes clasificaciones que pueden tener. Las aplicaciones de los LI son muy variadas, aquí en particular nos enfocaremos a la separación por extracción líquido-líquido en donde los LI tienen un gran potencial de aplicación, debido a su muy baja presión de vapor, lo cual los ubica como disolventes que no generan contaminación atmosférica.

Aspectos generales de los líquidos iónicos

El término “Líquido iónico” deja poco lugar a la interpretación; son sustancias compuestas enteramente por aniones y cationes en estado líquido, aunque prácticamente cualquier sal fundida a cualquier temperatura cabría bajo esta definición. Y es que su gran popularidad

hoy día no está dada por su composición (bastante singular y atractiva para la ciencia) sino a sus propiedades fisicoquímicas, particularmente su baja o nula capacidad de evaporarse (presión de vapor) lo que ha llevado a catalogarlos como solventes verdes, potenciales sustitutos de los solventes orgánicos tan contaminantes en muchos procesos industriales y todo esto, con sustancias que ya son líquidas por debajo de los 100°C (Niedermeyer *et al.*, 2012).

Aunque el concepto moderno apenas ha cumplido un par de décadas, el trabajo previo con compuestos con propiedades similares inició al menos hace sesenta años de manera formal y un sinnúmero de términos fueron acuñados en su momento: sal fundida a temperatura ambiente, sal fundida de baja temperatura, fluido iónico o sal orgánica líquida, todo lo cual hace que hoy en día sea difícil seguir la pista de las investigaciones que se realizaron.

A pesar de todo lo anterior, la aproximación de Wilkes respecto al desarrollo de los LI resulta conveniente para formarse un panorama de su historia, sus tipos y sus aplicaciones (Wilkes, 2002).

Perfil histórico

Para ubicar al primer exponente de estas familias de compuestos, tendríamos que retroceder hasta el siglo XIX, para analizar una sustancia que en su momento fue simplemente denominada como un “aceite rojo”, que se presenta a partir de una reacción con compuestos aromáticos.



Persiana

Aunque los científicos de entonces no pudieron identificar la naturaleza de tal sustancia, los desarrollos en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del siglo XX demostraron que se trataba de una sal formada por el cloruro de aluminio, AlCl_3 , (la cual se usaba como acelerador de reacción) y el compuesto aromático. Sin embargo, aunque esta y otras variaciones en los sustituyentes fueron patentadas, ninguna tuvo un uso industrial, destino compartido por compuestos como los nitratos de alquilamonio (reportados como las primeras sales fundidas a temperatura ambiente por Walden en 1914 (Sun *et al.*, 2011)), los cloruros de cobre con cloruro de trietanolamina o los clatratos, que hoy en día calificarían todos como LI, los cuales en su época fueron producidos y sintetizados sin la conciencia clara de sus potenciales usos y solo hoy en día han vuelto a ser estudiados.

La experimentación formal con los medios iónicos inicia en los años 50 y 60, haciendo uso de sales iónicas fundidas a altas temperaturas, con las desventajas materiales y energéticas que esto representaba y que reducían casi por completo su aplicación fuera de la escala del laboratorio; y no fue sino hasta que se dio la síntesis de los cloroaluminatos, mezcla de NaCl-AlCl_3 , cuando se pensó en usos prácticos para ellos, no obstante que aún requerían aproximadamente 175°C para alcanzar su fusión.

El siguiente paso llegó con la experimentación de los cloroaluminatos de alquilpiridinio, conocidos desde 1951 (Hurley *et al.*, 1951) pero relegados hasta que se propuso su uso en baterías de aluminio a mediados de los sesentas. La temperatura de fusión de estas sustancias era de aproximadamente 40°C , sin

embargo su ventana de potencial eléctrico es muy reducida debido a la fácil reducción del catión butil piridinio. Es justamente la búsqueda de un catión con mayor estabilidad eléctrica la que promueve el nacimiento de la familia primigenia de los LI modernos, los alquilimidazolio.

Fue hasta 1992, cuando Wilkes y Zawarotko dan el gran paso con el desarrollo de los modernos LI

Los derivados de imidazolio generaron interés por ser los primeros medios completamente iónicos a temperatura ambiente, y muchas combinaciones variando la longitud de las cadenas alquílicas (Fannin *et al.*, 1984) en mezclas de imidazolio con AlCl_3 fueron probadas buscando mejorar sus propiedades. No obstante, el trabajo con ellos debía realizarse en ambientes cerrados, debido a su rápida descomposición al ser puestos en contacto con el agua. Por este motivo, la aplicación al problema de los electrolitos de las baterías de aluminio, que son ambientes cerrados, fue la mayor aplicación planteada durante gran parte de su desarrollo.

Fue hasta 1992, cuando Wilkes y Zawarotko dan el gran paso con el desarrollo de los modernos LI que no se descomponen en presencia de agua, sustituyendo los cloroaluminatos por aniones como el PF_6^- , el BF_4^- , el NO_3^- y otros (Wilkes *et al.*, 1992). Dicha propiedad fue el punto de partida para la experimentación de aplicaciones en muchas otras áreas de la química, como la extracción líquido-líquido, la catálisis o la síntesis orgánica, lo cual llevó a los Líquidos Iónicos al centro del debate en torno a la química verde.

La experimentación con LI creció de forma exponencial durante los años noventa, y dio origen a otras familias, la mayoría basadas en el nitrógeno: imidazolio, amonio cuaternario, piridinio o pirrolidinio y, más tarde, basadas en fósforo (sales de fosfonio) debido a la baja disponibilidad que existía del compuesto base de su síntesis; la tributildifosfina. Tal situación se solucionó a mediados de la última década del siglo XX y en la actualidad los LI a base de sales de fosfonio, revisten un gran interés debido a su producción a gran escala, lo que permite reducir sus costos y hace posible su uso a nivel industrial (Fraser *et al.*, 2009).

Los aniones y cationes más comunes que conforman los LI se pueden resumir en la figura 1.

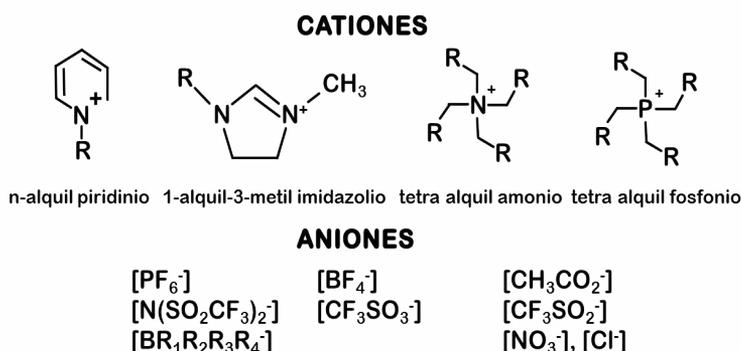


Figura 1. Cationes y aniones más comunes que conforman los Líquidos Iónicos.

En la actualidad, la experimentación con los LI crece y se diversifica, buscando mejorar la eficiencia en sus aplicaciones (a través de la variación en sus cationes y aniones, llegando a la sustitución con grupos funcionales completos, lo que dio origen a los LI de tarea específica) y desarrollando alternativas con menor impacto ambiental para que, “*conociendo el ciclo de vida completo de estas sustancias, se pueda hablar realmente de solventes verdes*” (Abu-Eishah, 2011).

Aplicaciones de los líquidos iónicos

Las investigaciones realizadas a la fecha han mostrado dos vertientes principales, una respecto al estudio de las propiedades de los LI y de los nuevos compuestos sintetizados, y la otra, en cuanto a la búsqueda de su aplicación una vez que se han conocido sus singularidades y características.

Las aplicaciones que han tenido en las pasadas décadas los LI, como solventes verdes, abarcan desde la industria

petroquímica hasta la industria nuclear. En el ámbito de la química orgánica, ha crecido el interés por aplicarlos como medio de reacción en una gran variedad de transformaciones y reacciones químicas que hasta entonces sólo podían efectuarse en medios enteramente orgánicos. Lo anterior, debido a que tienen la capacidad de disolver compuestos tanto orgánicos como inorgánicos y su alta estabilidad a elevadas temperaturas, con ello se supone una reducción de costos energéticos y

medioambientales, además de presentar una notable mejora en sus rendimientos.

El carácter no volátil de los LI se ha podido explotar para fabricar fases estacionarias en cromatografía de gases (CG)¹. Estas fases tienen propiedades específicas: son capaces de separar compuestos con buena efectividad, reduciendo así los costos de las columnas cromatográficas.

Los LI han sido considerados como sustitutos de dichos disolventes

Otra área de interés para la aplicación de los LI son los procesos de separación,

como son la extracción líquido-líquido, la extracción líquido-sólido o las membranas líquidas soportadas o emulsionadas.

La extracción líquido-líquido se puede definir como la separación de un soluto de interés de una mezcla contenida en una fase (generalmente acuosa) a otra fase inmisible (fase orgánica), con el fin de efectuar la separación, purificación y/o concentración de los solutos en cuestión (ver figura 2). La extracción de iones metálicos requiere la utilización de una especie activa (extractante) que debe favorecer la extracción de una de las especies preferentemente que a otra u otras.



Figura 2. Esquema representativo de la extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es un proceso de separación ampliamente utilizado tanto a nivel industrial como a nivel analítico (Ritcey, 2006). Sin embargo, esta técnica emplea volúmenes de fase orgánica considerables, así como diluyentes que generan compuestos orgánicos volátiles. Por lo que los LI han sido considerados como sustitutos de dichos disolventes (queroseno, tolueno, dodecano), debido a su baja presión de vapor (Toh *et al.*, 2006) y recientemente como extractantes de solutos de naturaleza diversa (Visser *et al.*, 2003; Regel-Rosocka *et al.*, 2012; Wellens *et al.*, 2012).

1. La Cromatografía de Gases (CG) es una técnica analítica de separación en la cual la muestra es volatilizada y se hace pasar por una columna empacada haciendo uso de un gas de arrastre, usada para separar e identificar los componentes de mezclas complejas.

En este contexto, se han realizado trabajos de investigación buscando resolver las problemáticas y necesidades en los procesos hidrometalúrgicos o bien en el tratamiento de efluentes de diferentes industrias, teniendo como fundamental la preocupación el evitar daños al medio ambiente. En consecuencia, se ha propuesto la utilización de LI derivados de fosfonio, tanto como diluyentes de compuestos selectivos (extractantes) así como especies activas para la recuperación de iones metálicos en solución, tanto en sistemas de extracción líquido-líquido como líquido-sólido (Zempoaltcalt *et al.*, 2011; Navarro *et al.*, 2012). Así, se ha propuesto al Cyphos IL 101, cuya estructura se muestra en la figura 3 como extractante en la extracción de bismuto(III) (Zempoaltcalt, Cholico *et al.*, 2011), para su recuperación de baños electrolíticos de cobre. Los resultados obtenidos han mostrado que el Cyphos IL 101 tiene buena capacidad para extraer al Bi(III), de soluciones sintéticas de HCl.

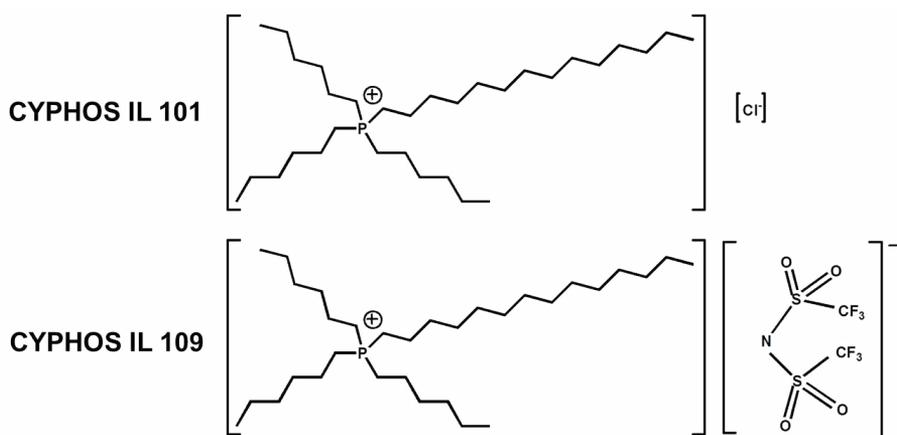


Figura 3. Líquidos Iónicos derivados de fosfonio (Familia CYPHOS IL)

Una problemática importante a nivel industrial implica la separación de Zn(II) y Fe(III) que se encuentran presentes

Obteniendo resultados que demuestran la factibilidad de su utilización para este sistema.

en la transformación de materiales secundarios, como en la escoria de altos hornos o desechos de las industria del galvanizado. Se ha reportado que el Cyphos IL 109 (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida), cuya estructura se muestra en la figura 3, resulta ser selectivo para llevar a cabo esta labor, ya que el Fe(III) puede ser extraído a la fase orgánica en medio ácido,

permaneciendo en fase acuosa el Zn(II). También, se ha estudiado el Cyphos IL 101 como extractante del Fe(III), mostrando elevados porcentajes de extracción para este ion metálico en un medio ácido (Avila-Rodriguez *et al.*, 2009).

El uso de LI como disolventes ha sido reportado en la utilización del Cyphos IL 101 como diluyente de un extractante, el Cyanex 272 (ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)fosfónico), usado industrialmente para la separación de Co(II) de Ni(II). En este contexto, se han reportado las interacciones entre el líquido iónico y el extractante en función de las propiedades de exceso de la mezcla (Cholico-Gonzalez *et al.*, 2012). Así, se ha evaluado sustituir completamente los compuestos orgánicos volátiles por este

líquido iónico, obteniendo resultados que demuestran la factibilidad de su utilización para este sistema.

Conclusiones

El uso de LI seguirá creciendo en sus diferentes aplicaciones, sobre todo en sistemas de separación, para la

recuperación de especies de naturaleza diversa. En particular, los LI derivados de fosfonio son compuestos que han mostrado ser adecuados para sustituir a disolventes convencionales, lo que permitirá desarrollar sistemas de separación sustentables, es decir, con un impacto mínimo al medio ambiente.■

REFERENCIAS ■

- Abu-Eishah, S.I. (2011). "Ionic liquids recycling for reuse." *Ionic liquids - Classes and properties*. S. T. Handy, InTech.
- Avila-Rodriguez, M., Cholico, D. F., Gonzalez, M. P., Navarro, R., Saucedo, T.I. (2009). "Recovery of Fe(III) from acidic solutions by SLM using Cyphos IL 101 ionic liquid as carrier." *Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications*. S. V. Gorley, NOVA Science Publishers Inc.
- Cholico-Gonzalez, D., Avila-Rodriguez, M., Reyes-Aguilera, J. A., Cote, G., Chagnes, A. (2012). "Rheological behaviour of binary mixtures containing hexyl(tetradecyl) phosphonium chloride (Cyphos IL 101) and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) between 288.15 K and 343.15 K." *Journal of Molecular Liquids* 169: 27-32.
- Fannin, A.A., Floreani, D.A., King, L.A., Landers, J.S., Piersma, B. J., Stech, D.J., Vaughn, R. L., Wilkes, J. S., Williams John, L. (1984). "Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities." *The Journal of Physical Chemistry* 88(12): 2614-2621.
- Fraser, K.J., MacFarlane, D.R. (2009). "Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview." *Australian Journal of Chemistry* 62(4): 309-321.
- Hurley, F.H., Wler, T.P. (1951). "The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature." *Journal of The Electrochemical Society* 98(5): 207-212.
- Navarro, R., Garcia, E., Saucedo, I., Guibal, E. (2012). "Platinum(IV) Recovery from HCl Solutions using Amberlite XAD-7 Impregnated with a Tetraalkyl Phosphonium Ionic Liquid." *Separation Science and Technology* 47(14-15): 2199-2210.
- Niedermeyer, H., Hallett, J. P., Villar-Garcia, I. J., Hunt, P. A., Welton, T. (2012). "Mixtures of ionic liquids." *Chemical Society Reviews* 41(23): 7780-7802.
- Regel-Rosocka, M., Nowak, L., Wiśniewski, M. (2012). "Removal of zinc(II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids." *Separation and Purification Technology* 97(0): 158-163.

- Ritcey, G. M. (2006). "Solvent extraction in hydrometallurgy: Present and future". *Tsinghua Science and Technology* 11(2): 137-152.
- Sun, X., Luo, H., Dai, S. (2011). "Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle". *Chemical Reviews* 112(4): 2100-2128.
- Toh, S. L. I., McFarlane, J., Tsouris, C., DePaoli, D. W., Luo, H., Dai, S. (2006). "Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid-Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous Solutions on Surface Properties". *Solvent Extraction and Ion Exchange* 24(1): 33-56.
- Visser, A. E., Jensen, M. P., Laszak, I., Nash, K. L., Choppin, G. R., Rogers, R. D. (2003). "Uranyl Coordination Environment in Hydrophobic Ionic Liquids: An in Situ Investigation". *Inorganic Chemistry* 42(7): 2197-2199.
- Wellens, S., Thijs, B., Binnemans, K. (2012). "An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids." *Green Chemistry* 14(6): 1657-1665.
- Wilkes, J. S. (2002). "A short history of ionic liquids- from molten salts to neoteric solvents." *Green Chemistry* 4(2): 73-80.
- Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J. (1992). "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 0(13): 965-967.
- Zempoaltecal, L., Cholico, D., Gonzalez, P., Santiago, L., Saucedo, I., Navarro, R., Avila-Rodriguez, M. (2011). *Recovery of Bi(III) by Liquid-Liquid Extraction and Supported Liquid Membranes Using Cyphos II 101*. International Solvent Extraction Conference, Santiago, Chile, Gecamin Ltda.