

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras.

Room temperature ionic liquids (RTILs): Properties, applications and future prospects.

Maynard J. Kong

Departamento de Ciencias, Sección Química,
Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 32, Perú.
e-mail: mjkong@pucp.edu.pe

Resumen:

La investigación y desarrollo de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) va cobrando mayor importancia, como una necesidad de contar con materiales y sustancias químicas apropiados para diversos procesos químico-industriales, así como al creciente uso de ciertas fuentes alternativas de energía, más llevaderos con nuestro medio ambiente. En este artículo se hace una reseña sobre los líquidos iónicos, sus propiedades físicas y de transporte, aplicaciones presentes y futuras.

Palabras claves: Líquidos iónicos (RTILs), propiedades de transporte, ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), resonancia magnética PGSE – NMR, batería de metal-aire.

Abstract:

Research and development of room-temperature ionic liquids (RTILs) is becoming more important, as a need to count with materials and chemical substances suitable for several processes in chemical industries, as well as for the growing use of alternative sources of energy, much more friendly with our environment. In this paper is presented a review on ionic liquids, their physical and transport properties, current and future applications.

Keywords: Ionic liquids (RTILs), transport properties, Vogel-Fulcher-Tamman equation (VFT), pulsed-gradient spin-echo (PGSE) NMR, metal-air battery.

¿Qué son los líquidos iónicos?

Los líquidos iónicos son sales que se funden a temperaturas relativamente bajas. Particularmente, se le denomina líquidos iónicos a temperatura ambiente (*room temperature ionic liquids*, RTILs) a tales sales con puntos de fusión en un rango de hasta unos 100 °C por encima de la temperatura ambiente. Debido a las excepcionales propiedades físicas y químicas de los RTILs,

en la última década ha surgido un aumento significativo de publicaciones referidos a estos materiales, tanto en cuanto a sus propiedades fundamentales como en sus aplicaciones. Se prevee que las investigaciones en este campo serán cada vez de mayor relevancia e impacto en los próximos años, y el aspecto más resaltante que se espera de todo ello es que se podrán diseñar líquidos iónicos muy específicos para determinados usos al modificar de manera controlada la estructura de sus componentes (Ohno 2005a, Ranke 2007, Armand 2009).

Por su bajo punto de fusión, baja presión de vapor y volatilidad, alta conductividad y densidad iónica, relativa estabilidad química y térmica (Ohno 2005a), y por tratarse de líquidos inflamables en un amplio rango de temperatura, los RTILs han sido propuestos como materiales de estructura diseñable para una variedad de funciones:

- Solventes de uso alternativo en procesos industriales, reemplazando a compuestos orgánicos volátiles (*volatile organic compounds – VOCs*) que pueden ser contaminantes del medio ambiente; también en operaciones de destilación extractiva y azeotrópica (Jork 2005, Meindersma 2005). Un ejemplo importante de uso de los líquidos iónicos radica en el tratamiento industrial de celulosa (Rao 2007, Swatloski 2002, Ohno 2009).
- Catalizadores de reacciones homogéneas en síntesis orgánica e inorgánica, tanto a nivel de laboratorio como industrial. (Welton 2004, Wilkes 1992), o bien como medio estabilizador del catalizador, como puede ser el caso de ciertos metales de transición nanoparticulados en reacciones de acoplamiento de Stille y Suzuki. (Zhao 2004).
- Como medio de almacenamiento inerte para el transporte de gases como dióxido de carbono (Bates 2002), arsina, fosfina o boranos, o como medio de tratamiento y purificación de gas natural (Kou 2006).
- Medio de almacenamiento y conducción de energía en celdas solares (Papageorgiou 1996) y celdas de combustibles, particularmente las que emplean materiales hipergólicos (Cadena 2009, Singh 2006), es decir, mezclas combustibles de ignición espontánea. Específicamente, se estudia el uso de líquidos iónicos

- nicos a base de triazolios, tetrazolios, urotropinios, tetrazinas y picratos como combustibles para la aeronáutica (Singh 2006).
- Medio para almacenamiento y transporte de calor en sistemas térmicos de energía solar (Blake 2002).
- Medio o solvente para el tratamiento de desechos nucleares como óxidos de uranio, así como para la recuperación de uranio y otros metales de valor (Rao 2007).
- Componente de futuros dispositivos electrónicos e iónicos, con mayor seguridad en sus operaciones, y mayor tiempo de vida para su funcionamiento (Ohno 2005b).
- Medio y sustrato para electrosíntesis y electropolimerizaciones (Endres 2008).
- Otras aplicaciones que requieran líquidos estables a altas temperaturas como, por ejemplo, lubricantes en sistemas de calentamiento (Phillips 2005).

- Agente para la maduración de frutas (Fort 2006) así como de extracción en productos naturales con fines farmacéuticos y cosméticos (Lapkin 2006).

Propiedades físicas y de transporte de líquidos iónicos a temperatura ambiente

Estos compuestos son esencialmente sales orgánicas con un punto de fusión por debajo de los 100 °C (Ohno 2008). En el siguiente cuadro (Tabla 1) se muestran algunos ejemplos de estos compuestos agrupados según su estructura, y donde se puede comparar la magnitud de ciertas propiedades físicas, tales como densidad, viscosidad, conductividad específica, y rango de potenciales REDOX (Beyersdorff 2008).

Tabla 1. Propiedades físicas de algunos líquidos iónicos a temperatura ambiente. (Adaptado de Beyersdorff 2008)

Tipo de líquido iónico	Sistema líquido y su composición iónica molar (%)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (mPa s)	Conductividad específica (mS cm ⁻¹)	Rango de voltaje REDOX (V)
A base de aniones de haloaluminatos	Para [emim] ⁺ [Cl] ⁻ en AlCl ₃ :				
	34% de [emim] ⁺ , [Al ₂ Cl ₇] ⁻	1.389	14	15.0	
	50% de [emim] ⁺ , [AlCl ₄] ⁻	1.294	18	23.0	
	60% de [emim] ⁺ , Cl ⁻ , [AlCl ₄] ⁻	1.256	47	6.5	
	Para [emim] ⁺ [Br] ⁻ en AlBr ₃ :				
	34% de [emim] ⁺ , [Al ₂ Br ₇] ⁻	2.219	32	5.8	
	60% de [emim] ⁺ , Br ⁻ , [AlBr ₄] ⁻	1.828	67	5.7	
	Para [bmim] ⁺ [Cl] ⁻ en AlCl ₃ :				
	34% de [bmim] ⁺ , [Al ₂ Cl ₇] ⁻	1.334	19	9.2	
50% de [bmim] ⁺ , [AlCl ₄] ⁻	1.238	27	10.0		
A base de cationes de [emim] ⁺	[emim] ⁺ [BF ₄] ⁻	1.30	60	11	5.2
	[emim] ⁺ [OTF] ⁻	1.39	52	7	4.1
	[emim] ⁺ [ATF] ⁻	1.30	41	5	3.4
	[emim] ⁺ [NTF] ⁻	1.52	40	8	6.3
	[emim] ⁺ [SCN] ⁻	1.15	44	14	3.2
Líquidos iónicos de interés bio-químico	A base de colina [C ₅ H ₁₄ NO] ⁺ :				
	[C ₅ H ₁₄ NO] ⁺ [Zn ₂ Cl ₃] ⁻		76 000	0.02	
	[C ₅ H ₁₄ NO] ⁺ [CrCl ₄ · 6 H ₂ O] ⁻		2 346	0.37	
	[C ₅ H ₁₄ NO] ⁺ [CoCl ₃ · 6 H ₂ O] ⁻		392	1.7	
	[C ₅ H ₁₄ NO] ⁺ [Cl · 2 úrea] ⁻		632	0.75	
	[C ₅ H ₁₄ NO] ⁺ [Cl · 2 propanodiol] ⁻		89	2.2	
	A base de acetilcolina [C ₇ H ₁₆ NO ₂] ⁺ :				
[C ₇ H ₁₆ NO ₂] ⁺ [Cl · 2 propanodiol] ⁻		117	0.51		

emim = 1-etil-3-metilimidazolio, bmim = 1-butil-3-metilimidazolio, OTF = triflato, ATF = trifluoroacetato, NTF = bis(trifluorometilsulfonilo).

Dentro de esta variedad de líquidos iónicos, los compuestos a base de cationes de alquilimidazolios han sido objeto de estudios sistemáticos y más exhaustivos (Fredlake 2004, Seddon 2000, Huddleston 2001, Heintz 2001, Heintz 2002a, Heintz 2002b, Krummen 2002, Crosthwaite 2004, Crosthwaite 2005, Ohno 2005c).

Fredlake et al. han dado estudiado el comportamiento termodinámico de una serie de líquidos iónicos basados en la estructura

catiónica del anillo imidazolio (Fredlake 2004), reportando algunas tendencias en cuanto a la dependencia térmica de la densidad, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de descomposición, y capacidad calorífica. En el caso de la densidad, ésta suele disminuir con la longitud de la cadena del alquilo en el catión imidazolio. Para un catión dado, la densidad suele aumentar con la masa molecular de los aniones estudiados. Muchos líquidos iónicos suelen enfriarse fácilmente por debajo de su punto de fusión, formando estructuras

vítreas en lugar de cristalinas. En general, la estabilidad térmica de líquido iónico aumenta con el tamaño del anión. Así mismo, la capacidad calorífica del líquido suele aumentar con la temperatura del medio y con el número de átomos que componen al líquido iónico.

En cuanto al efecto de sustancias disueltas o mezcladas con los líquidos iónicos, se ha determinado que la presencia de agua, aun en trazas, ejerce una gran influencia sobre la magnitud de densidades y viscosidades. Por ejemplo, en el caso de estructuras basadas en 1-alkil-3-metilimidazolios, el grado de mezcla del agua varía significativamente con la naturaleza del anión del líquido iónico y, a su vez, la viscosidad de la mezcla varía notablemente con la fracción molar de las especies moleculares disueltas. Mientras la presencia de diversas moléculas y átomos sin carga (como CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4 , Ar, O_2 , CO , H_2 y N_2) tienden a disminuir la viscosidad y densidad de las mezclas con líquidos iónicos, algunas impurezas con carga, como los cloruros, tienden a aumentar el valor de la viscosidad (Huddleston 2001, Seddon 2000, Anthony 2001, Anthony 2002).

Equilibrio de fases y solubilidad en sistemas de líquidos iónicos

En cuanto al equilibrio de fases que se puede establecer con los líquidos iónicos, se han estudiado tanto sistemas en equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y mezclas de líquidos iónicos con fluidos supercríticos (Cadena 2009). En el caso del equilibrio líquido-vapor, se ha empleado la cromatografía gaseosa (GC) para cuantificar la distribución en líquidos iónicos del tipo alquilimidazolio y alquilpiridinio de una diversidad de especies: alcanos, alquenos, alquilbencenos, además de otros hidrocarburos y especies polares (Heintz 2001, Heintz 2002a, Heintz 2002b, Krummen 2002). Para el equilibrio líquido-líquido, son importantes los estudios de distribución de alcoholes sobre líquidos iónicos basados en alquilimidazolio (Crosthwaite 2004, Crosthwaite 2005) con potencial aplicación en mediciones de bioacumulación. Una característica importante observada en las soluciones de líquidos iónicos tiene que ver con su temperatura crítica máxima (*upper critical solution temperature* - UCST) (Belveze 2004), es decir, la temperatura por encima de la cual sus componentes son totalmente miscibles en cualquier proporción. Crosthwaite et al. (Crosthwaite 2004, Crosthwaite 2005) observaron que, al mezclar alcoholes con líquidos iónicos basados en cationes de alquilimidazolio, esta temperatura crítica decae con la longitud de la cadena del alquilo en el catión, aumenta con la longitud de la cadena carbonada del alcohol. Conforme posee más ramificaciones en su estructura, el alcohol se vuelve más soluble en el líquido iónico. También observaron que el valor de esta temperatura crítica aumenta al impedir el efecto del puente

hidrógeno originado en el anillo imidazólico, al sustituir su próton ácido por un grupo metilo. En cuanto a mezclas con fluidos supercríticos, Scurto et al. reportaron una técnica para separar los componentes o variar el contenido en mezclas bifásicas de líquidos iónicos y CO_2 (Scurto 2002) y, en la misma línea de investigación, Aki et al. estudiaron el comportamiento del equilibrio líquido-líquido-vapor de fases ternarias del sistema fase iónica - fase orgánica - CO_2 (Aki 2006). En este trabajo, a base de mediciones en este sistema a 40 °C, se observó que la relación entre las fases depende fuertemente de la presión. Se determinó que la presión a la cual ocurre la separación entre las fases líquidas (orgánica e iónica) dependía de la naturaleza de ambos líquidos y de la proporción entre ellos y, conforme se ejerce presiones mayores a este punto, el contenido del líquido iónico disminuye en la fase orgánica. En cambio, la presión a partir de la cual uno de los líquidos permanece mezclado con CO_2 resulta depender solamente de la naturaleza de la fase orgánica, y no tanto de la del líquido iónico. Al ejercer presiones por debajo de este punto, ya no se detecta al líquido iónico.

Como muestra del efecto del anión sobre la solubilidad de CO_2 en líquidos iónicos, se presenta el siguiente cuadro adaptado de la investigación de Aki et al. (Aki 2004) y Muldoon et al. (Muldoon 2007). En este último trabajo, es interesante notar que la solubilidad de CO_2 aumenta notablemente al introducir grupos fluorados en las cadenas carbonadas, tanto en el catión como en el anión del líquido iónico, respecto a estructuras análogas sin fluorar.

De ahí que CO_2 puede ser usado como un «antisolvente», facilitando la separación de la fase líquida iónica de la orgánica. Mellein et al. (Mellein 2007b) compararon el efecto de acetonitrilo, 2-butanona y 2,2,2-trifluoroetanol para distinguir entre interacciones dipolares y de puente hidrógeno. En tanto que, con los líquidos 1-*n*-hexil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida, 1-*n*-hexil-2,3-dimetilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida, 1-*n*-hexil-3-metilimidazolio triflato y etil-dimetil-propilamonio bis(trifluorometilsulfonyl)imida fueron empleados para comparar la capacidad de transferencia mediante puentes de hidrógeno. La capacidad del CO_2 de separar las fases líquidas, la orgánica de la iónica, es más difícil conforme aumenta la fuerza del puente hidrógeno entre los iones y los componentes orgánicos.

Para un mejor entendimiento de estas relaciones de equilibrio de fases, se requiere un estudio sistemático y organizado del efecto de la fuerza de los solventes iónicos y orgánicos. Este conocimiento permitiría diseñar líquidos iónicos para aplicaciones específicas. Dentro de esta línea de investigación, Mellein et al. (Mellein 2007) aplicaron mediciones espectroscópicas, empleando diversos cromóforos moleculares como sistemas de prueba, encontrando que, dentro de un amplio rango de concentraciones, la naturaleza del cosolvente orgánico no influye

significativamente a la polaridad de los líquidos iónicos. Sin embargo, otras fuerzas de solvatación, como los puentes de hidrógeno, dependen indirectamente de la fuerza de interacción entre aniones y cationes.

Determinación experimental de propiedades de transporte en líquidos iónicos

Dentro de una fase dada, en ausencia de agitación o métodos mecánicos o convección, la difusión es el proceso de transporte debido a un campo de fuerza exterior y los gradientes de presión, temperatura, y concentración (Susan 2005).

En los sistemas líquidos, a diferencia de los gaseosos, las moléculas están densamente compactadas y expuestas a campos de fuerza muy intensos debido a la proximidad de otras especies y, por lo tanto, los valores de la constante de difusión D para líquidos suele ser menor que en gases a bajas presiones. Sin embargo, la transferencia de masa depende más del gradiente de concentración que del valor de D , y en ciertos casos esta transferencia puede ser muy alta (Susan 2005). En los sistemas líquidos la difusión traslacional es más significativa que la rotacional, y a ella se debe las reacciones químicas, dado que las especies reactivas colisionan antes de poder reaccionar. Dentro de la difusión traslacional hay que distinguir dos categorías elementales: la auto-difusión y la difusión mutua (Susan 2005).

Para un líquido que está en equilibrio termodinámico, las partículas individuales se trasladan al azar y con igual probabilidad en el espacio alrededor del líquido. Esta forma de movimiento es la auto-difusión. Esta forma de movimiento puede ser descrita mediante la segunda ley de Fick (Susan 2005) que expresa la dependencia de la concentración c_i en función del tiempo t , la constante de difusión D , y el gradiente de concentración a lo largo de la dirección de propagación z :

$$\delta c_i / \delta t = D_i (\delta^2 c_i / \delta z^2)$$

A una especie que sigue este tipo de movimiento se le puede describir su trayectoria en función del tiempo. Si en el sistema están ausentes correlaciones de gran extensión, para esta especie, su desplazamiento cuadrático será proporcional al tiempo, por lo que los desplazamientos moleculares de un sola partícula se describe mejor analíticamente mediante la auto-difusión. A fin de minimizar errores estadísticos, la constante de auto-difusión D se describe mejor mediante la ecuación de Einstein promediada sobre una gran cantidad de moléculas N , evaluando la posición temporal $r_k(t)$ de la k -ésima molécula respecto a su posición inicial $r_k(0)$:

$$D = (6N)^{-1} \sum_{k=1}^N \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r_k(t) - r_k(0)|^2 \rangle$$

La autodifusión representa una medida de la movilidad traslacional de moléculas (o de iones) como consecuencia de su energía cinética interna, lo que puede dar información molecular acerca del líquido iónico. La información sobre la autodifusión puede estar combinada con las de otras propiedades de transporte molecular en líquidos, como la viscosidad, conductividad eléctrica y densidad, para mejorar los modelos de solvatación dinámica, como del tipo Stokes-Einstein. Estudiando la dependencia térmica de la coeficiente de autodifusión se puede determinar la energía de activación del sistema, y ello permite proponer modelos de difusión, y confirmar la validez experimental y computacional en sistemas de un solo componente o multicomponentes de electrólitos y no-electrólitos.

Generalmente la dependencia térmica de la autodifusión sigue el modelo de Arrhenius,

$$D = D_o \exp[Q / (R T)] \text{ (Susan 2005)}$$

y algunos modelos se ajustan a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$D = D_o \exp[- B / (T-T_o)] \text{ (Metatla 2007)}$$

donde B es una constante relacionada a la energía de activación, y T_o es la temperatura ideal de transición vítrea, la cual suele estar 30 a 50 °C por debajo del valor experimental de transición vítrea, T_g , obtenido por mediciones de calorimetría diferencial de barrido (differential scanning calorimetry, DSC). Es importante recalcar que la migración iónica ocurre dentro de la fase amorfa, y que este proceso depende de la viscosidad del medio.

De ahí que también se recurre a las ecuaciones de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) para expresar la dependencia de la conductividad iónica σ_i y de la viscosidad η con la temperatura T (Susan 2005):

$$\Lambda = \Lambda_o \exp[- B / (T-T_o)],$$

$$\eta = \eta_o \exp[- B / (T-T_o)],$$

Los coeficientes pre-exponenciales D_o , Λ_o , y η_o se relacionan con los números de transportes iónicos. Se puede estimar el número de transferencia aparente para cada ion tomando en cuenta la suma de los coeficientes de difusión. Así, por ejemplo, este número de transferencia para el catión sería:

$$D_{\text{catión}} / (D_{\text{catión}} + D_{\text{anión}})$$

También, para cada uno de los iones, la ecuación de Stokes-Einstein relacionan a la constante de difusión D y a la de viscosidad η : $D = k_B T / (c \pi r \eta)$ donde k_B es la constante de Boltz-

mann, T la temperatura absoluta, c es una constante adimensional entre 4-6, y r es el radio de Stokes o radio efectivo hidrodinámico.

Si un sistema líquido de al menos 2 componentes no se encuentra en equilibrio termodinámico, debido a una concentración no uniforme, ocurrirá el fenómeno de transporte de materia conocido como difusión mutua, difusión química, interdifusión o difusión de transporte; en el caso de un sistema de 2 componentes, también se conoce como difusión binaria.

Mientras la difusión mutua se caracteriza por un sistema con un solo valor de coeficiente de difusión, la autodifusión asigna un coeficiente de difusión a cada una de las especies en el sistema. Por ello, la autodifusión brinda una descripción más detallada sobre el transporte de especies químicas.

Si bien la autodifusión ofrece una mejor descripción de propiedades a nivel molecular, la difusión mutua es más práctica en la representación de procesos físicos o químicos, y como tal su descripción es más compleja que la de la autodifusión (Crank 1975), y suele basarse en la mecánica estadística de sistemas no equilibrados. Además debe señalarse que la medición de la difusión mutua exige mezclas de líquidos, mientras que en la autodifusión las mediciones se pueden realizar para líquidos puros.

Todavía no hay un conocimiento claro sobre el comportamiento del transporte iónico en líquidos iónicos, y ello resulta de lo complejo que son las condiciones físicas donde ocurren los fenómenos de difusión, además de lo complejo que resulta ser la extensión espacio-tiempo sobre la que la difusión es registrada por las diferentes técnicas experimentales, lo que afecta significativamente los resultados medidos (Susan 2005).

Por ejemplo, en la espectroscopía de impedancia, se mide la resistividad compleja mediante métodos de corriente alterna, con lo que se obtiene información valiosa para estudiar la difusión y correlacionar con el comportamiento de transporte iónico. Se logra correlacionar el coeficiente de difusión, D_σ , obtenido de mediciones de conductividad, con el coeficiente de autodifusión, D , obtenido mediante mediciones de RMN, donde $D = H_R D_\sigma$. La constante de Haven, H_R , brinda información sobre el carácter iónico del líquido iónico (Noda 2000). Otra forma de determinar esta constante es a partir de mediciones de conductividad iónica empleando conductividad iónica molar calculado del coeficiente de autodifusión, Λ_{RMN} , y la conductividad iónica molar calculada a partir de conductividad iónica y densidad, Λ . Así, la constante de Haven H_R queda expresada como

$$H_R = 1 - (\Lambda / \Lambda_{RMN}).$$

La resonancia magnética nuclear de gradiente en pulso con eco de spin (pulsed-gradient spin-echo NMR, PGSE – NMR) es un método no-invasivo y provee un método conveniente para medir independientemente el coeficiente de autodifusión de cada especie iónica en el sistema de un líquido iónico, siempre y cuando los componentes posean un núcleo sensible en RMN. Al atenuarse una señal eco de spin, que resulta del desfase entre spines nucleares proveniente de la combinación de movimientos de traslación de los spines bajo un gradiente de pulsos establecido, se mide el desplazamiento de los spines observados (Price 1997, Price 1998). En el experimento PGSE-NMR, se emplea una señal de eco-spin que está acomplada a 2 gradientes de pulsos. Aplicando consecutivamente estos pulsos, el campo magnético deja de ser uniforme a lo largo de 2 períodos cortos de tiempo, y con ello cambia la precesión de los núcleos en el campo. Por lo tanto, la señal de RMN será sensible a las diferencias en la ubicación de los núcleos, así como de sus átomos y moléculas, entre ambos campos de gradiente de pulsos. La autodifusión hace que la amplitud de la señal eco-spin decaiga debido a un reenfoque incompleto o tardío. Así, la diferencia entre posiciones moleculares en intervalos consecutivos se refleja como desplazamientos entre sus señales. La atenuación de la señal de eco E se relaciona con los demás parámetros experimentales (intensidad de señal de eco spin, S , la razón giromagnética, γ , la constante de difusión, D) mediante la ecuación de Stejskal-Tanner (Stejskal 1965):

$$\ln(E) = \ln(S / S_{g=0}) = -\gamma^2 g^2 D \delta^2 (\Delta - \delta/3)$$

Comparando la constante giromagnética g de los núcleos, las señales son más intensas con protones. Sin embargo, también se puede recurrir a otros núcleos para el análisis de difusión por PGSE-NMR, como ^{13}C , ^{15}N y ^{19}F . Con espacio del orden de 100 nm, y períodos máximos de observación de 100 ms, se llega a medir constantes de difusión de al menos $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, se puede emplear los datos experimentales de PGSE-NMR en la ecuación de Nernst-Einstein para determinar el valor de la conductividad iónica molar Λ_{RMN} a partir de los datos experimentales de difusión de cada uno de los iones:

$$\Lambda_{RMN} = (D_{\text{catión}} + D_{\text{anión}}) N_{\text{Avogadro}} e^2 / k_B T$$

o

$$\Lambda_{RMN} = (D_{\text{catión}} + D_{\text{anión}}) F^2 / R T$$

donde N_{Avogadro}

es el número de Avogadro, e es la carga eléctrica de cada ion, F es la constante de Faraday, k_B es la constante de Boltzmann, y R es la constante universal de los gases.

Perspectiva futuras para los líquidos iónicos

En esta sección se hace mención a algunas tendencias que se vislumbran en un futuro cercano en los estudios y aplicaciones de los líquidos iónicos.

Uso de líquidos iónicos en la síntesis de compuestos organometálicos ultrapuros para deposiciones CVD y de ALD.

Investigadores de *Rohm and Haas Company* han patentado un proceso de síntesis de compuestos organometálicos ultrapuros (mayor a 99.99% de pureza) mediante la reacción entre una sal metálica y un agente alquilante dentro de un dispositivo de microcanales, que puede emplear líquidos iónicos como medio de reacción, y donde el compuesto organometálico obtenido es apropiado para aplicaciones de deposición química a vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD) o de capas atómicas (Atomic Layer Deposition, ALD).

Baterías de metal-aire

El grupo del profesor C. Friesen en la Universidad Estatal de Arizona (EE.UU) proyecta producir una batería a base de metal-aire, cuyo funcionamiento será posible gracias a sus componentes de líquidos iónicos que fluyen por convección en dirección ortogonal a los electrodos (Friesen 2009). Tal batería superaría en rendimiento a aquellas a base de iones litio y a un costo mucho menor. También sostienen que ello significaría un cambio sustancial en la industria de las baterías y fuentes alternativas de energía.

Líquidos iónicos en la bioelectroquímica

Si bien los líquidos iónicos pueden funcionar como excelentes solventes en el campo de la bioelectroquímica, hay que tomar en cuenta condiciones muy especiales para poder disolver la mayoría de los biomateriales que contengan proteínas y enzimas, puesto que suelen organizarse en estructuras altamente ordenadas de numerosos grupos funcionales (Fujita 2005). Uno de los sistemas más estudiados en este campo la constituye la lipasa, una enzima que es soluble en solventes acuosos, orgánicos y líquidos iónicos. Al ser la lipasa una enzima muy estable, puede catalizar la hidrólisis de lípidos.

¿Cómo se procede a disolver un biomaterial en un líquido iónico, y qué propiedades debe tener este líquido? El biomaterial debe ser modificado químicamente para poder ser disuelto en el líquido iónico, y además, este líquido debe ser diseñado apropiadamente para ello.

En cuanto al diseño de los líquidos iónicos (Fujita 2005) hay interés en su uso para disolver ADN. Este ácido nucleico puede ser usado como un material conductor de electrones (Murphy 1993) y de iones (Nishimura 2002), y como base para la elaboración de materiales electroluminiscentes y otras aplicaciones (Wang 2001). Davis et. al (Robinson 2003) han logrado disolver ADN en ciertos líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos a bajas temperaturas

El término líquido iónico fue introducido por Walden en 1914 (Endres 2008), y así como alguna vez se desplazó el interés por estudiar RTILs en lugar de sales inorgánicas fundidas, actualmente ya se inician los estudios de la formación y propiedades de los llamados líquidos iónicos a bajas temperaturas, aquellos que permanecen como líquidos hasta llegar a -100 °C (Borra 2007), siendo uno de sus primeros campos de aplicación la formación de materiales ópticos para dispositivos astronómicos.

Los líquidos iónicos y la ecotoxicidad

Otro factor importante a considerar en cuanto a una eventual popularización de los líquidos iónicos, tiene que ver con cuán tolerable sea el medio ambiente con estos compuestos. Pese a su reconocimiento como un agente importante dentro de la química verde, los líquidos iónicos pueden llegar a ser tanto o más tóxicos que los solventes orgánicos VOCs a los que reemplazarían. Ciertos estudios (Pretti 2006) revelan la toxicidad que estos compuestos pueden infligir a la fauna acuática, y es por ello que se va perfilando también la investigación dirigida al tratamiento final o degradación de los líquidos iónicos (Zhao 2007, Ranke 2007). Un ejemplo de este tipo de estudio consiste en la degradación oxidativa bajo ultrasonido de cationes de alquilimidazolium en residuos inocuos (Li 2007).

Referencias bibliográficas

1. Aki 2004. Aki, S., Mellein, B., Saurer, E., Brennecke, J. High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* (2004) 108, 20355–20365.
2. Alavi 2005. Alavi, S., Thompson, D. Simulations of the solid, liquid, and melting of 1-n-butyl-4-amino-1,2,4-triazolium bromide. *J. Phys. Chem. B* (2005) 109, 18127-18134.
3. Anthony 2001. Anthony, J., Maginn, E., Brennecke, J. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *J. Phys. Chem. B* (2001) 105, 10942-10949.
4. Anthony 2002. Anthony, J., Maginn, E., Brennecke, J. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate based ionic liquids and water. *J. Phys. Chem. B* (2002) 106, 7315-7320.
5. Armand 2009. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D., Ohno, H., Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature Materials* (2009) 8, 621–629.
6. Bates 2002. Bates, E., Mayton, R., Ntai, L., Davis, J. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 926–927.
7. Belveze 2004. Belveze, L., Brennecke, J., Stadtherr, M. Modeling of activity coefficients of aqueous solutions of quaternary ammonium salts with the electrolyte-NRTL equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43, 815-825.
8. Beyersdorff 2008. Beyersdorff, T., Schubert, J., Welz-Biermann, U., Pitner, W., Abbott, A., McKenzie, K., Ryder, K. *Synthesis of ionic liquids*. En Endres, F., Abbott, A., MacFarlane, D. (Eds). Electrodeposition from ionic liquids. Wiley-VCH, Weinheim (2008) 15-46.
9. Blake 2002. Blake, D., Moens, L., Hale, M., Price, H., Kearney, D., Herrmann, U. New Heat Transfer and Storage Fluids for Parabolic Trough Solar Thermal Electric Plants. Proceedings of the 11th SolarPACES International Symposium On concentrating Solar Power and Chemical Energy Technologies, Zurich, September 4-6, 2002.
10. Borra 2007. Borra, E., Seddiki, O., Angel, R., Eisenstein, D., Hickson, P., Seddon, K., Worden, S. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope. *Nature* (2007) 447, 979–981.
11. Cadena 2009. Cadena, C. Molecular modeling and determination of properties of ionic liquids. Thermophysical and transport properties of ionic liquids through molecular simulation and force field development. VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2009.
12. Chiu 2006. Chiu, Y., Gaeta, G., Heine, T., Dressler, R., Levandier, D. Analysis of the electro-spray plume from the emi-im propellant externally wetted on a tungsten needle. *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, Sacramento, California, July 9-12, 2006, pages AIAA-2006-5010.
13. Crank 1975. Crank, J. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1975.
14. Crosthwaite 2004. Crosthwaite, J., Aki, S., Maguinn, E., Brennecke, J. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. *J. Phys. Chem. B* (2004) 108, 5113-5119.
15. Crosthwaite 2005. Crosthwaite, J., Aki, S., Maguinn, E., Brennecke, J. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: Effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. *Fluid Phase Equilib.* (2005) 228-229, 303-309.
16. Endres 2008. Endres, F., Abbott, A., MacFarlane, D. (2008). Electrodeposition from ionic liquids. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
17. Fort 2006. Fort, D., Swatoski, R., Moyna, P., Rogers, R., Moyna, G. Use of ionic liquids in the study of fruit ripening by high-resolution ¹³C NMR spectroscopy: green solvents meet green bananas. *Chem. Commun.* (2006) 714-716.
18. Fredlake 2004. Fredlake, C., Crosthwaite, J., Hert, D., Aki, S., Brennecke, J. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* (2004) 49, 954-964.
19. Friesen 2009. <http://www.technologyreview.com/energy/23877/> (Betting on a Metal-Air Battery Breakthrough. *Technology Review*). Noviembre, 2009.
20. Fujita 2005. Fujita, K., Fukaya, Y., Nishimura, N., Ohno, H. Solubilization of biomaterials into ionic liquids. En Ohno, H. (Ed.). Electrochemical aspects of ionic liquids. John Wiley & Sons, Hoboken, 2006, 157-163.
21. Heintz 2001. Heintz, A., Kulikov, D., Verevkin, S. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 1. Activity coefficients at infinite dilution of alkanes, alkenes, and alkylbenzenes in 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *J. Chem. Eng. Data* (2001) 46, 1526-1529.
22. Heintz 2002a. Heintz, A., Kulikov, D., Verevkin, S. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 2. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons and polar solutes in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide and in 1,2-dimethyl-3-ethyl-imidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl) amide using gas-liquid chromatography. *J. Chem. Eng. Data* (2002) 47, 894-899.
23. Heintz 2002b. Heintz, A., Kulikov, D., Verevkin, S. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *J. Chem. Thermodyn.* (2002) 34, 1341-1347.
24. Huddleston 2001. Huddleston, J., Visser, A., Reichert, W., Willauer, H., Broker, G., Rogers, R. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.* (2001) 3, 156-164.
25. Jork 2005. Jork, C., Kristen, C., Pieraccini, D., Stark, A., Chiappe, C., Beste, Y., Arlt, W., 2005. Tailor-made ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* (2005) 37, 537-558.
26. Karkamkar 2007. Karkamkar, A., Aardahl, C., Autrey, T. Recent developments on hydrogen release from ammonia borane. *Material Matters* (2007) 2, 6-9.
27. Kou 2006. Kou, Y., Xiong, W., Tao, G., Liu, H., Wang, T. Absorption and Capture of Methane into Ionic Liquid. *Journal of Natural Gas Chemistry* (2006) 15, 282-286.
28. Krummen 2002. Krummen, M., Wasserscheid, P., Gmehling, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in ionic liquids using the dilutor technique. *J. Chem. Eng. Data* (2002) 47, 1411-1417.
29. Lapkin 2006. Lapkin, A., Plucinski, P., Cutler, M. Review - Comparative Assessment of Technologies for Extraction of Artemisinin. *J. Nat. Prod.* (2006) 69, 1653-1664.
30. Li 2007. Li, X., Zhao, J., Li, Q., Wang, L., Tsang, S. Ultrasonic chemical oxidative degradations of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids and their mechanistic elucidations. *Dalton Trans.* (2007) 1875 - 1880.
31. Lipiecki 2009a. <http://www.freepatentsonline.com/y2009/0023940.html> *Method of Preparing Organometallic Compounds Using Microchannel Devices*, 2009, Francis Joseph Lipiecki, Stephen G. Maroldo, Deodatta Vinayak Shenai-Khatkhate, and Robert A. Ware, US 20090023940 (Diciembre, 2009).
32. Lipiecki 2009b. <http://www.freepatentsonline.com/y2009/0020010.html> *Purification Process Using Microchannel Devices*, 2009, Francis Joseph Lipiecki, Stephen G. Maroldo, Deodatta Vinayak Shenai-Khatkhate, and Robert A. Ware, US 20090020010 (Diciembre, 2009).
33. Meindersma 2005. Meindersma, G., Podt, A., de Haan, A. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures. *Fuel Process. Technol.* (2005) 87, 59-70.
34. Mellein 2007a. Mellein, B., Aki, S., Ladewski, R., Brennecke, J. Solvatochromic studies of ionic liquid/organic mixtures. *J. Phys. Chem. B* (2007) 111, 131-138.
35. Mellein 2007b. Mellein, B., Brennecke, J. Characterization of the ability of CO₂ to act as an antisolvent for ionic liquid/organic mixtures. *J. Phys. Chem. B* (2007) 111, 4837-4843.
36. Metatla 2007. Metatla, N., Soldera, A. The Vogel-Fulcher-Tammann equation investigated by atomistic simulation with regard to the Adam-Gibbs model. *Macromolecules* (2007) 40, 9680-9685.
37. Muldoon 2007. Muldoon, M., Aki, S., Anderson, J., Dixon, J., Brennecke, J. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* (2007) 111, 9001-9009.

38. Murphy 1993. Murphy, C., Arkin, M., Jenkin, Y., Ghatlia, N., Bossmann, S., Turro, N., Barton, J. *Science* (1993) 262, 1025-1029.
39. Nishimura 2002. Nishimura, N., Ohno, H. *J. Mater. Chem.* (2002) 12, 2299-2304.
40. Noda 2000. Noda, A., Hayamizu, K., Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* (2000) 105, 4603-4610.
41. Ohno 2005a. Ohno, H. Importance and possibility of ionic liquids. En Ohno, H. (Ed.). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, 1-4.
42. Ohno 2005b. Angell, C., Xu, W., Yoshizawa, M., Hayashi, A., Beliers, J.P., Lucas, P., Videa, M. *Physical Chemistry of Ionic Liquids, Inorganic and Organic, Protic and Aprotic*. En Ohno, H. (Ed.). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, 5-23.
43. Ohno 2005c. Ohno, H., Yoshizawa, M., Mizumo, T., 2005. Ionic conductivity. En Ohno, H. (Ed.). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, 75-81.
44. Ohno 2005d. Ohno, H. (2005). Neutralized amines. En Ohno, H. (Ed.). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, 237-243.
45. Ohno 2008. Ohno, H. Physical properties of ionic liquids for electrochemical applications. En Endres, F., Abbott, A., MacFarlane, D. (Eds). *Electrodeposition from ionic liquids*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008, 47-82.
46. Ohno 2009. Ohno, H., Fukaya, Y. Task Specific Ionic Liquids for Cellulose Technology. *Chemistry Letters* (2009) 38, 2-7.
47. Papageorgiou 1996. Papageorgiou, N., Athanassov, Y., Armand, M., Bonhote, P., Petterson, H., Azam, A., Grätzel, M. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications. *J. Electrochem. Soc.* (1996) 143, 3099-3108.
48. Phillips 2005. Phillips, B., Mantz, R., Trulove, P., Zabinski, J. Surface chemistry and tribological behavior of ionic liquid boundary lubrication additives in water. *Ionic Liquids III A: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities* (2005) 19, 244-253. ACS Symposium Series, Volume 901
49. Potoff 2001. Potoff, J., Siepmann, J. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide and nitrogen. *AIChE J.* (2001) 47, 1676-1682.
50. Pretti 2006. Pretti, C., Chiappe, C., Pieraccini, D., Gregori, M., Abramo, F., Monni, G., Intorre, L. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.* (2006) 8, 238-240.
51. Price 1998. Price, W. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part 2. Experimental aspects. *Concepts Magn. Reson.* (1998) 10, 197-237.
52. Price 1997. Price, W. Pulsed field gradient NMR as a tool for studying translational diffusion, part 1. Basic theory. *Concepts Magn. Reson.* (1997) 9, 299-336.
53. Ranke 2007. Ranke, J., Stolte, S., Störmann, R., Arning, J., Jastorff, B. Design of sustainable chemical products - the example of ionic liquids. *Chem. Rev.* (2007) 107, 2183-2206.
54. Rao 2007. Rao, C., Venkatesana, K., Nagarajana, K., Srinivasan, T., Rao, P. Treatment of tissue paper containing radioactive waste and electrochemical recovery of valuables using ionic liquids. *Electrochimica Acta* (2007) 53, 1911-1919.
55. Robinson 2003. Robinson, A., Davis J., Campbell, N., 225th ACS Nat. Meeting, CHED-891, (2003).
56. Scurto 2002. Scurto, A., Aki, S., Brennecke, J. *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 10276-10277.
57. Seddon 1997. Seddon, K. Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* (1997) 68, 351-356.
58. Seddon 2000. Seddon, K., Stark, A., Torres, M. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* (2000) 72, 2275-2287.
59. Singh 2006. Singh, R., Verma, R., Meshri, D., Shreeve, J. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids. *Angewandte Chemie* (2006) 45, 3584-3601.
60. Stejskal 1965. Stejskal, E. Use of spin echoes in a pulsed magnetic-field gradient to study anisotropic, restricted diffusion and flow. *Journal of Chemical Physics* (1965) 43, 3597-3603.
61. Susan 2005. Susan, M., Noda, A., Watanabe, M. Diffusion in ionic liquids and correlation with ionic transport behavior. En Ohno, H. (Ed.). *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2005, 55-74.
62. Swatloski 2002. Swatloski, R., Spear, S., Holbrey, J., Rogers, R. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* (2002) 124, 4974-4975.
63. Wang 2001. Wang, L., Yoshida, J., Ogata, N. *Chem. Mater.* (2001) 13, 1273-1281.
64. Welton 1999. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* (1999) 99, 2071-2083.
65. Welton 2004. Welton, T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* (2004) 248, 2459-2477.
66. Zhao 2004. Zhao, D., Fei, Z., Geldbach, T., Scopelliti, R., Dyson, P. Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reactions. *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 15876-15882.
67. Zhao 2007. Zhao, D., Liao, Y., Zhang, Z. Toxicity of Ionic Liquids. *CLEAN - Soil, Air, Water* (2007) 35, 42-48.