

Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones

Ionic Liquids: Methods of Synthesis and Applications

Dra. Florianne Castillo Borja

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica

Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos 1801 Ote. Fracc. Bonagens,

Aguascalientes, Ags. C.P. 20256, Tel: 01 (449) 9105002, Fax: 01 (449) 9700423

floriannecastillo@yahoo.com.mx

Resumen

Los líquidos iónicos son un tópico que ha captado cada vez mayor atención e importancia, debido a que son solventes que tienen una gran diversidad de aplicaciones. Sus propiedades físicas y químicas permiten responder a las demandas de la industria química de materiales más respetuosos con el medio ambiente y/o que permitan el desarrollo de tecnologías más económicas. En este trabajo se revisan las principales propiedades fisicoquímicas, métodos de síntesis y aplicaciones de los líquidos iónicos.

Palabras clave: líquido iónico, disolvente verde, aplicaciones líquidos iónicos.

Abstract

Ionic liquids are a topic that has attracted increasing attention and importance because they are solvents that have a wide variety of potential applications. Their physical and chemical properties allow to meet the demands of the chemical industry of more environmentally friendly materials and/or to enable the development of more efficient technologies. In this work the main physical and chemical properties, methods of synthesis and applications of ionic liquids are revised.

Keywords: ionic liquid, green solvent, applications of ionic liquids.

Introducción

Los líquidos iónicos son sales con bajo punto de fusión, menor a 100°C. Están compuestos por una parte aniónica y otra catiónica y debido a su gran estabilidad térmica y química se pueden emplear en procesos a altas temperaturas hasta de 300 °C, temperaturas superiores a esta, inducen su descomposición.

Los líquidos iónicos son disolventes que tienen mejores propiedades fisicoquímicas en comparación con los disolventes orgánicos convencionales como alcoholes, éteres y cetonas. Debido a su naturaleza iónica y a su composición los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos polares, no polares, orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos. Algunas de las ventajas de los líquidos iónicos es que se mantienen

líquidos a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, no reaccionan o se alteran en presencia de los reactivos, productos o catalizadores de una reacción.

Muchos de los líquidos iónicos están formados por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Algunas propiedades tales como la estabilidad térmica y la miscibilidad dependen principalmente del anión, mientras que otras propiedades como la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen de la longitud del grupo alquilo del catión y/o su forma y simetría [1].

Una gran parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterociclos nitrogenados; mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos como Cl, P, F, Br entre otros. En los líquidos iónicos los iones son muy asimétricos, siendo generalmente el catión más voluminoso, esto origina que las fuerzas atractivas catión-anión sean débiles y no se logre un empaquetamiento ordenado como el que ocurre en las sales iónicas convencionales.

Algunos de los cationes más estudiados son los cationes de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-N-dialquilimidazolio y N-alkilpiridina, mientras que en el caso de los aniones, entre los más usados se encuentran hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bistriflimida y trifluoroacetato [2].

Además de las interacciones que existen en los solventes orgánicos convencionales (puentes de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo y de Van der Waals), en los líquidos iónicos son de gran relevancia las interacciones iónicas debido a la atracción y repulsión de las partículas con cargas electrostáticas [1].

Existen un gran número de líquidos iónicos debido a todas las posibles combinaciones de cationes y aniones, razón que pone de manifiesto que estos líquidos ofrecen una amplia variedad de propiedades físicas adecuadas para diferentes aplicaciones. Se les considera disolventes verdes de diseño debido a que sus propiedades se pueden ajustar o modificar variando el catión y/o el anión, además de que no generan emisiones contaminantes a la atmósfera.

Entre una de las propiedades más importantes de los líquidos iónicos se encuentra su baja presión de vapor a temperaturas moderadas, lo cual conlleva a que sean considerados disolventes no volátiles, razón por la que tienen bajos niveles de contaminación atmosférica y se pueden considerar no inflamables.

En un principio la aplicación de los líquidos iónicos se enfocó hacia la electroquímica como sustitutos de sales fundidas de LiCl-KCl que se usaban en la fabricación de pilas. Actualmente se les ha encontrado otro uso como medio de reacciones catalíticas. En este caso, los líquidos iónicos tienen la ventaja adicional de permitir la reutilización del catalizador, cuando la solubilidad de los productos de la reacción es muy pequeña en el líquido iónico. También puede darse el caso de que el mismo líquido iónico se diseñe para que tenga una actividad catalítica en una reacción química, además de funcionar como disolvente. Algunos ejemplos de esta situación son las reacciones de dimerización, oligomerización y polimerización de olefinas [3]. Por otra parte, algunos de los líquidos iónicos forman sistemas bifásicos o polifásicos a partir de un sistema catalítico homogéneo, permitiendo aplicar métodos rápidos y económicos para la separación de los productos de reacción y la reutilización del solvente.

En general, la densidad del líquido iónico disminuye con la longitud de la cadena de alquilo en el catión imidazolio y para un catión dado, la densidad suele aumentar con la masa molecular de los aniones. Con respecto a la estabilidad térmica del líquido iónico, esta aumenta con el tamaño del anión y en el caso de la capacidad calorífica, ésta aumenta con la temperatura y con el número de átomos que componen al líquido iónico [4].

Muchos de los líquidos iónicos son higroscópicos y se ha observado que la presencia de agua, aún en trazas, modifica considerablemente la magnitud de la densidad, viscosidad, difusividad y conductividad electrolítica del compuesto. Un efecto contrario sucede con especies sin carga como el CO_2 , CH_4 , Ar, H_2 y N_2 que tienden a disminuir la viscosidad y densidad de las mezclas con líquidos iónicos [4, 5].

Además del cambio en las propiedades de transporte del líquido iónico, estos pueden cambiar su estructura o arreglo molecular con la adición de agua. Si la fracción mol de agua se incrementa en la mezcla, los líquidos iónicos exhiben una transición estructural de una fase continua hasta llegar a observar un comportamiento micelar en altas concentraciones de agua. Este comportamiento se ha detectado en soluciones acuosas de líquidos iónicos con cationes imidazolio de largas cadenas [5, 6]. Al aumentar la cadena del catión disminuye la concentración micelar crítica (CMC), por

ejemplo a 298 K, la CMC del $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$ es de 180 mol/m³ y la CMC del $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cl}]$ es de 48.7 mol/m³ [7]. Por otra parte, al aumentar el tamaño del anión para un mismo catión se reduce la tensión superficial, pero no se favorece la formación de agregados [7].

Zhu y col. [8] midieron el efecto de solutos moleculares como diclorometano, agua, etanol, acetonitrilo, butanona, acetona y acetato de etilo en mezclas con líquidos iónicos como el $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ y $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$. Encontraron que las viscosidades y conductividades eléctricas para los sistemas binarios y cuasi-binarios siguen tendencias similares al variar la fracción molar de los solutos moleculares. En el caso de las viscosidades estas disminuyen drásticamente con el aumento de la fracción molar de los solutos moleculares en la región rica en líquido iónico y luego tienden a disminuir suavemente en la región rica en soluto molecular. Mientras que las conductividades de los sistemas estudiados aumentan con la fracción molar de los solutos moleculares en un gran rango de composición y luego disminuyen, mostrando máximos para una fracción mol de soluto de 0.8. Es interesante observar que los valores máximos de la conductividad eléctrica aumentan con el incremento de la constante dieléctrica de los solutos moleculares para un líquido iónico dado.

En los últimos años se ha incrementado significativamente el número de publicaciones relacionadas con los líquidos iónicos [2]. Los principales tópicos abarcan desde mediciones experimentales de sus propiedades fisicoquímicas y de transporte, estudios teóricos que tratan de explicar su comportamiento, hasta nuevas aplicaciones en donde se ha demostrado su versatilidad. Debido a la gran cantidad de combinaciones de diseño que se pueden obtener en los líquidos iónicos, seguramente se generará un incremento de publicaciones en los próximos años.

Clasificación y síntesis de los líquidos iónicos

Existen dos tipos de líquidos iónicos: los líquidos iónicos próticos (PIL, por sus siglas en inglés) o sales de Brønsted y los líquidos iónicos apróticos (AIL) o convencionales. La diferencia entre ambas familias es su forma de obtención y la organización química.

La mayoría de las investigaciones sobre líquidos iónicos se han orientado hacia los líquidos iónicos apróticos, principalmente aquellos basados en el catión 1,3-alquilimidazolio y aniones como el $[\text{PF}_6]$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $[\text{BF}_4]$ y $[\text{Tf}_2\text{N}]$ [2].

Apenas hace unos años comenzó un creciente interés en los líquidos iónicos próticos. Los líquidos iónicos próticos tienen un modo de síntesis química más simple, menor costo de producción, perfil toxicológico

mucho más aceptable y mejor biodegradabilidad, en comparación con los líquidos iónicos apróticos. Los principales estudios de los líquidos iónicos próticos se han enfocado principalmente en su caracterización, logrando probar su baja toxicidad, bajos costos de producción y la simpleza de su síntesis. Algunos ejemplos de líquidos iónicos próticos son: acetato de 2-hidroxi-dietilamonio (2-HDEAA), acetato de 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAA) y formiato de 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAF) [9, 10].

En general, existen dos etapas en la síntesis de líquidos iónicos apróticos: la formación del catión (reacción de cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un haluro de alquilo o la reacción de protonación con un ácido) y la reacción de intercambio iónico. Esta reacción de intercambio iónico puede ser por un tratamiento directo de las sales del haluro con ácidos de Lewis o reacciones de metátesis aniónica [2]. La síntesis de los líquidos iónicos próticos consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo, ocasionando la presencia de al menos un protón, el cual es capaz de promover puentes de hidrógeno [9].

Aplicaciones

Además de las aplicaciones antes mencionadas de los líquidos iónicos como solventes de uso industrial y catalizadores de reacciones homogéneas en síntesis orgánica e inorgánica, los líquidos iónicos también han sido objeto de estudio en separaciones de gases, ya sea como medio de almacenamiento inerte para el transporte de gases como el dióxido de carbono o bien como medio de tratamiento y purificación de gas natural. Además se utilizan como medio de almacenamiento y conducción de energía en celdas solares y celdas de combustible con aplicaciones en la aeronáutica. Otra aplicación de los líquidos iónicos se ha enfocado a su utilización como componente de dispositivos electrónicos que permiten tener mayor vida de funcionamiento a un costo más bajo que las baterías a base de iones litio. También se han usado satisfactoriamente en algunas extracciones en la industria farmacéutica, como es el caso de nitrofurantoína, paracetamol e ibuprofeno [11, 12]. En el caso de procesos bioquímicos, se usan con éxito como medios de reacción debido a su gran capacidad para la estabilización enzimática, alta conversión y enantioselectividad, así como mejor recuperación y reuso de las enzimas, lo cual permite su uso en operaciones continuas [2, 13].

Recientemente, debido al auge que ha tenido la obtención de biocombustibles como el bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica, se ha explorado la alternativa de un pretratamiento de los materiales con líquidos iónicos para facilitar la destrucción de la celulosa y favorecer la digestión enzimática. La presencia de lignina

en la estructura de la biomasa ocasiona que se requiera de un pretratamiento que logre removerla para hidrolizar la hemicelulosa a azúcares fermentables y reducir la cristalinidad de la celulosa, a modo de liberar y facilitar la hidrólisis de la glucosa [14]. Hasta ahora, los cationes más eficaces en la disolución de lignocelulosa se basan en metilimidazolio y núcleos metilpiridinio, con alil-, etil-, butil- o cadenas laterales. En cuanto a los aniones, los más prometedores han sido el cloruro, el acetato y el formiato. Sin embargo, se han comenzado a estudiar los líquidos iónicos próticos para disolver la biomasa lignocelulósica [14].

Por otra parte, los materiales poliméricos han ido reemplazando a materiales como el vidrio y la madera en muchas aplicaciones industriales y de la vida diaria. Sin embargo, es necesario mejorar la síntesis y los procesos de fabricación de los polímeros con el fin de reducir los problemas medioambientales que se generan durante su manufactura. En la producción de polímeros la principal generación de contaminación está relacionada con la gran cantidad de solventes orgánicos que se usan. Durante los últimos años, los solventes alternativos que más se han estudiado para la producción de polímeros son los líquidos iónicos, el dióxido de carbono supercrítico y el agua. Además, los líquidos iónicos también sirven como iniciadores, monómeros y catalizadores en los procesos de polimerización. Algunas de las ventajas que se han observado al usar líquidos iónicos en las reacciones de polimerización son: mayores velocidades de propagación y disminución en las velocidades de terminación en las polimerizaciones por radicales libres, condiciones de reacción moderadas, reutilización del sistema catalítico sin disminución de su actividad, mayores rendimientos y polimerizaciones en ausencia de catalizador [15].

Sin embargo, reemplazar a los solventes convencionales por líquidos iónicos no necesariamente logra que los procesos de polimerización sean más sustentables, es necesario considerar todo el ciclo de vida del líquido iónico incluyendo un uso eficiente de la energía para su síntesis y purificación, toxicidad y seguridad en su manejo y la disposición final de los residuos [15].

Para reducir las emisiones de CO₂ provenientes de corrientes gaseosas de procesos industriales, se han propuesto diversas tecnologías que incluyen la captura del CO₂, transporte y almacenamiento o bien su conversión en algún otro químico de utilidad. En cualquiera de los dos casos los líquidos iónicos pueden ser usados para capturar y convertir el CO₂ de emisiones contaminantes [10, 16, 17].

Actualmente, el principal proceso para la recuperación o captura de CO₂ de los gases de combustión es mediante absorción con aminas (por ejemplo, monodietanolamina).

El método tiene una alta eficiencia de absorción, pero está limitada por dificultades de regeneración y alto consumo de energía. Además, las aminas son fácilmente oxidadas, lo que conduce a la disminución de la eficiencia de absorción. Los disolventes orgánicos son volátiles, causan la corrosión del equipo y generan contaminación ambiental. Otras técnicas para la captura de CO₂ son: adsorción con cambio de presión, separación criogénica, adsorción física y separación mediante membranas selectivas [17].

Otras aplicaciones de los líquidos iónicos son su aplicación en métodos de electroforesis capilar, cromatografía de gases y líquidos, utilizándose como fase móvil o como modificadores de la fase estacionaria.

Los aminoácidos son los constituyentes básicos de las proteínas y tienen relevancia en la industria alimenticia y farmacéutica. En la mayoría de los casos se obtienen por fermentación y es necesario aplicar técnicas de extracción líquido-líquido para separarlos de los cultivos. Para evitar el uso de solventes orgánicos convencionales en la purificación de los aminoácidos se ha planteado la posibilidad de usar líquidos iónicos, sobre todo en aquellos casos de aminoácidos hidrofílicos que impiden su extracción con solventes orgánicos [18].

Los líquidos iónicos también se han empleado con éxito en la extracción de iones metálicos como el zinc, cromo VI y contaminantes orgánicos como furfural, fenoles y clorobenzenos en agua o suelos, como disolventes en reacciones de hidrogenación, hidroformilación y oxidación [1]. También se han usado como catalizadores en reacciones de Friedel-Crafts o del tipo Diels-Alder y se han aplicado con éxito en membranas líquidas soportadas [2].

Finalmente, otra característica importante de los líquidos iónicos es que tienen una estructura anfílica por lo cual juegan un papel considerable en los fenómenos coloidales y de interfase. Desde este punto de vista, se comportan de manera similar que algunos surfactantes formando microemulsiones que tienen diferentes aplicaciones como la recuperación de crudo [19].

Conclusiones

Los líquidos iónicos se han presentado como una alternativa de reemplazo a los disolventes convencionales, en particular a los compuestos orgánicos volátiles (COV's) en diferentes aplicaciones. Sin embargo, para su uso a nivel industrial se requiere de mayor conocimiento sobre sus propiedades fisicoquímicas, toxicidad y biodegradabilidad. En los próximos años estos tópicos se irán estudiando para finalmente conocer si estos compuestos son más respetuosos con el medio ambiente que los solventes convencionales.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración y participación del Dr. Ulises Iván Bravo Sánchez y del Dr. Sergio Frausto Hernández integrantes del cuerpo académico Modelado, Simulación y Optimización de Sistemas de Ingeniería Química (ITAGU-CA-5).

Referencias

- [1] Han, D., Row, K.R., (2010), Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology *Molecules*, volumen 15, No. 4, p. 2405-2426.
- [2] Wasserscheid, P., Welton, T., (2008), *Ionic liquids in synthesis*, Wiley (Alemania).
- [3] Romero Salvador, A., (2008), Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.*, volumen 102, No. 1, p. 79-90.
- [4] Kong, M.J., (2009), Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras, *Revista de Química*, volumen 23, No. 1-2, p. 31-38.
- [5] Yee, P., Shah, J.K., Maginn E.J., (2013), State of hydrophobic and hydrophilic ionic liquids in aqueous solutions: are the ions fully dissociated?, *J. Phys. Chem. B.*, volumen 117, No. 41, p. 12556-12566.
- [6] Bowers, J., Butts, C.P., Martin, P.J., Vergara-Gutierrez, M.C., (2004), Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids, *Langmuir*, volumen 20, No. 6, p. 2191-2198.
- [7] Guzmán, N.M., Fernandez, J.F., Parada, M., Orbegozo, C., Rodriguez, A., Padrón, A., (2010), Efecto del catión, del anión y del co-ión sobre la agregación de líquidos iónicos en solución acuosa, *Quim. Nova*, volumen 33, No. 8, p. 1703-1708.
- [8] Zu, A., Wang, J., Han, L., Fan, M. (2009), Measurements and correlation of viscosities and conductivities for the mixtures of imidazolium ionic liquids with molecular solutes, *Chem. Eng. J.*, volumen 147, No. 1, p. 27-35.
- [9] Iglesias, M., Gonzalez-Olmos, R., Cota, I., Medina, F., (2010), Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations, *Chem. Eng. J.*, volumen 162, No. 2, p. 802-808.
- [10] Mattedi, S., Carvalho, P.J., Coutinho, J.A.P., Alvarez, V.H., Iglesias, M., (2011), High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids, *J. of Supercritical fluids*, volumen 56, No. 3, p. 224-230.

- [11] Smith, K.B., Bridson, R.H., Leeke, G.A., (2011), Solubilities of pharmaceutical compounds in ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, volumen 56, No. 5, p. 2039-2043.
- [12] Domanska, U., Pobudkowska, A., Bochenska, P., (2012), Extraction of nitrofurantoin using ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, volumen 57, No. 7, p.1894-1898.
- [13] Moniruzzaman, M., Nakashima, K., Kamiya, N., Goto, M., (2010), Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids, *Biochemical Eng. J.*, volumen 48, No. 3, p.295-314.
- [14] da Costa Lopes, A.M., Joao, K.G., Bogel-Lukasik, E., Roseiro, L. B., Bogel-Lukasik, R., (2013), Pretreatment and fractionation of wheat straw using various ionic liquids, *J. Agric. Food Chem.*, volumen 61, No. 33, p.7874-7882.
- [15] Erdmenger, T., Guerrero-Sanchez, C., Vitz, J., Hoogenboomab, R., Schubert, U. S., (2010), Recent developments in the utilization of green solvents in polymer chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, volumen39, No. 8, p. 3317-3333.
- [16] Zhang, J., Sun, J., Zhang, X., Zhao, Y., Zhang S., (2011), The recent development of CO₂ fixation and conversion by ionic liquid, *Greenhouse Gas Sci. Technol.*, volumen 1, No. 2, p. 142-159.
- [17] Wang, M., Zhang, L., Gao, L., Pi, K., Zhang, J. Zheng, C., (2013), Improvement of the CO₂ absorption performance using ionic liquid [NH₂emim][BF₄] and [emim][BF₄]/[bmim][BF₄] mixtures, *Energy Fuels*, volumen 27, No. 1, p. 461-466.
- [18] Seduraman, A., Wu, P., KlähnM., (2012), Extraction of Tryptophan with Ionic Liquids Studied with Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. B.*, volumen 116, No. 1, p. 296-304.
- [19] Asadabadi, S., Saien, J., Khakizadeh, V., (2013), Interface adsorption and micelle formation of ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride in the toluene + water system, *J. Chem. Thermodynamics*, volumen 62, p. 92-97.

Artículo recibido: 10 de marzo de 2014

Aceptado para publicación: 21 de marzo de 2015