

Nuevos procesos de separación basados en membranas líquidas iónicas soportadas



Antonia Pérez-De los Ríos
Francisco José Hernández-Fernández
Anahi Ginestá-Anzola
Sergio Sánchez-Segado
Luis Javier Lozano-Blanco
Carlos Godínez-Seoane

Dra. Universidad de Murcia
Dr. Universidad de Murcia
Ingeniera Química
Dr. Ingeniero Químico
Dr. Ingeniero Industrial
Dr. Ciencias Químicas

Universidad Politécnica de Cartagena. Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental, Campus La Muralla, C/ Doctor Fleming, s/n - 30202 Cartagena. Tfno: +34 968 325548. antonia.perez@upct.es

Recibido: 31/01/2011 • Aceptado: 05/07/2011

Novel separation processes based on supported ionic liquid membranes

ABSTRACT

- Supported liquid membranes have been recognized as an effective method for selective separation of compounds in a variety of processes. However, industrial application is still limited, mainly due to their limited operational stability. The use of ionic liquids as liquid phase in this type of membrane has made it possible to obtain more stable supported liquid membranes due to the almost negligible vapor pressure of these new solvents, its high viscosity and the ability to minimize its solubility in surrounding phases by proper selection of the cation and anion constituting the ionic liquid. In addition, the ability to modulate the properties of ionic liquids by varying the cation and anion constituent of the same enables the design of supported liquid membranes more suitable for every application, which has opened up a whole range of potential applications. This article presents a review of current status of this new membrane technology, with particular emphasis on methods of preparation, the operational stability of the same and some of the most representative of this technology such as the separation of organic compounds and mixtures of gases.
- Keywords:** supported liquid membrane, ionic liquid, selective separation.

RESUMEN

Las membranas líquidas soportadas han sido reconocidas como un método efectivo para la separación selectiva de compuestos en una gran variedad de procesos. Sin embargo, su aplicación industrial es todavía limitada, debido principalmente a su limitada estabilidad operacional. El uso de líquidos iónicos como fase líquida en este tipo de membranas ha hecho posible la obtención de membranas líquidas soportadas más estables gracias a la presión de vapor casi despreciable de estos nuevos disolventes, a su elevada viscosidad y a la posibilidad de minimizar su solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección del catión y el anión constituyente del líquido iónico. Además, la posibilidad de modular las propiedades de los líquidos iónicos variando el catión y anión constituyente del mismo permite el diseño de membranas líquidas soportadas más adecuadas para cada aplicación concreta, lo cual ha abierto todo un abanico de aplicaciones potenciales. En este

artículo se presenta una revisión del estado actual de esta nueva tecnología de membranas, haciendo especial hincapié en los métodos de preparación, la estabilidad operacional de las mismas y en algunas de las aplicaciones más representativas de esta tecnología tales como la separación de compuestos orgánicos y de mezclas de gases.

Palabras clave: membrana líquida soportada, líquido iónico, separación selectiva.

1. INTRODUCCIÓN

Los métodos empleados tradicionalmente en la industria química para la separación selectiva de compuestos han sido la cristalización, la destilación fraccionada y la extracción con disolventes. La mayor parte de estos métodos requieren altos consumos de energía y/o dan lugar a grandes cantidades de residuos de disolventes. Algunos datos pueden ilustrar esta afirmación, por ejemplo, el consumo de energía

de la industria química supone el 34% del consumo de energía mundial y la cantidad total de residuos generados en la Unión Europea es de 350 millones de toneladas/año de residuos no peligrosos y de 62 millones de toneladas/año de residuos peligrosos. En este contexto, los procesos de separación basados en la tecnología de membranas han sido reconocidos como una alternativa prometedora para conseguir una gestión más eficiente de los recursos, ya que no requieren altos consumos de energía para su operación, pueden ser llevados a cabo bajo condiciones de operación moderadas y el consumo de disolventes es menor que en los métodos tradicionales [1].

Dentro de los procesos basados en la tecnología de membranas, el uso de membranas líquidas soportadas (SLMs) ha recibido un interés creciente en los últimos años [2-4]. Las SLMs consisten en soportes porosos en cuyos poros se ocluye un líquido. Entre las numerosas ventajas de este tipo de membranas cabe destacar que la cantidad de disolvente necesario es mínima y que los procesos de extracción y recuperación tienen lugar en una única etapa [5]. Sin embargo, su uso industrial es todavía limitado, principalmente debido a aspectos relacionados con la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo [6,7]. Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos convencionales se acaban deteriorando debido a la evaporación del líquido, la disolución en las fases en contacto, y el desplazamiento del líquido de la estructura porosa bajo gradientes de presión reducidos (<10 kPa). Además, en los últimos años se ha incentivado el desarrollo de procesos que minimicen el uso de disolventes orgánicos. El elevado consumo de disolventes orgánicos como medios de reacción y extracción en la industria química le supone a ésta unos costes estimados a nivel mundial de 6.000 millones de Euros/año. Esto unido a sus conocidos efectos perjudiciales sobre el medio ambiente, la seguridad y la salud ha supuesto un enorme incentivo en el desarrollo de procesos que emplean nuevos disolventes más respetuosos con el medio ambiente, como los líquidos iónicos (ILs), que además pueden reciclarse y reutilizarse.

Estudios recientes han sugerido que los ILs pueden además solventar las limitaciones relacionadas con la escasa estabilidad operacional de las SLMs gracias a las propiedades inherentes que los caracterizan [8-10]. Los ILs son sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Consisten habitualmente en un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico o, cada vez más habitual, un anión orgánico [11] (ver Fig.1).

La presión de vapor prácticamente despreciable de los ILs los convierte en una alternativa limpia a los disolventes orgánicos convencionales para su uso en una amplia variedad de procesos químicos, en procesos de separación y la purificación [12-18], como medios de reacción [19-22], y en catálisis química [23-25].

Además, la posibilidad de minimizar la solubilidad del líquido iónico en el medio circundante mediante la adecuada selección del anión y el catión constituyentes del mismo [26] y

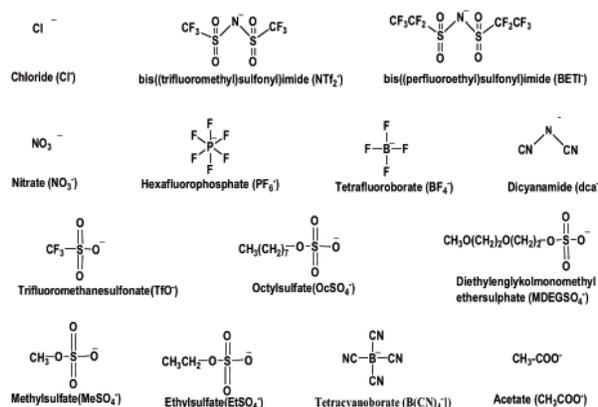


Figura 1: Iones más comunes que forman parte de los ILs

su elevada viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del líquido de los microporos bajo gradientes reducidos de presión, permiten utilizar estos nuevos disolventes como fase líquida, ya que se conseguiría la estabilización de la membrana líquida soportada. Otra interesante propiedad de los ILs para su aplicación como SLM es su elevada estabilidad térmica y química, su excelente conductividad iónica [27] y su elevado poder disolvente [28]. Adicionalmente, las propiedades de los ILs (hidrofobicidad, viscosidad, solubilidad, etc.) pueden ser modificadas mediante la variación del anión o el catión constituyente del líquido iónico [11]. Todas las propiedades mencionadas han llevado a considerar a los líquidos iónicos como “disolventes verdes de diseño” [29].

En la última década, se han descrito procesos de separación a través de SLM basadas en líquidos iónicos en los que se consigue un transporte selectivo de compuestos orgánicos como aminas, alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas, éteres e hidrocarburos aromáticos [12, 15, 17, 30, 31] y mezcla de gases [32, 33]. La motivación del presente trabajo es sintetizar la información más relevante, disponible hasta el momento, de esta novedosa tecnología, desde métodos de preparación de SLMs, estabilidad de las mismas y potenciales aplicaciones, hasta una orientación a los nuevos retos a los que es necesario enfrentarse para conseguir la completa implementación industrial de la misma.

2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MEMBRANAS SOPORTADAS BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Debido a la relativamente alta viscosidad de los líquidos iónicos, el método de preparación de la membrana soportada juega un importante papel en la posterior eficacia de la misma. Los tres métodos más comunes para la preparación de las membranas soportadas de líquidos iónicos son: inmersión directa, vacío o presión [18, 34, 35]. En el primer caso, la inmovilización tiene lugar poniendo en contacto la membrana soporte con el líquido iónico, permitiendo que ésta lo absorba [18]. En el método a vacío, la membrana

soporte se pone en contacto con el IL y se aplica vacío para sustituir el aire ocluido en los poros de la membrana soporte por líquido iónico [34]. En el método por presión, la inmovilización se consigue empleando una unidad de ultrafiltración en la cual se coloca la membrana soporte, se añade el líquido iónico sobre la misma y se aplica nitrógeno a presión para forzar al IL a fluir por el interior de los poros de la membrana [35]. Tras estos procesos, el líquido iónico sobrante debe ser retirado de la superficie de la membrana dejándola gotear toda la noche o bien absorbiendo el IL superficial con papel.

Para analizar la influencia del método de inmovilización sobre el rendimiento de las membranas líquidas iónicas soportadas (SILMs) se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron-Microscopy*) combinada a análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX, *Energy Dispersive X-ray*) [35]. La Fig. 2 muestra fotografías de microscopía electrónica de barrido de una membrana de Nylon sin y con el líquido iónico [bmim⁺][PF₆⁻] soportado en ella usando los métodos de presión y vacío, respectivamente.

Los estudios de SEM-EDX y los estudios gravimétricos muestran que, cuando la inmovilización se llevaba a cabo por presión, la cantidad de IL inmovilizado es independiente del líquido usado. Por el contrario, en la inmovilización por vacío, se absorbe menos IL cuanto más viscoso sea el líquido en cuestión. De todo lo anterior se concluye que la inmovilización por vacío puede considerarse adecuada para líquidos iónicos poco viscosos, ya que es uno de los métodos de preparación más sencillos. Sin embargo, cuando la viscosidad de los mismos sea elevada se deberá recurrir a inmovilización por presión para asegurar que todos los poros de la membrana se llenan de líquido iónico.

La naturaleza de la membrana soporte también juega un papel importante en la cantidad de líquido iónico inmovilizado en la membrana y por tanto en sus propiedades. En este contexto, de los Ríos *et al.* [8] analizaron el uso de dos membranas poliméricas, *Nylon*® y *Mitex*®, como membranas soporte. La membrana de *Nylon*® es una membrana hidrofílica de poliamida con tamaño de poro de 0,45 μm y espesor de 170 μm. La membrana *Mitex*® es una membrana hidrofóbica de politetrafluoroetileno con un tamaño de poro de 10 μm y un espesor de 130 μm. En este estudio se comprobó que en la membrana de *Mitex*® se absorbía menos líquido iónico, lo cual se explicó por

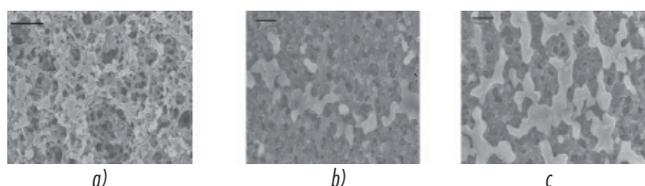


Fig. 2: Micrografías electrónicas de barrido de la (a) membrana de Nylon (3040x) (barra de escalado = 5 μm) y de la membrana de Nylon impregnada con [bmim⁺][PF₆⁻] (b) por presión (1010x) (barra de escalado = 10 μm) y (c) por vacío (1010x) (barra de escalado = 10 μm)

las diferentes propiedades texturales y el elevado carácter hidrofóbico de esta membrana, que probablemente restringe la interacción con los líquidos iónicos hidrofílicos empleados en el estudio [15].

3. ESTABILIDAD DE LAS MEMBRANAS LÍQUIDAS IÓNICAS SOPORTADAS

Una de las propiedades más importantes para la aplicación de las SILMs a nivel industrial es su estabilidad. Por esta razón, este parámetro ha sido objeto de numerosos estudios, analizándose la estabilidad de SILMs preparadas por diferentes métodos y con distintas condiciones de operación (fases circundantes, temperatura, presión, etc.) [35-38].

El método de inmovilización ha demostrado influir decisivamente en la estabilidad de la membrana. Hernández-Fernández *et al.* [35] realizaron un estudio comparativo de la preparación de SILMs por dos métodos: presión y vacío. En este estudio se emplearon los líquidos iónicos [bmim⁺][Cl⁻], [bmim⁺][BF₄⁻], [bmim⁺][PF₆⁻] y [bmim⁺][NTf₂⁻] como fase líquida soportada en una membrana de Nylon. Tras siete días de operación se observaron pequeñas pérdidas de líquido iónico cuando el IL se inmovilizó bajo presión. Estas pérdidas fueron significativamente mayores cuando la inmovilización se llevó a cabo a vacío, sobre todo con los líquidos iónicos más viscosos ([bmim⁺][PF₆⁻] y [bmim⁺][Cl⁻]).

También se ha analizado la influencia de la composición del líquido iónico en la estabilidad en medios orgánicos de SILMs. En este contexto, de los Ríos *et al.* [37] analizaron la estabilidad de SILMs basadas en [bmim⁺][PF₆⁻], [bmim⁺][BF₄⁻] y [bmim⁺][NTf₂⁻], usando membranas de Nylon® como soporte. Los tests de estabilidad se llevaron a cabo manteniendo las correspondientes membranas impregnadas inmersas en una célula de difusión que consta de dos compartimentos independientes, y empleando como fases circundantes disolventes orgánicos de distinta polaridad tales como *n*-hexano/*tert*-butil metil eter y *n*-hexano/dimetil sulfóxido.

El estudio SEM-EDX de las membranas después de la operación continua mostró que la estabilidad de las membranas líquidas soportadas aumenta cuando disminuye la polaridad del disolvente usado y para un mismo disolvente orgánico, la estabilidad aumentó conforme lo hizo la hidrofílicidad del líquido iónico.

Se ha analizado además la estabilidad de membranas líquidas iónicas soportadas empleando gases como fases circundantes [36,38]. En este contexto, se ha estudiado la estabilidad de SILMs basadas en el líquido iónico [Et(OEt)₂⁺][PF₆⁻] soportadas en la membrana hidrofóbica de PVDF (*Durapore*®) a 25 °C con una diferencia de presión de 1,2 bar [36]. Los estudios de estabilidad mostraron que tras ocho ciclos de operación, la permeabilidad del H₂ apenas disminuye, mientras que la selectividad CO₂/H₂ ideales mejora notablemente. Hanioka *et al.* [38] estudiaron la estabilidad de

una membrana líquida soportada basada en el líquido iónico funcionalizado $[\text{NH}_2\text{pmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ en la separación de la mezcla gaseosa CO_2/CH_4 a presión atmosférica. Los autores no encontraron cambios observables en la permeabilidad ni en la selectividad tras 260 días de operación. Scovazzo *et al.* [39] analizaron la estabilidad de las SILMs empleadas en la separación de los pares de gases CO_2/CH_4 y CO_2/N_2 . Estos autores consiguieron estabilidades en operación continua, de 24 y 106 días, en membranas hidrofílicas de PVDF o PES, respectivamente, empleando líquidos iónicos basados en el catión imidazolio, sin disminución del rendimiento a presiones parciales de CO_2 de al menos 207 kPa.

4. APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS LÍQUIDAS IÓNICAS SOPORTADAS

El uso de membranas soportadas basadas en líquidos iónicos ha recibido una atención creciente durante la última década debido a las ventajas que las SILMs ofrecen. Algunas de las aplicaciones más representativas se describirán a continuación:

4.1. SEPARACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

El primer ejemplo fue descrito por Branco *et al.* [12], que estudiaron el transporte selectivo de una mezcla modelo de siete compuestos orgánicos representativos: 1,4 dioxano, 1-propanol, 1-butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, morfolina y metilmorfolina. Para ello emplearon cuatro líquidos iónicos basados en el 1-n-alkil-3-metilimidazolio combinados con los aniones hexafluorofosfato o tetrafluoroborato, inmovilizados en diferentes membranas orgánicas poliméricas. El uso del líquido iónico $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$ inmovilizado en membranas de fluoruro de polivinilideno permitió un transporte altamente selectivo de aminas secundarias sobre las terciarias.

Otro ejemplo interesante del uso de SILM, es la separación selectiva de los sustratos y productos de reacciones de transesterificación. La biosíntesis de ésteres orgánicos empleada normalmente en industrias de perfumes y aromas puede llevarse a cabo mediante transesterificación

de ésteres vinílicos y alcoholes catalizada por enzimas en medios no convencionales como n-hexano [30] y líquidos iónicos [40] con bajo contenido en agua. Por tanto, como se puede observar en la Fig. 3, cuando la reacción bioquímica alcanza el equilibrio, el medio de reacción puede contener una mezcla de alcohol, éster vinílico, ácido orgánico y éster alquílico (compuesto aromático). La posibilidad de emplear las SILMs para la separación selectiva de estas mezclas de reacción ha sido ampliamente analizada [14,30,41].

La inmovilización de líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y aniones $[\text{PF}_6^-]$, $[\text{BF}_4^-]$ o $[\text{dca}^-]$, sobre membranas de Nylon permitió obtener diferencias sustanciales de permeabilidad entre los compuestos a separar, no sólo en función de los grupos funcionales de los mismos sino también en función de la longitud de su cadena alquílica. Tras demostrar la viabilidad del uso de ILs como fase líquida para la separación selectiva de mezclas de reacción de transesterificación, se han tratado de establecer reglas para el diseño óptimo de IL en procesos de separación [42]. Así, por ejemplo, se determinó la permeabilidad de cuatro compuestos diferentes involucrados en una reacción de transesterificación (vinil butirato, 1-butanol, butil butirato y ácido butírico), con trece membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos constituidos por cationes 1-n-alkil-3-metilimidazolio y 1-n-alkil-3-metilpiridina y diferentes aniones (bis[(trifluorometil)sulfonil]imida, hexafluorofosfato, metilsulfato, 2(2-metoxietoxi)etilsulfato, etilsulfato, n-octilsulfato, dicianamida, nitrato, tetrafluoroborato y cloruro) inmovilizadas en membranas de Nylon®.

Se encontró que los valores de permeabilidad dependían principalmente de la composición del anión del líquido iónico. Para un catión dado ($[\text{bmim}^+]$), la selectividad del líquido iónico se incrementa, según el anión que lo compone, en la secuencia: $[\text{OcSO}_4^-] < [\text{PF}_6^-] < [\text{NO}_3^-] < [\text{BF}_4^-] < [\text{dca}^-] < [\text{Cl}^-] < [\text{EtSO}_4^-] < [\text{MDEGSO}_4^-] < [\text{MeSO}_4^-]$. Considerando la composición del catión, se observó que con el uso de líquidos iónicos basados en dialquilimidazolio se obtuvieron membranas líquidas soportadas más efectivas que cuando se emplearon líquidos iónicos basados en el catión dialquilpiridinio. Además, una disminución en la longitud de la cadena del sustituyente alquílico del anillo de imidazolio, como en el caso del cambio de $[\text{omim}^+]$ a $[\text{bmim}^+]$ (por ejemplo $[\text{omim}^+][\text{PF}_6^-]/[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$) y de $[\text{bmim}^+]$ a $[\text{emim}^+]$ (por ejemplo $[\text{bmim}^+][\text{EtSO}_4^-]/[\text{emim}^+][\text{EtSO}_4^-]$), lleva a un incremento en la selectividad. Por tanto, de estos resultados se concluye que los líquidos iónicos que contienen cationes de dialquilimidazolio con una cadena alquílica corta, y los que contienen el anión sulfato con un sustituyente alquílico corto permiten la separación de los compuestos de interés con una elevada selectividad. Miyako *et al.* [43] estudiaron el transporte selectivo de ácidos orgánicos a través de membranas líquidas soportadas basadas en disolventes orgánicos. El transporte selectivo de los ácidos orgánicos se consiguió mediante la combinación de membranas líquidas soportadas con lipasas en las fases

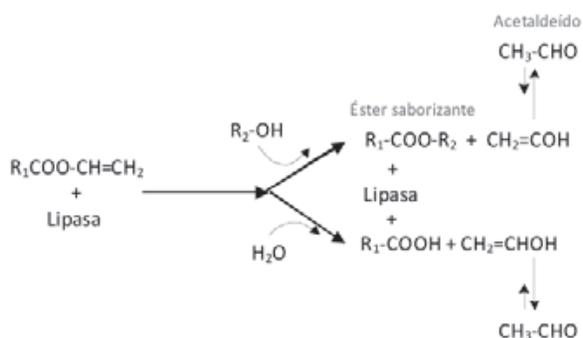


Figura 3: Esquema estequiométrico de la síntesis de ésteres mediante transesterificación de éster vinílico y alcohol, catalizada por CaLB

alimentación y receptora. El fase alimentación el ácido orgánico se transformó biocatalíticamente en un ester que permeó a través de la membrana y se hidrolizó en la fase receptora a ácido orgánico mediante la acción de otra lipasa. El uso de membranas líquidas basadas en líquidos iónicos permite el transporte selectivo de ácidos orgánicos en ausencia de lipasas los que redundan en una considerable disminución del coste de separación.

4.2. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES

Otro campo interesante de aplicación de las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos es la separación de mezclas de gases. Las SILMs pueden ser potencialmente utilizadas en multitud de aplicaciones industriales, especialmente en sistemas a baja presión como en el tratamiento del biometano de los digestores anaerobios y en la captación de CO₂ de los gases de escape de las chimeneas.

Scovazzo *et al.* [39] estudiaron la separación selectiva de las mezclas de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ en SILMs basadas en [emim⁺][BF₄⁻], [emim⁺][TfO⁻] y [emim⁺][dca⁻] soportadas sobre membranas de fluoruro de polivinilideno y [emim⁺][Tf₂N⁻],[hmim⁺][Tf₂N⁻] y [emim⁺][BETI⁻] soportadas en membranas de polietersulfona. Las selectividades más altas para CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ se consiguieron empleando los líquidos iónicos [emim⁺][BF₄⁻] y [emim⁺][Tf₂N⁻], siendo estas de 27 y 21,2, respectivamente.

Recientemente se ha estudiado la separación y enriquecimiento de biohidrógeno de mezclas con CO₂ y N₂ utilizando SILMs [33, 36]. Esta separación es el paso previo requerido para la utilización en pilas de combustible de mezclas gaseosas obtenidas en procesos de fermentación (H₂, CO₂ y N₂), ya que la concentración de hidrógeno contenido en dichas mezclas, no es suficientemente alta como para su utilización directa. Para la separación de este tipo de mezclas se empleó una gama amplia de líquidos iónicos como [bmim⁺][BF₄⁻], [bmim⁺][PF₆⁻] [hmim⁺][PF₆⁻], [omim⁺][PF₆⁻], [EtOEt⁺mim⁺][PF₆⁻], [MeOEt⁺mim⁺][PF₆⁻], [Et(OEt)₂mim⁺][PF₆⁻] y [Et(OEt)₂mim⁺][PF₆⁻] soportados en PVDF. Se observó que las SILMs preparadas tenían una permeabilidad mucho mayor para el CO₂ que para el N₂ y el H₂. Los valores más altos de selectividad respecto del CO₂ (CO₂/N₂=35 y / CO₂/H₂ = 11) fueron alcanzados utilizando [bmim⁺][BF₄⁻].

El efecto de diferentes condiciones de operación sobre la separación de mezclas de gases ha sido también analizado por diversos autores. Neves *et al.* [44] estudiaron el empleo de SILMs basadas en IIs con el catión 1-n-alkil-3-metilimidazolio para la separación de CO₂/N₂ and CO₂/CH₄, analizando, entre otros factores, el efecto en la permeabilidad y selectividad de la membrana de la presencia de vapor de agua en la corriente gaseosa. Estos autores comprobaron que la presencia de vapor de agua incrementaba la permeabilidad de los gases a través de la membrana pero disminuía significativamente la selectividad CO₂/N₂ y CO₂/CH₄ en relación a cuando se llevaba a cabo el proceso con una corriente de gas seco. Cserjési *et al.* [45] estudiaron la

permeabilidad de H₂, N₂, CO₂ and CH₄ y la selectividad de SILMs basadas en una gran variedad de líquidos iónicos a diferentes temperaturas y presiones transmembrana. Estos autores comprobaron que la permeabilidad de estas membranas aumentaba con el aumento de la temperatura y disminuía con el incremento de la presión transmembrana. Además, las SILMs resultantes exhibían una elevada estabilidad a largo plazo ya que los valores de permeabilidad se mantenían prácticamente constantes en sucesivos ciclos de operación.

4.3. PERVAPORACIÓN Y PERMEACIÓN DE VAPOR

Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos también pueden ser aplicadas con éxito en la separación de varias mezclas líquidas o gaseosas por pervaporación o permeación con vapor [46,47]. El mayor problema asociado al empleo de estas técnicas es encontrar una situación de compromiso entre selectividad y caudal de permeado: una alta selectividad del soluto implica el uso de condiciones que conducen a un relativamente bajo flujo de materia a través de la membrana. Este problema puede mitigarse si se emplea una técnica en la que el disolvente alimentado no permee a través de la membrana, como por ejemplo, empleando SILMs basadas en LI. En este caso, la selectividad del soluto sobre el disolvente puede ser ilimitada y el proceso podría operarse bajo condiciones que proporcionen flujos elevados [46]. En este contexto, el uso de SILMs basadas en el líquido iónico [Pr₄N⁺][B(CN)₄⁻] soportadas en módulos cerámicos de nanofiltración, permitió la eliminación de 1,3-propanodiol de la disolución acuosa por pervaporación, incrementando la selectividad del proceso en más de dos órdenes de magnitud mientras que la permeabilidad se redujo sólo en un orden de magnitud [46].

Otro ejemplo interesante sobre el uso de membranas de líquidos iónicos en procesos de permeación con vapor es la separación de benceno y ciclohexano [47]. En este estudio se comprobó que el benceno permea selectivamente a través de la SILM, aumentando el factor de separación con el incremento de la hidrofiliidad del líquido iónico.

4.4. APLICACIONES ANALÍTICAS

Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos también pueden encontrar aplicación en química analítica, en concreto, en la determinación de trazas de tóxicos. Normalmente es necesaria una etapa de enriquecimiento antes del análisis instrumental debido a la baja concentración de algunos tóxicos y a la complejidad de las muestras ambientales. 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, estas técnicas requieren con frecuencia grandes cantidades de disolventes orgánicos, que son la principal fuente de emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera. Por ello, en los últimos años se han desarrollado numerosas técnicas

de micro extracción que eliminan o reducen el empleo de disolventes. Entre ellas, la microextracción en fase líquida (LPME) y en fase sólida (SPME) son las dos técnicas de extracción predominantes en el análisis de tóxicos [48]. Así, se han descrito varios ejemplos de aplicaciones de líquidos iónicos como membrana líquida en microextracción en fase líquida soportada en módulo de fibra hueca. [49,50]. Esta técnica, combinada con HPLC, se utilizó para la determinación de clorofenoles y sulfonamidas en muestras ambientales acuosas. Respecto a las aplicaciones de los líquidos iónicos en microextracción en fase sólida (SPME), se desarrolló una técnica de SPME con membrana líquida iónica soportada sobre una membrana Nafion acoplada a una cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS), para el muestreo simultáneo y la determinación de trazas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en muestras acuosas [51].

5. CONCLUSIONES

Las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos han mostrado un alta estabilidad estructural y operacional en distintas aplicaciones tales como separaciones líquido/líquido y gas/gas, incluso a condiciones de temperaturas y presiones transmembrana relativamente altas, lo que las hacen aptas para ser aplicadas en procesos industriales.

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. Hasta el momento, las membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos han sido aplicadas a numerosos campos gracias a la posibilidad de diseñar una SILM específica para cada problema de separación concreto mediante la combinación adecuada del catión y anión que compone la fase líquida soportada. Además, la aplicación industrial de esta nueva tecnología podría minimizar la generación de residuos y ahorrar en consumo energético, mientras proporciona productos de alta calidad.

Algunos de los retos que deben abordarse para la implementación práctica de esta tecnología son: (i) el diseño de módulos de membrana de tamaño suficiente para su implementación a escala piloto y a escala industrial, (ii) la demostración de la estabilidad de dichos módulos a escala industrial bajo condiciones de operación reales, (iii) una mayor comprensión de la toxicidad y del potencial impacto ambiental de los líquidos iónicos con el objeto de poder diseñar líquidos iónicos menos tóxicos y biodegradables para aplicaciones industriales y (iv) el estudio de económico y el análisis del ciclo de vida de los procesos en los que se implanta esta tecnología.

Desde el punto de vista económico y medioambiental sería deseable la rápida implementación de esta nueva tecnología. Sin embargo, es de esperar que sean implantadas de forma gradual en aquellos procesos que ofrezcan grandes

ventajas frente a las utilizadas convencionalmente, debido fundamentalmente a los largos ciclos de vida de las plantas actuales de producción y al alto riesgo que se percibe en el proceso de innovación.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Crespo JG, Coelho IM, Viegas RMC. Encyclopedia of Separation Processes, Academic Press, San Diego, EEUU, 2000, 3303-3311.
- [2] Poliwoda A, Ilczuk N, Wiczorek PP. Transport of peptides through supported liquid membranes, Sep. Purif. Technol., 57, 444-449, 2007.
- [3] Yang XJ, Fane AG, Soldenhoff K. Comparison of liquid membrane processes for metal separations: permeability, stability and selectivity, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 392-403, 2003.
- [4] Teramoto M, Sakaida S, Fu SS, Ohnishi N, Matsuyama H, Fukui T, Arai K. Attempt for the stabilization of supported liquid membrane, Sep. Purif. Technol. 21, 137-142, 2000.
- [5] de los Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Tomás-Alonso F, Palacios JM, Gómez D, Rubio M, Villora G. A SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids, J. Membr. Sci., 300, 88-94, 2007.
- [6] Fortunato R, Afonso CAM, Benavente J, Rodríguez-Castellon E, Crespo JG. Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy, J. Membr. Sci., 256, 216-223, 2005.
- [7] Brennecke JF, Maginn EJ. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing, AIChE J., 47, 2384-2389, 2001.
- [8] Branco LC, Crespo JG, Afonso CAM. High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 2771-2773, 2002.
- [9] de los Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Lozano LJ, Sánchez S, Moreno JI, Godínez C. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids, J. Chem. Engin. Data, 55, 605-608, 2010.
- [10] de los Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Rubio M, Tomás-Alonso F, Gomez D, Villora G. Prediction of the selectivity in the recovery of transesterification reaction products using supported liquid membranes based on ionic liquids, J. Membrane Sci., 307, 225-232, 2008.
- [11] Hernández-Fernández FJ, de los Ríos AP, Rubio M, Tomás-Alonso F, Gómez D, Villora G. A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction, J. Membr. Sci., 293, 73-80, 2007.
- [12] Marták J, Schlosser Š, Vi ková S. Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid, J. Membr. Sci., 318, 298-310, 2008.
- [13] Matsumoto M, Inomoto Y, Kondo K. Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid

- membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.*, 246, 77-81, 2005.
- [14] Scovazzo P, Kieft J, Finan DA, Koval C, DuBois D, Noble R. Gas separations using non-hexafluorophosphate anion supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 238, 57-63, 2004.
- [15] Frater T, Gubicza L, Szollosy A, Bakos J. Enantioselective hydrogenation in ionic liquids: recyclability of the [Rh(COD)(DIPAMP)]BF₄ catalyst in [bmim][BF₄], *Inorg. Chim. Acta*, 359, 2756-2759, 2006.
- [16] Ruiz A, de los Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Janssen MHA, Schoevaert R, van Rantwijk F, Sheldon RA. A cross-linked enzyme aggregate of *Candida antarctica* lipase B is active in denaturing ionic liquids, *Enzyme Microb. Technol.*, 40, 1095-1099, 2007.
- [17] Earle MJ, Seddon KR. Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.*, 72, 1391-1398, 2000.
- [18] Scott K, Basov N, Jachuck RJJ, Winterton N, Cooper A, Davies C. Reactor studies of supported ionic liquids rhodium-catalysed hydrogenation of propene, *Chem. Eng. Res. Des.*, 83, 1179-1185, 2005.
- [19] Branco LC, Grespo JG, Afonso CAM. Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as a novel supported liquid membranes, *Chem. Eur. J.*, 8, 3865-3871, 2002.
- [20] Bonhote P, Dias AP, Papageorgio N, Kalayanasundaram K, Gratzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorg. Chem.*, 35, 1168-1178, 1996.
- [21] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083, 1999.
- [22] Seddon K. Ionic liquids: designer solvents for green synthesis, *Chem. Eng. Res. Des.*, 730, 33-35, 2002.
- [23] Hernández-Fernández FJ, de los Ríos AP, Tomás-Alonso F, Gómez D, Villora G. Kinetic resolution of 1-phenylethanol integrated with separation of substrates and products by a supported ionic liquid membrane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 82, 190-195, 2007.
- [24] Scovazzo P, Visser AE, Davis JH, Jr, Rogers RD, Koval CA, DuBois D L, Noble RD. Supported ionic liquid membranes and facilitated ionic liquid membranes, in *Ionic Liquids: Industrial applications to Green Chemistry*, ACS Symposium Series 818, Am. Chem. Soc. 2002, Rogers, R.D., Seddon, K.R.: Washington, DC.
- [25] Luis P, Neves LA, Afonso CAM, Coelho IM, Crespo JG, Garea A, Irabien A. Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), *Desalination*, 245, 485-493, 2009.
- [26] Neves LA, Nemestothy N, Alves VD, Cserjesi P, Belafi-Bako K, Coelho IM. Separation of biohydrogen by supported ionic liquid membranes. *Desalination*, 240, 311-315, 2009.
- [27] Fortunato R, González-Muñoz MJ, Kubasiewicz M, Luque S, Alvarez JR, Afonso CAM, Coelho IM, Crespo, J.G. Liquid membranes using ionic liquids: the influence of water on solute transport, *J. Membrane Sci.*, 249, 153-162, 2005.
- [28] Hernández-Fernández FJ, de los Ríos AP, Tomás-Alonso, et al. Preparation of supported ionic liquid membranes: Influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *J. Membrane Sci.*, 341, 172-177, 2009.
- [29] Cserjési P, Nemestóthy N, Vass A, et al. Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids, *Desalination*, 245, 743-747, 2009.
- [30] de los Ríos AP, Hernández-Fernández FJ, Tomás-Alonso F, et al. Stability studies of supported liquid membranes based on ionic liquids: Effect of surrounding phase nature, *Desalination*, 245, 776-782, 2009.
- [31] Hanioka S, Maruyama T, Sotani T, et al. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane, *J. Membrane Sci.*, 314, 1-4, 2008.
- [32] Scovazzo, P., Havard, D., McShea, M., Mixon, S., Morgan D. Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 327, 41-48, 2009.
- [33] de los Ríos AP, Hernández FJ, Tomás-Alonso F, et al. Synthesis of flavour esters using free *Candida antarctica* lipase B in ionic liquids, *Flavour Fragrance J.*, 23, 319-322, 2008.
- [34] de los Ríos AP, Hernandez-Fernandez FJ, Presa H, et al. Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds, *J. Membrane Sci.*, 328, 81-85, 2009.
- [35] Miyako E, Maruyama T, Kamiya N, et al. Transport of Organic Acids through a Supported Liquid Membrane Driven by Lipase-Catalyzed Reactions, *J. Biosci. Bioengin.*, 96, 370-374, 2003.
- [36] Izák P, Köckerling M, Kragl U. Solute transport from aqueous mixture through supported ionic liquid membrane by pervaporation, *Desalination*, 199, 96-98, 2006.
- [37] Matsumoto M, Ueba K, Kondo K. Vapor permeation of hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids, *Desalination*, 241, 365-371, 2009.
- [38] Sun P, Armstrong DW. Ionic liquids in analytical chemistry, *Analytica Chimica Acta*, 661, 1-16, 2010.
- [39] Tao Y, Liu J, Hu X, et al. Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatography A*, 1216, 6259-6266, 2009.
- [40] Hsieh YN, Huang PC, Sun IW, et al. Nafion membrane-supported ionic liquid-solid phase microextraction for analyzing ultra trace PAHs in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 557, 321-328, 2006.