



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO  
TESIS DOCTORAL

TRANSPORTE SELECTIVO DE NUTRIENTES A TRAVÉS  
DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN  
BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS.

**D. DIEGO PEDRO MAQUEDA MARÍN**  
**2023**





**UNIVERSIDAD DE MURCIA**  
ESCUELA INTERNACIONAL DE DOCTORADO  
TESIS DOCTORAL

TRANSPORTE SELECTIVO DE NUTRIENTES A TRAVÉS  
DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN  
BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Autor: D. DIEGO PEDRO MAQUEDA MARÍN

Director/es: D. FRANCISCO JOSÉ HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ





**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD  
DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

*Aprobado por la Comisión General de Doctorado el 19-10-2022*

D./Dña. DIEGO PEDRO MAQUEDA MARIN

doctorando del Programa de Doctorado en

**QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA**

de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad Murcia, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y titulada:

**TRANSPORTE SELECTIVO DE NUTRIENTE A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS.**

y dirigida por,

D./Dña. FRANCISCO JOSÉ HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ

D./Dña.

D./Dña.

**DECLARO QUE:**

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

*Si la tesis hubiera sido autorizada como tesis por compendio de publicaciones o incluyese 1 o 2 publicaciones (como prevé el artículo 29.8 del reglamento), declarar que cuenta con:*

- *La aceptación por escrito de los coautores de las publicaciones de que el doctorando las presente como parte de la tesis.*
- *En su caso, la renuncia por escrito de los coautores no doctores de dichos trabajos a presentarlos como parte de otras tesis doctorales en la Universidad de Murcia o en cualquier otra universidad.*

Del mismo modo, asumo ante la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada, en caso de plagio, de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Murcia, a 28 de SEPTIEMBRE de 2023

Fdo.: DIEGO PEDRO MAQUEDA MARÍN

*Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.*

Información básica sobre protección de sus datos personales aportados	
Responsable:	Universidad de Murcia. Avenida teniente Flomesta, 5. Edificio de la Convalecencia. 30003; Murcia. Delegado de Protección de Datos: dpd@um.es
Legitimación:	La Universidad de Murcia se encuentra legitimada para el tratamiento de sus datos por ser necesario para el cumplimiento de una obligación legal aplicable al responsable del tratamiento. art. 6.1.c) del Reglamento General de Protección de Datos
Finalidad:	Gestionar su declaración de autoría y originalidad
Destinatarios:	No se prevén comunicaciones de datos
Derechos:	Los interesados pueden ejercer sus derechos de acceso, rectificación, cancelación, oposición, limitación del tratamiento, olvido y portabilidad a través del procedimiento establecido a tal efecto en el Registro Electrónico o mediante la presentación de la correspondiente solicitud en las Oficinas de Asistencia en Materia de Registro de la Universidad de Murcia



---

# **AGRADECIMIENTOS**

---

Me gustaría dedicar unas líneas en este documento a agradecer el apoyo a aquellas personas especiales en mi vida, que han contribuido a mi crecimiento profesional y, aún más importante, a mi crecimiento personal.

En primer lugar, a mi madre, a mi padre y a mi hermana, (Carmen, Diego, M<sup>a</sup> Toñi), debo agradecer su apoyo incondicional, por aguantarme, aconsejarme y por transmitirme unos valores éticos imprescindibles para mi desarrollo como persona. ¡Gracias!

A toda mi familia: abuelas/os, tías/os, prima/os, cuñados, a los miembros más recientes (mi querida sobrina, lo mejor que nos ha pasado en los últimos años), a los que ya no están y siempre os llevaré en mi corazón (Pedro ♥♥♥) y a las que están en camino. ¡Gracias!

A todos mis amigos, por estar siempre en los buenos y, sobre todo, en los malos momentos. Sabéis que siempre podréis contar conmigo. Mi segunda familia. ¡Gracias!

A Paco, director de todos mis trabajos fin de estudios, por la paciencia que has tenido desde que nos conocimos en la UPCT y la ayuda que me has brindado siempre que lo he necesitado. Has estado presente en todas mis etapas universitarias: Grado, Máster y el actual Doctorado, con el que culminamos un camino que jamás pensé que podría realizar. ¡Gracias por la oportunidad!

Por último, y más importante de todos, a mi compañera de vida, M<sup>a</sup> Dolores. Gracias por estos 6 intensos años que hemos compartido, y todos los que nos quedan por compartir. Gracias por hacerme mejor persona y querer mejorar siempre. Gracias por ser mi apoyo. ¡Gracias!

A todas/os.

¡Muchas gracias!

**A MI COMPAÑERA DE VIDA**

**A MI FAMILIA**

**A MIS AMIGOS**

**A MIS MENTORES**



# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>9</b>
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>13</b>
3.1. <i>Líquidos Iónicos</i> .....	13
3.2. <i>Tecnologías de Separación con Membranas Compuestas por Líquidos Iónicos</i> .....	15
3.3. <i>Pilas de Combustible Microbianas</i> .....	21
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
4.1. <i>Equipo Experimental - Células de difusión</i> .....	29
4.2. <i>Preparación de Membranas Poliméricas de Inclusión basadas en Líquidos Iónicos</i> .....	31
4.3. <i>Caracterización química y morfológica de membranas mediante la técnica SEM-EDX</i> .....	32
4.4. <i>Estudios del transporte de iones a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos</i> .....	33
4.5. <i>Análisis de muestras mediante cromatografía iónica</i> .....	34
4.6. <i>Análisis químico de purines</i> .....	35

<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>39</b>
5.1. <i>Transporte de NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub> a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en Líquidos Iónicos</i> .....	39
5.2. <i>Modelos de transporte para la permeación de NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub> a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en Líquidos Iónicos</i> .....	48
5.3. <i>Separación selectiva de sales nutrientes mediante a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos</i> ..	59
5.4. <i>Caracterización y Estabilidad de Membranas poliméricas de inclusión basadas en el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]</i> .....	62
5.5. <i>Empleo de membranas poliméricas de inclusión como transportadores selectivos de nutrientes en pila de combustible</i> ...	67
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>75</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>79</b>

# RESUMEN

En los últimos tiempos, la utilización de membranas basadas en líquidos iónicos ha ganado importancia en una elevada gama de procesos de separación a causa de las propiedades únicas de los líquidos iónicos. El objetivo principal de esta Tesis es realizar un análisis del transporte de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en el líquido iónico Cloruro de Metiltrioctilamonio a diferentes concentraciones. De esta forma, pretendemos ampliar el abanico de aplicaciones de las membranas basadas en líquidos iónicos. Para este fin, se utilizó un dispositivo de doble cámara separado por la membrana basada líquido iónico. Los nutrientes analizados fueron nitrato sódico, hidrogenofosfato de sodio, cloruro de calcio y sulfato de magnesio a una concentración de 1 g/l en la fase de alimentación. Posteriormente, se analizó la evolución de la concentración de los nutrientes en la fase de recepción durante de 7 días (168 h) y se ajustaron los datos experimentales a un modelo de transporte de solubilización-difusión. Los resultados mostraron unos valores de permeabilidad muy bajos para el Cloruro de Calcio. Por el contrario, en el caso del Hidrogenofosfato de Sodio los valores de permeabilidad fueron más altos y se observó que aumentaron a medida que también lo hizo la cantidad de líquido iónico en la membrana. La superficie de las membranas fue caracterizada antes y después de su uso en el proceso de separación mediante microscopía electrónica de barrido asociada a espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX). El análisis SEM-EDX mostró que las membranas poliméricas de inclusión estudiadas son estables al contacto con las disoluciones acuosas de los nutrientes y podrían utilizarse para el transporte selectivo de los nutrientes analizados.



# ABSTRACT

In recent years, the use of membranes based on ionic liquids has been applied in a wide range of separation processes. The main objective of this Thesis is to study the transport of nutrients through polymeric inclusion membranes based on the ionic liquid. Specifically, Methyltrioctylammonium Chloride was used at different concentrations in the liquid membrane. In this way, we intend to broaden the range of applications of membranes based on ionic liquids. For this purpose, a dual chamber device separated by the polymeric ionic liquid membrane was used. The nutrients analyzed were, sodium nitrate, sodium hydrogen phosphate, calcium chloride and magnesium sulphate. Subsequently, the evolution of the nutrient concentration in the reception phase was analyzed for 7 days (168 h) and the permeability values were adjusted to a solubilization-diffusion transport model. The results showed very low permeability values for Calcium Chloride. On the contrary, the permeabilities values for Sodium Hydrogen Phosphate were higher than for Calcium Chloride. It was also observed that they increased of the ionic liquids immobilized in the membrane involved an increasing of the permeability values. The surface of the membranes was characterized before and after their use in the experiments using scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The SEM-EDX analysis showed that the polymeric ionic liquid inclusion membranes were stable in contact with aqueous nutrient solutions.



# CAPÍTULO

# 1

## Introducción

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*





## 1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, los procesos basados en membranas han atraído mucho interés porque se pueden realizar en condiciones de operación moderadas y sus necesidades energéticas son significativamente inferiores [1]. La ósmosis inversa, la ultrafiltración, la microfiltración, la pervaporación y la permeación de gases son algunos ejemplos de los procesos basados en membranas más comunes. En todos estos casos, el rendimiento del proceso de separación podría mejorarse adaptando las propiedades de la membrana para la separación selectiva de un compuesto específico. Un proceso que ha ganado importancia en los últimos tiempos es la inmovilización de los líquidos iónicos (ILs) en forma de membrana, constituyendo este tipo de membranas basadas en la sal conocida como líquido iónico [1].

El líquido iónico (o líquidos iónicos – ILs por sus siglas en inglés) consiste en una sal fundida que se mantiene en estado líquido a temperaturas inferiores a 100 °C. Este tipo de sales suelen estar formadas por un catión de tipo orgánico (imidazolio, pirrolidinio, piridinio, etc.) y un anión de tipo inorgánico (hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, cloruro, etc.) o tipo orgánico (dicianamida, bistrifluorometilsulfonilimida, tosilato, etc.).

Poseen unas propiedades singulares que los hacen muy atractivos para una extensa gama de procesos químicos como pueden ser la catálisis o la separación química de compuestos. Presentan buena estabilidad química y térmica, además de una presión de vapor cercana a cero. Debido a ello, son disolventes considerados respetuosos con el medioambiente. Otro aspecto importante de estas sales es el hecho de que sus propiedades puedan modificarse variando el anión y el catión de su estructura para adaptarse a un proceso específico [2,3].

Los ILs se han empleado con éxito como agentes de extracción líquido / líquido de iones metálicos, compuestos orgánicos y macromoléculas [4-7]. Sin embargo, su inmovilización en diferentes tipos de matrices proporciona un doble beneficio:

- (I) Obtener materiales estables con un contenido mínimo de IL
- (II) La oportunidad de reutilizar el IL al final del proceso.

Otros beneficios de este tipo de membranas son su sencillo proceso de síntesis y sus bajos requerimientos energéticos. Con respecto a las características que poseen las membranas, el uso de ILs en su estructura nos permite adaptarlas a procesos de separación específicos y selectivos [8,9].



Esta tecnología de membranas basadas en ILs, nos permite clasificarlas en los siguientes tipos:

- (I) Membranas soportadas basadas en ILs (SILM).
- (II) Membranas poliméricas de inclusión basadas en ILs (PILIM).
- (III) Membranas poliméricas de ILs (PyILM).
- (IV) Otras membranas basadas en materiales compuestos formados por ILs / polímeros [10].

Las SILM consisten en inmovilizar el IL en un material poroso mediante el uso de fuerzas capilares. La principal desventaja de esta tecnología de membranas es su baja estabilidad a largo plazo provocada por la pérdida del IL a través de los poros. Para superar esta limitación, el IL se puede inmovilizar en una matriz polimérica donde es retenido por completo mediante oclusión, dando lugar a las PILIMs. Tanto la estabilidad a largo plazo como la selectividad de este tipo de membranas, ha favorecido su aplicación en diferentes campos. Por ejemplo, las membranas basadas en IL han mostrado resultados prometedores en la separación de gases y la extracción de metales [11,12]. Otro uso reciente de las PILIMs es como membranas de intercambio protónicas en la tecnología de las pilas de combustible microbianas (MFCs) [13].

Las pilas de combustible microbianas utilizan bacterias para transformar energía química almacenada en sustratos en electricidad. Hasta el momento, se han explorado diferentes tipos de sustratos sintéticos, sin embargo, el uso de aguas residuales urbanas como sustratos son muy interesantes debido a su necesidad de tratamiento y a su disponibilidad. La principal ventaja de las MFCs sobre otras tecnologías es que pueden producir electricidad y tratar aguas residuales simultáneamente [14]. Sin embargo, para facilitar la comercialización de esta tecnología, es necesario reducir el coste global de los dispositivos y mejorar el rendimiento de la generación de energía. El uso de membranas basadas en ILs aborda ambos desafíos al reemplazar las membranas comerciales costosas y, a veces, de baja eficiencia [15]. En los últimos años, la tecnología MFC se ha combinado con algas como fuente de oxígeno en la reacción catódica. Además, las algas son capaces de capturar dióxido de carbono y la biomasa algal producida podría utilizarse para la generación de productos de mayor valor añadido [16].



Este enfoque novedoso podría mejorar el rendimiento energético y la eficacia de los procesos de tratamiento de las aguas residuales utilizadas por las MFCs. Por otra parte, el transporte de nutrientes específicos hacia el cátodo, que forman parte de las aguas residuales empleadas en el ánodo, podría ayudar al crecimiento de algas, reduciendo los nutrientes agregados a la cámara catódica.

El desarrollo de membranas poliméricas de inclusión basadas en ILs para el transporte selectivo de nutrientes de la cámara anódica a la catódica, es el objetivo principal del presente trabajo de tesis. El transporte selectivo de nutrientes a través de la membrana nos permitirá diseñar un sistema más eficiente tanto para la producción de bioenergía y captura de CO<sub>2</sub>, como para la optimización del proceso de tratamiento de las aguas residuales.

En este estudio, se ha analizado el transporte de cuatro nutrientes, específicamente el Nitrato de Sodio (NaNO<sub>3</sub>), el Cloruro de Calcio (CaCl<sub>2</sub>), el Hidrogenofosfato de Sodio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) y el Sulfato de Magnesio (MgSO<sub>4</sub>), a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en el IL Metiltrioctilamonio Cloruro (MTOACl).

Se ha realizado un análisis en profundidad sobre el impacto que pueden tener la estructura de la membrana basada en líquido iónico y la naturaleza del nutriente sobre la permeabilidad de la membrana. Aunque la finalidad principal de este estudio es la aplicación de los resultados al diseño de una MFC de doble cámara con microalgas en el cátodo, las conclusiones del presente estudio podrían aplicarse a cualquier campo en el que la recuperación o separación selectiva de los nutrientes estudiados sea de interés.





# CAPÍTULO

# 2

## Objetivos

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*



## 2. OBJETIVOS

El objetivo global del actual trabajo es el estudio del transporte de cuatro sales nutrientes, específicamente  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4$  a través de membranas poliméricas basadas en el IL Metiltrioctilamonio Cloruro.

Para conseguir el objetivo global, se han establecido los siguientes objetivos parciales.

- 1.- Planteamiento y aplicación de un modelo de transporte de iones a través de membranas poliméricas basadas en ILs.
- 2.- Determinación de la permeabilidad de los iones estudiados a través de la membrana polimérica basada en el IL Metiltrioctilamonio Cloruro.
- 3.- Analizar los diferentes mecanismos de reacción que determinan el transporte de los iones desde la cámara anódica hasta la cámara catódica a través de la membrana basada en líquidos iónicos.
- 4.- Estudiar la estabilidad operacional y el rendimiento de la tecnología de las membranas poliméricas basadas en ILs.
- 5.- Proponer aplicaciones prácticas de los resultados de transporte encontrados.







# CAPÍTULO

# 3

## Antecedentes

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*



### 3.1 LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos son compuestos químicos formados enteramente por iones, normalmente un catión orgánico y un anión poliatómico inorgánico. Su principal característica es que se presentan en estado líquido a temperaturas inferiores a los 100°C y poseen una baja presión de vapor [17,18].

Los principales cationes que constituyen los líquidos iónicos son los Amonio, Fosfonio, Pirrolidinio, Piridinio o Imidazolio y entre los aniones inorgánicos encontramos los aniones Cloruro, Hexafluorofosfato o Tetrafluoroborato o, cada vez más utilizados, aniones orgánicos tales como el anión bistrifluorometilsulfonilimida y Trifluorometilsulfonato [19].

En las Figuras 3.1 y 3.2, se muestran los cationes y aniones más empleados en líquidos iónicos.

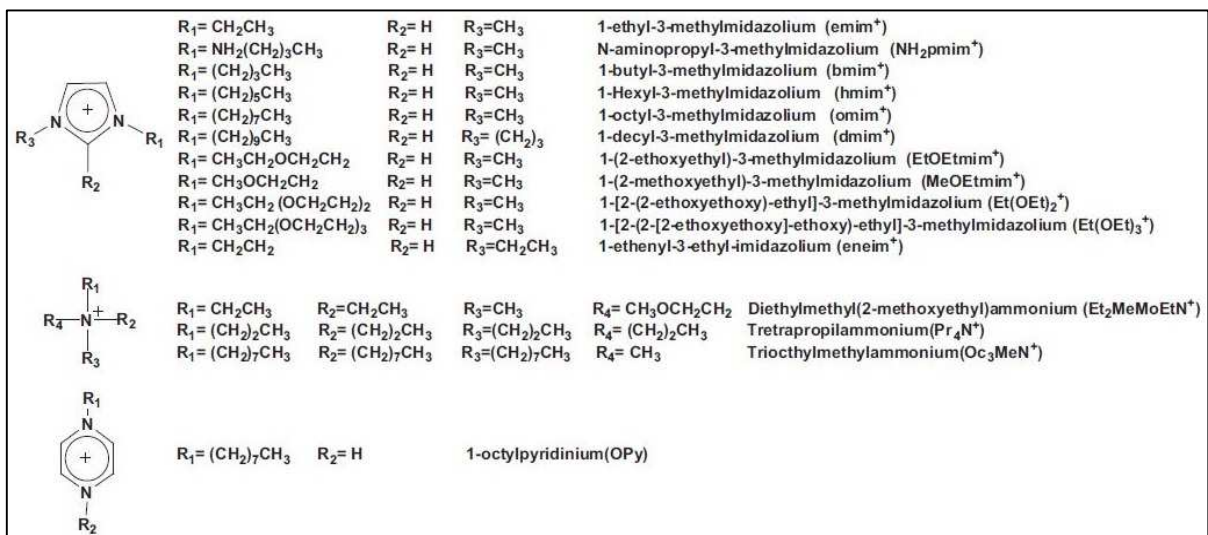
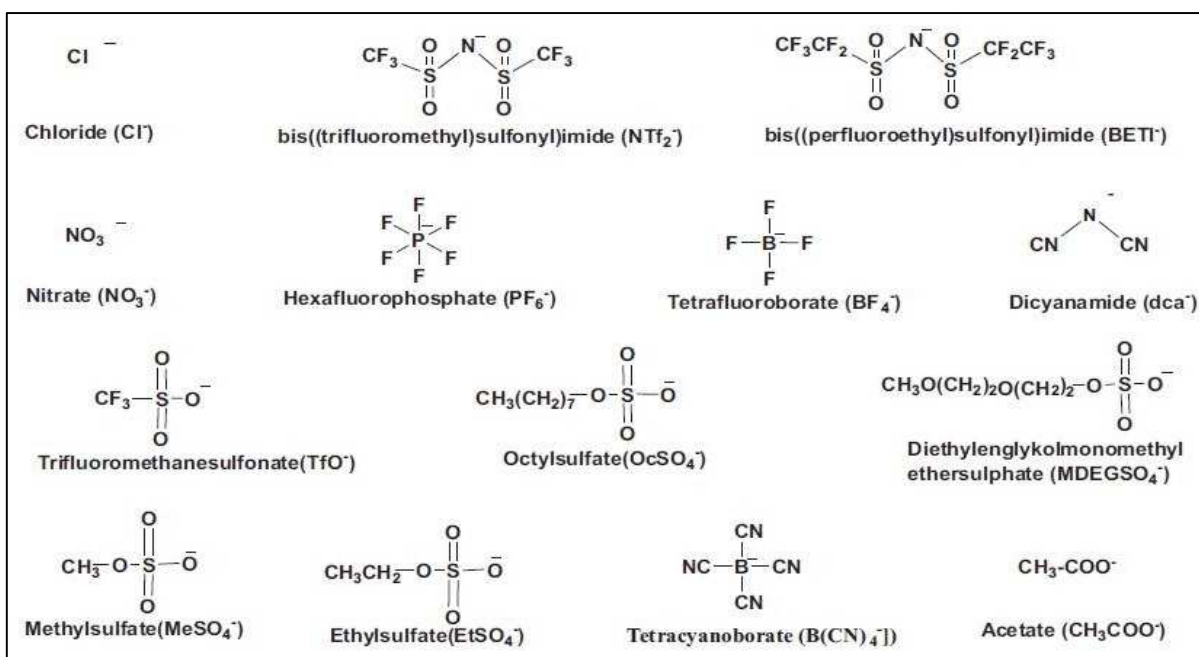


Figura 3.1. Ejemplos de cationes presentes en líquidos iónicos [2]





**Figura 3.2.** Ejemplos de aniones presentes en líquidos iónicos [2]

## Propiedades

Los líquidos iónicos poseen propiedades físico-químicas únicas entre las que cabe destacar las siguientes:

- Baja presión de vapor. Esta característica ha hecho que se consideren disolventes verdes al no evaporarse. También permite la separación de los mismos de mezclas con otros compuestos mediante la operación de destilación.
- Estabilidad química. Generalmente son no reactivos y no inflamables.
- Estabilidad térmica. No se descomponen hasta temperaturas relativamente elevadas entre 200 y 400 °C.
- Buenas propiedades electroquímicas. Al estar formados por iones se comportan como electrolitos que poseen además una estabilidad elevada a altos potenciales de oxidación y reducción [20-23].
- capacidad de solubilización tanto de compuestos de naturaleza orgánica e inorgánica [4,6].



Otra de las características interesantes de los líquidos iónicos es que estas propiedades pueden modularse mediante la modificación química de los aniones y cationes que los componen [19,24]. De esta forma sus propiedades pueden adaptarse a aplicaciones concretas dentro de diferentes campos de la química y la física. Por todos ellos la tecnología de líquidos iónicos se ha aplicado en números a escala de laboratorio en operaciones de separación [25] o disolventes en síntesis bioquímica y química y como catalizadores, entre otros [26,27].

### **3.2 TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS COMPUESTAS POR LÍQUIDOS IÓNICOS.**

El uso de líquidos como fase líquida soportada en membranas ha experimentado un interés creciente en la última década. Las propiedades que los hacen ventajosos para esta aplicación son su baja volatilidad, que evita su pérdida por evaporación (a diferencia de los compuestos orgánicos convencionales), su alta viscosidad, que permite una mejor inmovilización en los poros de membranas porosas y la posibilidad de variar la solubilidad del líquidos iónicos en las fases en contacto con la membrana líquida mediante la variación de los aniones y cationes que forman los líquidos iónicos. Estas propiedades permiten aumentar la estabilidad de las membranas líquidas compuestas por líquidos iónicos, en relación a las convencionales basadas en disolventes orgánicos. Así los líquidos iónicos han sido empleados como fase líquida en membranas líquidas soportadas (SLM – “Supported Liquid Membranes”), que consisten en soportes porosos cuyos poros contienen líquidos iónicos. Los líquidos iónicos también pueden dar lugar a las membranas poliméricas de inclusión en las que el líquido iónico se plastifica mezclándolo con un polímero orgánico, tal y como el PVC, mediante la ayuda de un disolvente orgánico (PILM-“Polymer inclusión ionic liquid membrane”). Esta tipología de membranas ha mostrado un gran potencial en diferentes aplicaciones, tales como en la separación de iones metálicos, compuestos orgánicos y como membranas intercambiara de protones en pilas de combustible microbianas [28-30]. Dado que la selectividad está vinculada a la naturaleza del líquido iónico, es posible llevar a cabo experimentos de laboratorio para identificar el líquido iónico más adecuado y luego proceder a inmovilización. La inmovilización se puede conseguir soportando el líquido iónico en los poros de una membrana porosa o atrapando el líquido iónico en un polímero orgánico, a través de membranas poliméricas de inclusión. La utilización de membranas poliméricas de inclusión tiene el potencial de mejorar aún más la estabilidad de las membranas, con relación a las membranas líquidas soportadas ya que se evita el desplazamiento del líquido iónico



de los poros de la membrana de soporte debido a diferencias de presión entre ambas como podría ocurrir en el caso de las SILM. Asimismo, las membranas poliméricas de inclusión previenen la disolución del líquido iónico en las fases de contacto.

A continuación, se exponen algunos de los casos más representativos de aplicaciones de la tecnología de líquidos iónicos inmovilizados en membranas.

## Separación de compuestos orgánicos

Uno de los primeros ejemplos en la separación de compuestos orgánicos mediante membranas líquidas soportadas (SILM) fue publicado por Branco et al. [25]. Branco et al., estudiaron el transporte de moléculas orgánicas de diferentes naturales entre los que se incluían alcoholes, cetonas y aminas a través de SILMs. El líquido iónico [bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] soportado en fluoruro de polivinilideno, permitió el transporte selectivo de aminas secundarias sobre aminas terciarias (55:1).

También se ha analizado la separación de reactivos y productos de reacciones de transesterificación a través de SILMs basados en cationes imidazolio combinados con aniones [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] o [dca<sup>-</sup>]. Se observó una mayor permeabilidad de los ácidos y los alcoholes en relación con los esteres vinílicos y esteres alquílicos. Además, los valores de permeabilidad de redijeron conforme aumento la longitud de la cadena alquílica de las moléculas analizadas [8, 31].

La separación de hidrocarburos de aromáticos de alifáticos se ha llevado a cabo también mediante tecnología de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos. En este contexto, se estudió la separación selectiva del p-xileno, tolueno y benceno de n-heptano. Los líquidos iónicos estuvieron constituidos por cationes imidazolio y amonio combinados con aniones hexafluoruro y bistriflimida inmovilizados en membranas de fluoruro de polivinilideno. Mediante esta técnica fue posible la separación benceno y n-heptano de forma selectiva, utilizando como fase líquida soportada el líquido iónico [bmim<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] [32].

Los líquidos iónicos también han sido empleados como agentes de extracción disueltos en un disolvente orgánico soportado en una SILM. Por ejemplo se ha estudiado el transporte de ácido láctico utilizando como agente extractante bis (2, 4,4-trimetilpentil) fosfinato de tetradecil (trihexil) fosfonio disuelto en n-dodecano [33].



## Separación de mezclas de gases

Otro campo de aplicación interesante de aplicación de membranas líquidas basadas en líquidos iónicos es la separación de mezclas de gases y en especial en aplicaciones a baja presión como el tratamiento de los gases generados en la digestión anaerobia o la captura de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) generado en procesos de combustión [34-38]

En el estudio realizado por Scovazzo et al. [35], se investigó la separación selectiva de los pares de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  utilizando membranas basadas en líquidos iónicos. Estos líquidos iónicos se basaron en los cationes etilmetilimidazolio y hexilmetilimidazolio, y se soportaron en fluoruro de polivinilideno y polietersulfona. A través de esta tecnología, se lograron selectividades de 27 y 21.2 para los pares de gases  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , respectivamente, empleando los líquidos iónicos  $[\text{emim}^+][\text{BF}_4^-]$  y  $[\text{emim}^+][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ .

Además, también se investigó la separación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CH}_4$  utilizando materiales obtenidos mediante la polimerización de líquidos iónicos que contenían grupos funcionales polimerizables como el estireno y el acrilato [37].

También se han estudiado el enriquecimiento de biohidrógeno con SLIMs, para ser empleado en pilas de combustible, a partir de mezclas de hidrogeno con  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  [39]. Se alcanzaron valores altos de selectividad para el líquido iónico  $[\text{bmim}^+][\text{BF}_4^-]$  soportado en PVDF con valores de 35 para la pareja  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  y 11 para la pareja  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 11$ .

## Pervaporación y permeación de vapor

La tecnología de membranas basadas en líquidos iónicos también se ha aplicado a la separación de compuestos en estado líquido o mezclas de vapor mediante las técnicas de pervaporación y permeación de vapor [40-42]. Entre los ejemplos más notables, se encuentra la inmovilización del líquido iónico  $[\text{Pr}_4\text{N}^+][\text{B}(\text{CN})_4^-]$  en un módulo cerámico de nanofiltración. Esta estrategia logró la eliminación de 1,3-propanodiol de una solución acuosa a través del proceso de pervaporación. Las nuevas membranas líquidas soportadas mejoraron la selectividad del proceso aunque los valores de permeabilidad disminuyeron [40]. La tecnología de membranas líquidas soportadas, que se basa en el uso de líquidos iónicos, también ha sido aplicada con éxito en la pervaporación para lograr la separación de acetona y butan-1-ol de sus soluciones acuosas. En este caso, se emplearon membranas de ultrafiltración



impregnadas con líquidos iónicos específicos, como el [eneim<sup>+</sup>] [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] y [Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>] [B(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>] [41]. Esta combinación permitió obtener una separación eficiente de los compuestos mencionados. El factor de enriquecimiento fue más alto para el butan-1-ol utilizando SILMs que con membranas de polidimetilsiloxano. La técnica de permeación de vapor también se ha estudiado con SILMs para la separación de benceno y ciclohexano [42]. La membrana líquida que usó tetrafluoroborato de N, N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil) amonio llegó a proporcionar un factor de separación 950 cuando el porcentaje de benceno en la mezcla fue del 11%.

## Separación de Iones

La tecnología de membranas líquidas basadas en líquidos iónicos también ha sido empleada en la separación de iones metálicos.

De los Ríos et al. [4,5,18] analizó la extracción de los iones Fe (III), Cu (II), Cd (II) y Zn (II) a partir de disoluciones acuosas de clorhidrato utilizando para ello líquidos iónicos basados en los aniones imidazolio y amonio como únicos agentes de extracción. Se analizó el efecto de los parámetros que afectan a la extracción de los iones metálicos objetivo, como la composición de cationes y aniones que formarán el líquido iónico, las concentraciones que deben tener los iones metálicos y la concentración de ácido clorhídrico. Se encontró que el líquido iónico Metiltrioctilamonio Cloruro [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] permitió la eliminación casi completa de Zn(II), Cd(II) y Fe(III) de las disoluciones acuosas mientras que el uso de 1-metil-3-octilimidazolio tetrafluoroborato [Omim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] permitió la separación selectiva de Zn (II) y Cd (II) sobre Fe (III) y Cu (II). Un aumento en la concentración de iones metálicos disminuyó la cantidad (y porcentaje) de extracción de los iones metálicos ensayados. La concentración inicial de HCl también tuvo un efecto importante en la eficiencia del proceso de extracción, encontrándose que un incremento de la concentración de HCl implicó un aumento relevante en las cantidades extraídas de Zn (II), Cd (II) y Fe (III).

También se ha estudiado el transporte de NaCl a través de membranas tipo SILMs basadas en los cationes imidazolio [43]. Se encontró que el sodio y el cloruro se transportaban principalmente a través de microambientes de agua formados en los líquidos iónicos soportados en la membrana. Este tipo de iones presentan baja afinidad al líquido iónico soportado en la membrana.





## Aplicaciones electroquímicas

Los líquidos iónicos son compuestos cargados de alta estabilidad térmica y química y son estables a amplios potenciales de oxidación-reducción. Todas estas propiedades han sugerido su uso como electrolitos en baterías o en pilas de combustible. Se ha demostrado que membranas basadas en líquidos iónicos han presentado una resistencia al intercambio de protones similar a las membranas perfluoradas [44-46], presentando excelente estabilidad y conductividad de protones incluso a altas temperaturas (100–200 °C). Las membranas convencionales no permiten trabajar a alta temperatura ya que se degradan o pierden el agua de hidratación necesario para su funcionamiento como intercambiadores de protones. En las membranas basadas en líquidos iónicos se encontró que la conductividad de las membranas dependía principalmente de la cantidad de líquido iónico en relación con el material polimérico empleado para su soporte [47]. Lo que indica que la actividad conductora de la misma es debida a la fase líquida soportado. Se han desarrollado membranas poliméricas de inclusión utilizando líquidos iónicos que contienen el anión sulfato y el catión imidazolio con poli (3-sulfopropilacrilato) de litio o con poli (2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico ácido) de litio. A concentraciones bajas de estos polímeros, este tipo de material ha demostrado tener una buena conductividad iónica, con valores en el rango de  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  S/cm [48]. Los valores de conductividad iónica obtenidos reflejan la capacidad de estas membranas para transportar iones y puede ser beneficiosa en diversas aplicaciones relacionadas con la separación selectiva de iones.

## Toxicidad de líquidos iónicos.

La aparición en el desarrollo de nuevas aplicaciones para líquidos iónicos ha llevado aparejado el estudio de su toxicidad. Los primeros estudios se han llevado a cabo en sistemas simples, estudios de coeficientes de reparto octanol-agua, microtox y ecotoxicidad que poco a poco ha derivado a estudio más complejos como su efectos en células humanas in vitro [49-51]. De estudios anteriores, se ha extraído información estructural clave para obtener diseños racionales y más seguros de líquidos iónicos. Se ha correlacionado la toxicidad del líquido iónico con la longitud de la cadena alquílica del catión. En general, se observa, que el anión tiene un menor efecto en la toxicidad [52]. Por otro lado se han encontrado que los cationes aromáticos tipo imidazolio y piridinio resultan ser más tóxicos que otros como el pirrolidinio o colinio. Es claro que la diversidad de las estructuras química que se engloban dentro del término líquido iónico supone una diversidad de los valores de toxicidad encontrados.



Así, el término "GREEN" que generalmente se ha atribuido a los líquidos iónicos debe estar más asociado a su baja volatilidad que a su toxicidad. La presión de vapor reducida de los líquidos iónicos permitiría reducir la emisión de compuestos químicos y, en consecuencia, reducir los niveles de exposición. Esta exposición reducida a líquidos iónicos no se debe únicamente a una baja presión de vapor, también a una posible menor bioacumulación del líquido iónico. Al ser compuestos iónicos presenta un menor coeficiente octanol-agua lo que permite su eliminación más fácil y evita su acumulación en tejidos hidrófobos [53].

Además, la gran variedad de combinaciones de cationes y aniones disponibles permite formular cientos de líquidos iónicos diferentes. La comprensión de la relación entre la estructura y la toxicidad de estos compuestos abre la posibilidad de diseñar líquidos iónicos con menor toxicidad. Sin embargo, se requieren estudios más exhaustivos para evaluar los posibles riesgos adicionales asociados con su uso. Para ello, es necesario llevar a cabo un conjunto más amplio de estudios de toxicidad que abarquen diferentes sistemas biológicos, desde más simples a más complejos. Además, se deben realizar estudios sobre las posibles vías de exposición a los líquidos iónicos, así como estudiar los procesos de bioacumulación y degradación de estos compuestos. Estos estudios son esenciales para evaluar de manera integral los posibles impactos ambientales y para garantizar la seguridad en el uso de líquidos iónicos en sus diferentes campos de aplicación.

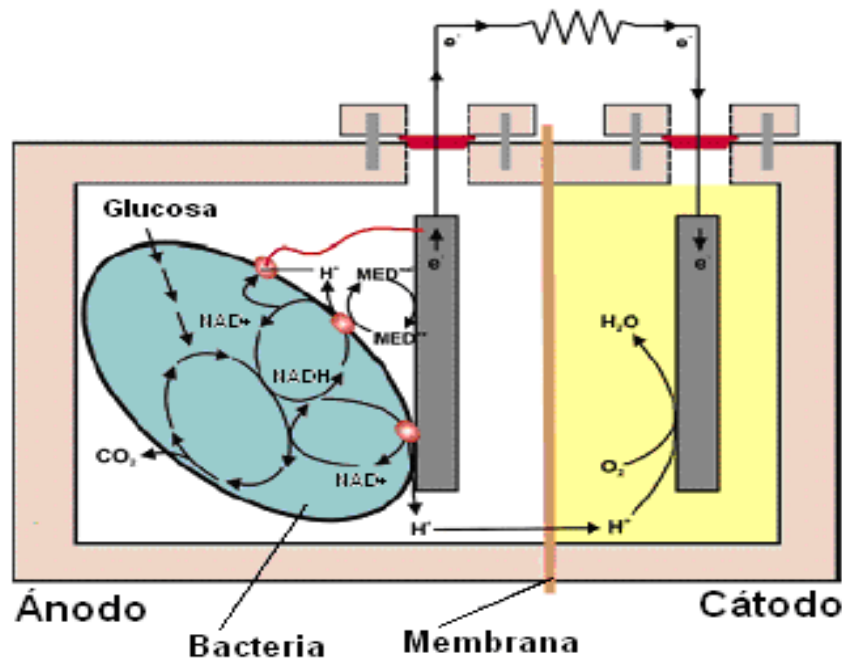


### 3.3 PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

#### Fundamento

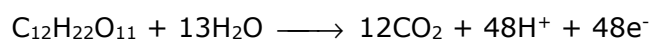
Una célula (o pila) de combustible microbiana (MFC - Microbial Fuel Cell) es un dispositivo capaz de producir electricidad a partir de energía química contenida en la materia orgánica, debido la reacción catalítica de microorganismos que se encargan de oxidar sustratos biodegradables como pueden ser la glucosa, acetato o la materia orgánica que se encuentra presente en aguas residuales urbanas o industriales.

Una configuración típica de pila de combustible microbiana consiste en dos cámaras (o semipilas) separadas entre sí por una membrana selectiva de protones (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Esquema de una pila de combustible microbiana [54]

Debido al proceso de oxidación de la materia orgánica en condiciones de ausencia de O<sub>2</sub> (condición anaeróbica) se genera CO<sub>2</sub>, electrones y protones, mientras que en condiciones de presencia de O<sub>2</sub> (condiciones aeróbicas) únicamente se producirían CO<sub>2</sub> y agua.



Estos electrones son transferidos al ánodo, pudiendo ocurrir de dos formas diferentes: 1) mediante proteínas conductoras de la membrana celular o 2) mediante mediadores. Los mediadores son sustancias que poseen características redox (oxidación – reducción) que actúan como intermediarios entre la cámara anódica y la membrana celular. Los mediadores pueden ser introducidos externamente o pueden ser excretados como resultado del proceso de metabolismo. Los electrones van a fluir desde el ánodo hacia el cátodo a través de un circuito eléctrico externo. En el cátodo, los electrones son transferidos a un aceptor final de electrones de alto potencial, como el oxígeno.

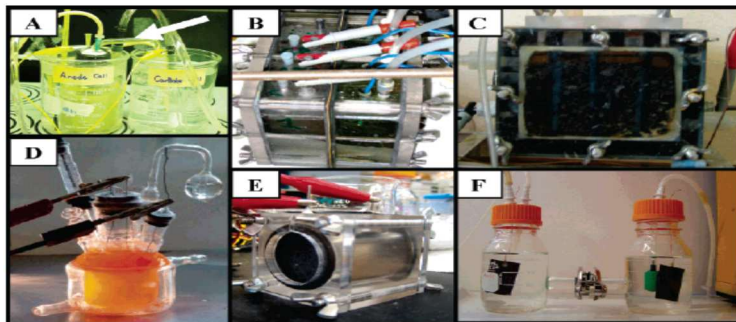
El oxígeno es reducido, se combina con los protones procedentes de la cámara anódica que pasan a la cámara catódica a través de la membrana conductora de protones y se forma agua. A diferencia de la digestión anaerobia, una MFC genera una corriente eléctrica, menos lodos y se obtienen cinéticas de depuración más rápidas.

### **Configuraciones en pilas de combustible microbianas experimentales.**

Un diseño muy utilizado en pilas de combustibles microbianas experimentales son dos cámaras conectadas mediante un separador que es un conductor iónico tales como una membrana de intercambio protónico (PEM), por ejemplo Nafion® o Ultrex® o un puente salino (Figuras 3.4. F y 3.4. A.). Esta configuración se le conoce como configuración en “H”. Los sistemas de doble cámara (forma de “H”) se consideran aceptables y correctos para la obtención de parámetros básicos como son la energía producida o la depuración conseguida cuando probamos nuevos materiales para pilas de combustible microbianas. La energía generada en estos sistemas es baja ya que la potencia generada por la pila va a depender del área del cátodo y de la membrana.

Cuando se utiliza el oxígeno como aceptor de electrones, es posible poner la cámara catódica (cátodo) directamente en contacto con el aire (Figuras 3.4. E, 3.4. C, 3.4. D). Es lo que se conoce como sistemas con cátodo al aire.





**Figura 3.4.** Tipos de MFCs: A. Doble cámara conectada por puente salino. B. Compartimento de cuatro cámaras separadas por una PEM. C. Sistema como B pero con flujo de agua constante a través del ánodo. D. MFC fotoheterotrónica. E. MFC de una sola cámara con cátodo al aire. F. MFC de doble cámara en "H", equipado con sistema de inertización en ánodo y oxigenación en cátodo <sup>(25)</sup>.

## Componentes de las MFCs

### - Ánodo

Los materiales de tipo anódico tienen que presentar características como una buena conducción, elevada biocompatibilidad y tener una elevada estabilidad química con el medio con que se alimente la cámara en la que se sitúan. El material más polivalente para utilizar de electrodo anódico es el carbón, disponible tanto en placas compactas de grafito, como en barras, gránulos, como material fibroso (tela, fieltro, paño, papel, fibras, espuma), y como carbón vidrioso.

### - Cátodo

El oxígeno es el aceptor de electrones más apropiado para utilizar en una MFC. Debido a la que la cinética de reducción del oxígeno en el cátodo es lenta es necesario el uso de platino como catalizador ideal. Ello supone un alto coste para los cátodos. Para reducir el coste de la tecnología de las MFCs, la carga de platino en el cátodo puede disminuirse hasta  $0,1 \text{ mg/cm}^2$ .

En los últimos años, se ha desarrollado otra tipología de catalizadores basados en metales de bajo precio con objeto de reducir los costes de la tecnología de las pilas de combustible microbianas. Entre estos se encuentran los siguientes: (i) catalizadores tipo espinela de valencia mixta basados en óxidos de Cu/Co y Ni/Co y tipo perovskita [54] (ii) cátodos basado en  $\text{MnO}_2$  [55], (iii) nanotubos amorfos y cristalinos de  $\text{TiO}_2$  [56], (iv) materiales ferroeléctricos tipo  $\text{LiTaO}_3$  [57] y  $\text{Li}_{0.95}\text{Ta}_{0.57}\text{Nb}_{0.38}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$  [58], (v) carbón activo y biocátodos [59,60] y Polyoxometalate Salts [61]. Otra de las estrategias para la activación de la fase activa



del cátodo y, con ello, la mejora de la reacción catódica fue la modificación del catalizador mediante el uso de líquidos iónicos. En este caso, se comprobó como la modificación de un cátodo de carbón activo con líquidos iónicos mejoró de forma considerable la potencia de la pila [62,63]

### **- Membrana de intercambio protónico**

La mayoría de las configuraciones de las MFCs requieren de una separación entre las cámaras anódica y catódica mediante el uso de una membrana de intercambio protónico (PEM). Las membranas PEM más comunes están formadas por membranas perfluoradas como la membrana de Nafion®. Es necesario tener en cuenta que puede ser impermeable a oxígeno, iones o la materia orgánica utilizada como sustrato.

Debido a la conductividad iónica de los líquidos iónicos se han empleado como fase activa en PEM. Actualmente se han fabricado, aplicado y patentado tres generaciones de membranas de intercambio protónico basadas en líquidos iónicos aplicadas a pilas de combustibles microbianas: (i) membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos [45]; (ii) membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos [46, 64] (la ventaja de estas últimas sobre las anteriores es que permiten inmovilizar mucha más cantidad de fase activa, es decir, de líquido iónico, y se aumenta la estabilidad de las mismas); y (iii) membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos ensambladas al cátodo [15].

En el presente trabajo de Tesis, se pretende estudiar el uso de membranas poliméricas de inclusión basadas en PVC y en el líquido iónico Metiltrioctilamonio Cloruro [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] como separadores selectivos de nutrientes inorgánicos. Estas membranas se han estudiado previamente como membranas de intercambio protónico, obteniendo unos resultados muy satisfactorios como PEM.

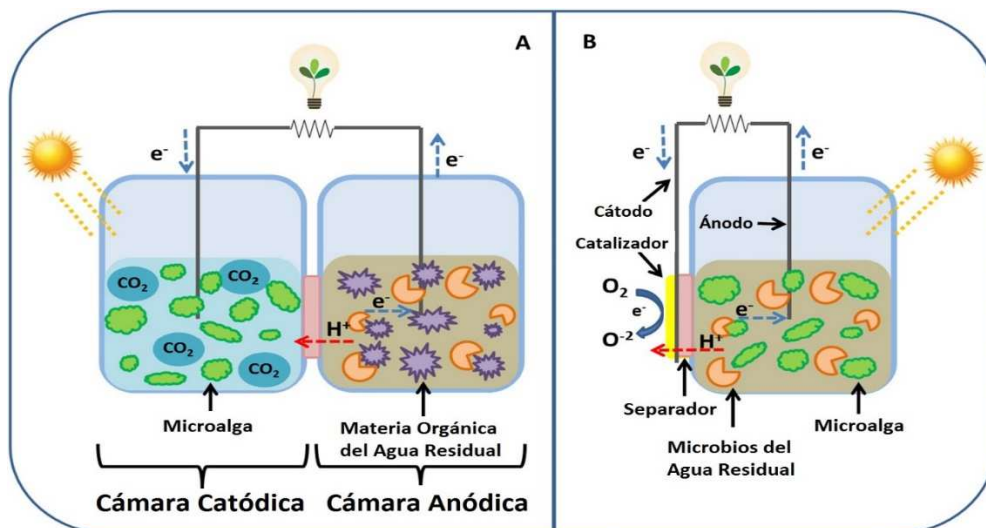


## Aplicaciones de las Pilas de Combustible Microbianas.

Las pilas de combustible microbianas pueden emplear cualquier sustrato orgánico como fuente de energía. La verdadera utilidad de las pilas de combustible microbianas es la utilización de efluentes residuales con carga orgánica ya que en estos casos las pilas de combustible microbianas pueden servir como sistema de depuración además de producir una determinada cantidad de energía. Así, se han empleado experimentalmente para el tratamiento de aguas residuales urbanas, industriales agrícolas, industriales ganaderas e industriales químicas [65-67]. Aunque las potencias conseguidas no son elevadas, pueden permitir alimentar luminarias industriales de bajo coste.

## Microalgas en la tecnología de Pilas de Combustible Microbianas.

La intensificación de procesos es una disciplina que intenta aumentar la eficiencia de los procesos mediante la combinación sinérgica de dos tecnologías. En este sentido se ha ensayado la combinación de la tecnología de pilas de combustible microbianas y el cultivo de microalgas. Así se ha encontrado que estas dos tecnologías se pueden combinar sinérgicamente de dos formas, en sistemas asimilables a dos cámaras y en sistemas asimilables a una cámara o cátodo al aire (Figura 3.5).



**Figura 3.5.** Formas de integración de la tecnología de MFC y el cultivo de microalgas: A) La cámara catódica contiene la microalga con capacidad de fijar el  $\text{CO}_2$  producido en la cámara anódica; B) La Microalga sirve como fuente de carbono para los microorganismos en la cámara anódica [16].



### - Configuraciones de una sola cámara con microalgas en el ánodo.

Esta configuración permite el empleo de microalgas como sustrato o combustible en MFC. Sin embargo, la producción de oxígeno por las mismas puede limitar las condiciones anaerobias en la cámara catódica reduciendo el rendimiento de la pila.

### - configuración de doble cámara con microalgas en el cátodo

La principal ventaja de la utilización de microalgas en la cámara catódica es la producción de oxígeno por parte del microorganismo necesario en la reacción catódica como aceptor de electrones y la capacidad de las microalgas para fijar el CO<sub>2</sub> en la cámara catódica. De esta forma ahorramos la energía necesario en la aireación del cátodo y por otro lado le podemos dar salida al CO<sub>2</sub> generado en la cámara anódica evitando o mitigando la generación de gases de efecto invernadero. Por otro lado, las microalgas generadas pueden ser empleadas como alimento animal o para la extracción de producto bioactivos de las mismas tales como EPA o clorofilas.

Además, el uso de biocátodos basados en algas permite reducir el uso de catalizadores nobles en el cátodo [68-70]. Por ejemplo, Kakarla y Min cátodo [71], estudiaron la aireación catódica natural de una MFC con la microalga *Scenedesmus obliquus*. La MFC con microalgas en el cátodo permitió genera una densidad de potencia máxima de 153 mW/m<sup>2</sup> de cátodo, un 32% más que con aireación mecánica.

Sería muy interesante en sistemas de doble cámara con microalgas en el cátodo, disponer de membranas capaces de no solo actuar como PEM sino también regulando los nutrientes que pueden llegar a las microalgas a través de la membrana desde la cámara anódica o evitando la perdida de nutrientes de la cámara catódica a la cámara anódica.

El objetivo del presente trabajo de Tesis es el desarrollo de este tipo de membranas que podrían tener aplicación en dispositivos de doble cámara con microalgas en el cátodo.





**CAPÍTULO**

**4**

**Materiales y  
Métodos**

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*

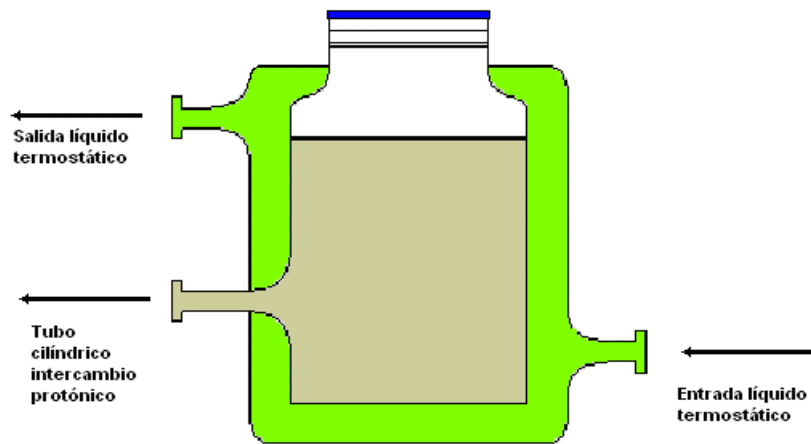


## **4.1 EQUIPO EXPERIMENTAL – CÉLULAS DE DIFUSIÓN**

Para la realización de los ensayos relativos al presente estudio, se emplearán como células de difusión, en configuración tipo "H", dos cámaras conectadas por una membrana, que son las mismas que se esperan emplear cuando nuestras membranas se incorporen a pilas de combustible microbianas de doble cámara. En nuestro caso específico, se analizará el proceso de transporte de varios nutrientes desde una fase de alimentación hacia una fase de recepción, utilizando membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos.

Así, nuestro dispositivo experimental consistirá en dos cámaras (Schott Duran®, Alemania) de cristal encamisado separadas por una membrana. Una de las cámaras contendrá la fase alimentación y la otra la fase receptora. El volumen de cada cámara será de 0,25 l. La camisa externa, por su parte, puede albergar 0,150 l de líquido termostático. Estas dos partes que forman la célula de difusión se encuentran soldadas en el interior, por la parte superior de las botellas. En la Figura 4.1. se muestra un esquema de las cámaras empleadas. El conjunto de las dos cámaras formado la doble cámara se observa en la figura 4.2.





**Figura 4.1.** Esquema de una cámara de difusión con detalles de la entrada y salida de líquido termostático.



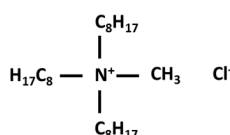
**Figura 4.2.** Célula de difusión empleada en estudios de transporte de nutrientes.



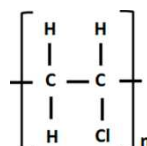
## 4.2 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Se utilizó el método de "casting" para preparar membranas poliméricas de inclusión, basadas en Metiltrioctilamonio Cloruro, MTOACl. Este líquido iónico fue adquirido a través de Sigma-Aldrich-Fluka (pureza > 97%). Esta técnica nos permite inmovilizar el líquido iónico en una matriz polimérica, en este caso, policloruro de vinilo (PVC) (Sigma-Aldrich-Fluka, St. Louis, MO, EE. UU.). El método consiste en preparar una mezcla basada en el líquido iónico seleccionado, el polímero y una cantidad adecuada de tetrahidrofurano (THF). La disolución se agita hasta que el polímero se disuelve por completo. Posteriormente, se vierte sobre un anillo de vidrio que consta de 2,8 cm de diámetro y se deja toda la noche para permitir que el disolvente se evapore. El peso final de las membranas fue fijado en 0,3 g y se utilizaron dos cantidades diferentes de líquido iónico (70% y 30 % p/p) que resultaron en dos membranas de composición diferente. En la Tabla 4.1, se muestra la estructura química del líquido iónico basado en el catión amonio, así como el polímero utilizado para sintetizar las membranas. En la figura 4.3 se muestra una descripción fotográfica del protocolo.

Cloruro de metil  
trioctil amonio.

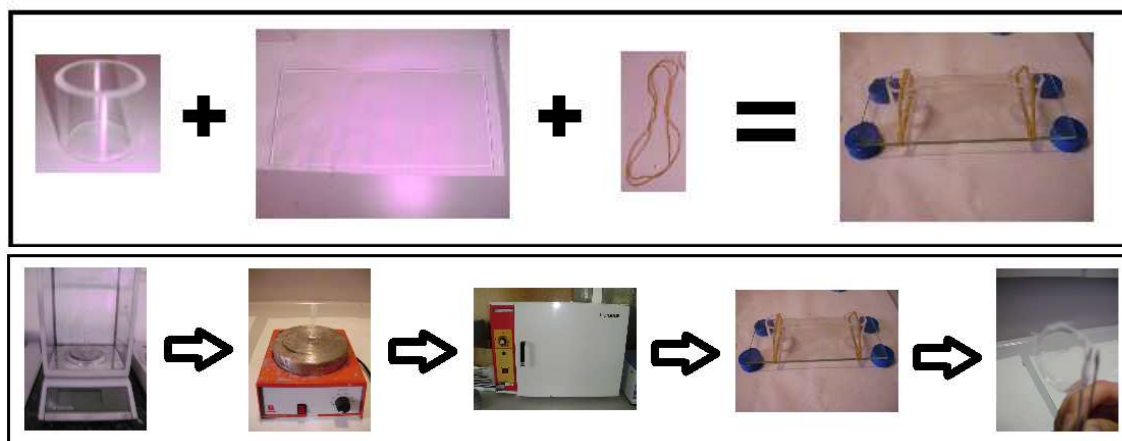


Cloruro de polivinilo.



**Tabla 4.1.** Estructura del líquido iónico (MTOACl) y el polímero (PVC) utilizados para preparar las membranas.





**Figura 4.3.** Representación esquemática del proceso de fabricación de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA DE MEMBRANAS MEDIANTE LA TÉCNICA SEM-EDX

Se analizó el aspecto morfológico y la composición química de las membranas, así como la distribución de los elementos de interés en su superficie mediante la utilización de un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca Hitachi, modelo S-3500N (Tokio, Japón) y un Bruker AXS (MA, EE. UU) para energías dispersivas de rayos X (EDX).

Las membranas basadas en líquidos iónicos fueron caracterizadas mediante tecnología SEM-EDX y mapeo elemental antes y después de ser utilizadas en el proceso de transporte de nutrientes.

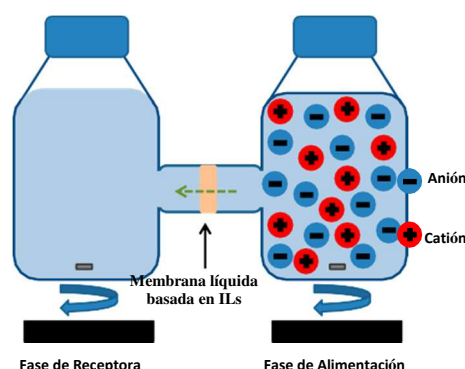


## 4.4 ESTUDIOS DEL TRANSPORTE DE IONES A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS.

Se analizó el transporte de los nutrientes  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4$  a través de membranas poliméricas de inclusión compuestas por el líquido iónico  $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$  (PILIM). Estos nutrientes se emplean en el cultivo de microalgas.

Los estudios de transporte se realizaron a  $25^\circ\text{C}$  utilizando una célula de difusión de vidrio con dos compartimentos independientes de 250 ml cada uno y separados por las PILIM (ver Figura 4.4). En cada experimento se utilizaron los cuatro nutrientes ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4$ ) de alta pureza para la preparación de disoluciones de concentración para preparar dos 1 g/l que se utilizaron como fase de alimentación. En todos los experimentos se utilizó agua pura como disolución receptora. En la cámara alimentación se llenó con 200 ml de la disolución de nutriente de 1 g/l. En la cámara receptora se puso 200 ml de agua destilada. Los compartimentos alimentación y receptor se agitaron de forma mecánica con objeto de evitar las condiciones de polarización de la concentración en la interfaz de la membrana.

Se analizó el transporte de los aniones y cationes contenidos en la fase de alimentación a través de las membranas basadas en IL durante 168 horas (7 días). Se tomaron muestras en diferentes intervalos de tiempo durante el tiempo de experimentación y se monitorizó la composición de las fases alimentación y receptora mediante cromatografía iónica (850 Professional IC, Metrohm).

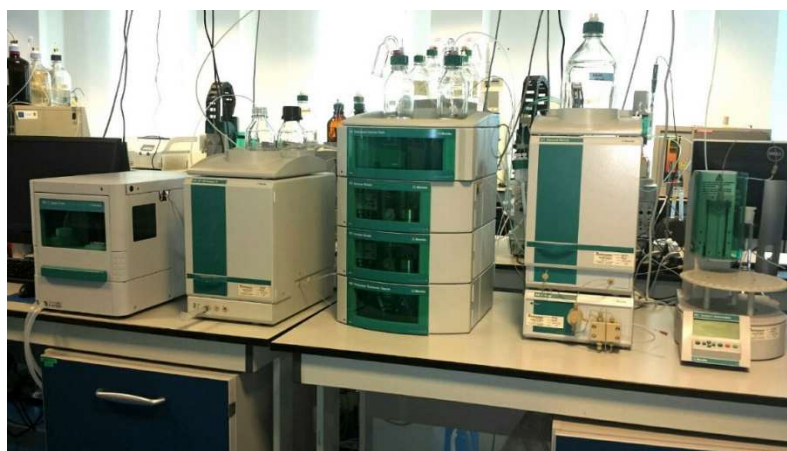


**Figura 4.4.** Esquema de la configuración de las células de difusión de vidrios utilizadas para el análisis del transporte de nutrientes a través de membranas basadas en IL.



## 4.5 ANÁLISIS DE MUESTRAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA IÓNICA.

El análisis de la concentración de las sales nutrientes en la fase alimentación y receptora se llevó a cabo mediante cromatografía iónica. Los iones se analizaron utilizando un módulo de análisis de cationes y aniones orgánicos, modelo "861 Advanced Compact IC". Los cationes se determinaron mediante una columna Metrosep C4-250, mientras que los aniones se detectaron mediante una columna Metrosep A Supp 5-250.



**Figura 4.5.** Detalle del cromatógrafo iónico empleado en la presente Tesis y localizado en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena (SAIT, UPCT).





## 4.6 ANÁLISIS QUÍMICO DE PURINES.

Los purines se caracterizaron por medio de su Demanda Química de Oxígeno (DQO), nitrógeno total (nitrógeno orgánico e inorgánico), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitrógeno amoniacal. Periódicamente se tomaron muestras de aguas residuales. Las muestras se filtraron previamente con filtros de jeringa de nailon de 0,45  $\mu\text{m}$  (Fisherbrand-Fisher Scientific, Waltham, EE. UU.). Las muestras fueron digeridas, cuando fue necesario, por un termorreactor TR 420 para Spectroquant, de Merck Millipore. La composición química de las muestras se determinó por espectrofotometría con el equipo SpectroQuant probe 300 de Merck Millipore, utilizando kits. Se utilizaron los siguientes métodos:

- DQO (Demanda Química de Oxígeno): ensayos en kits DQO 145541 Supelco (Sigma Aldrich). Procedimiento según DIN ISO 15705. Aprobado por USEPA para aguas residuales.
- Nitrógeno Total (Nitrógeno orgánico e inorgánico): ensayos en kits Nitrógeno (total) 114763 Supelco (Sigma Aldrich). La digestión es análoga a EN ISO 11906-1.
- Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ): ensayos en kits de nitratos 100614 Supelco (Sigma Aldrich). El procedimiento es análogo a DIN 38405-9.
- Nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ): ensayos en kits de nitritos 114547 Supelco (Sigma Aldrich). El procedimiento es análogo a EPA 354.1, APHA 4500-NO<sub>2</sub> B, DIN EN 26 777 e ISO 6777.
- Nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ): ensayos en kits de amonio 114559 Supelco (Sigma Aldrich). El procedimiento es análogo a EPA 350.1, APHA 4500-NH<sub>3</sub> F, ISO 7150-1 y DIN 38406-5.





# CAPÍTULO

# 5

## Resultados

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*

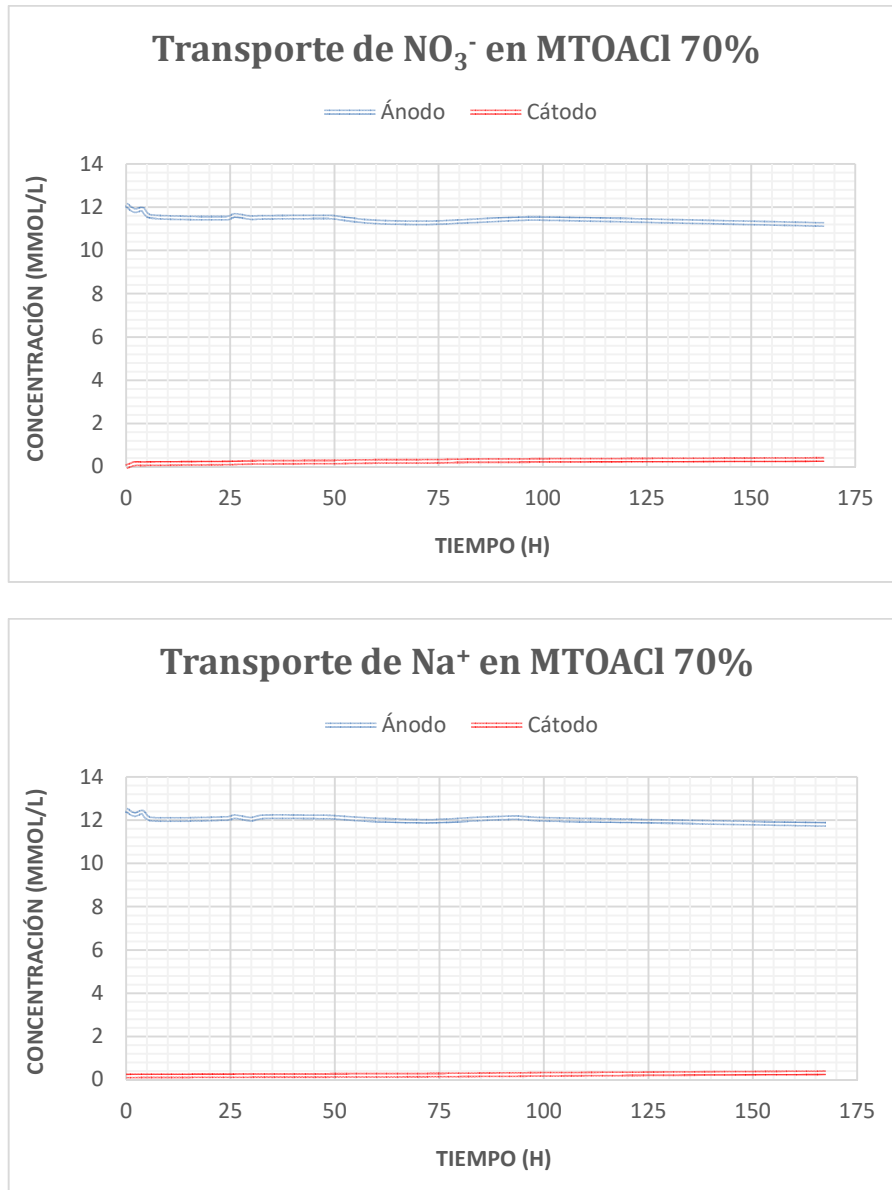


## 5.1 TRANSPORTE DE $\text{NaNO}_3$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{CaCl}_2$ , y $\text{MgSO}_4$ A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Como se ha comentado anteriormente el objetivo de esta Tesis es el análisis del transporte de un conjunto de sales nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos, concretamente en el líquido iónico cloruro de metil trioctil amonio [MTOA] [Cl]. El conocimiento de este transporte puede dar mucha información a la hora de aplicar este tipo de membranas en dispositivos como pilas de combustible microbianas. Las sales seleccionadas pueden tener gran trascendencia en este tipo de dispositivos ya que suelen ser necesarias para el desarrollo de los microorganismos presentes en pilas de combustible microbianas, sobre todo en caso de emplearse en pilas de combustible microbianas con crecimiento de microalgas en la cámara anódica o catódica. El uso de esta membrana específica basada en el líquido iónico [MTOA][Cl] se debe a los buenos resultados que se han conseguido con la misma como membrana intercambiadora de protones y por lo tanto como membrana separadora de la cámara anódica y catódica [65,66]. Aunque esta membrana se ha empleado normalmente en pilas de combustible microbianas a una concentración del 70% en líquido iónico en la presente tesis también se ha ensayado el transporte a la concentración de un 30% de líquido iónico con el objeto de estudiar la influencia de la concentración de líquidos iónico en el transporte de sales nutrientes.

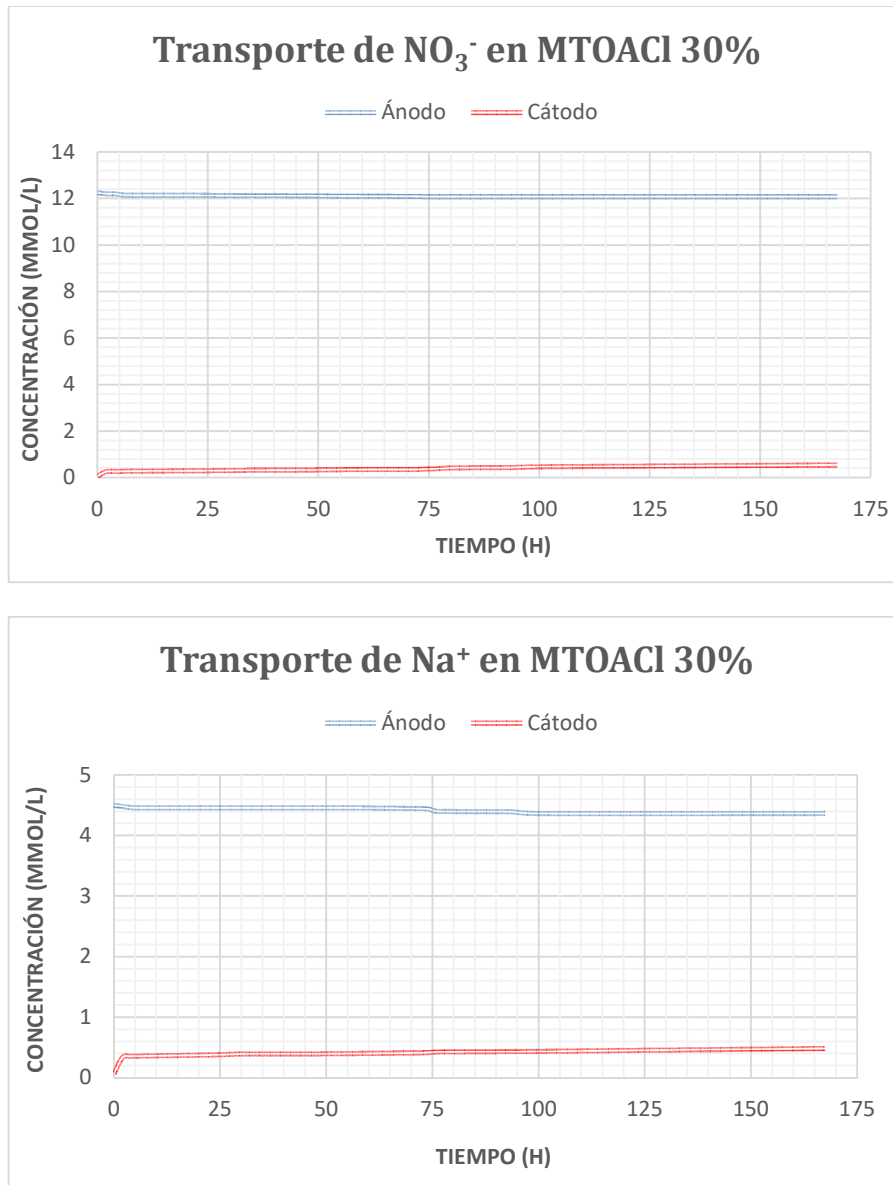
En las siguientes figuras se presentan los perfiles de concentración de los aniones y cationes estudiados a través de las membranas basadas en el líquido iónico [MTOA] [Cl] al 30 y 70% en peso.



**- Nutriente 1: NaNO<sub>3</sub>**

**Figura 5.1a.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de NaNO<sub>3</sub> a través de la membrana polimérica de inclusión al 70% de [MTOA] [Cl].

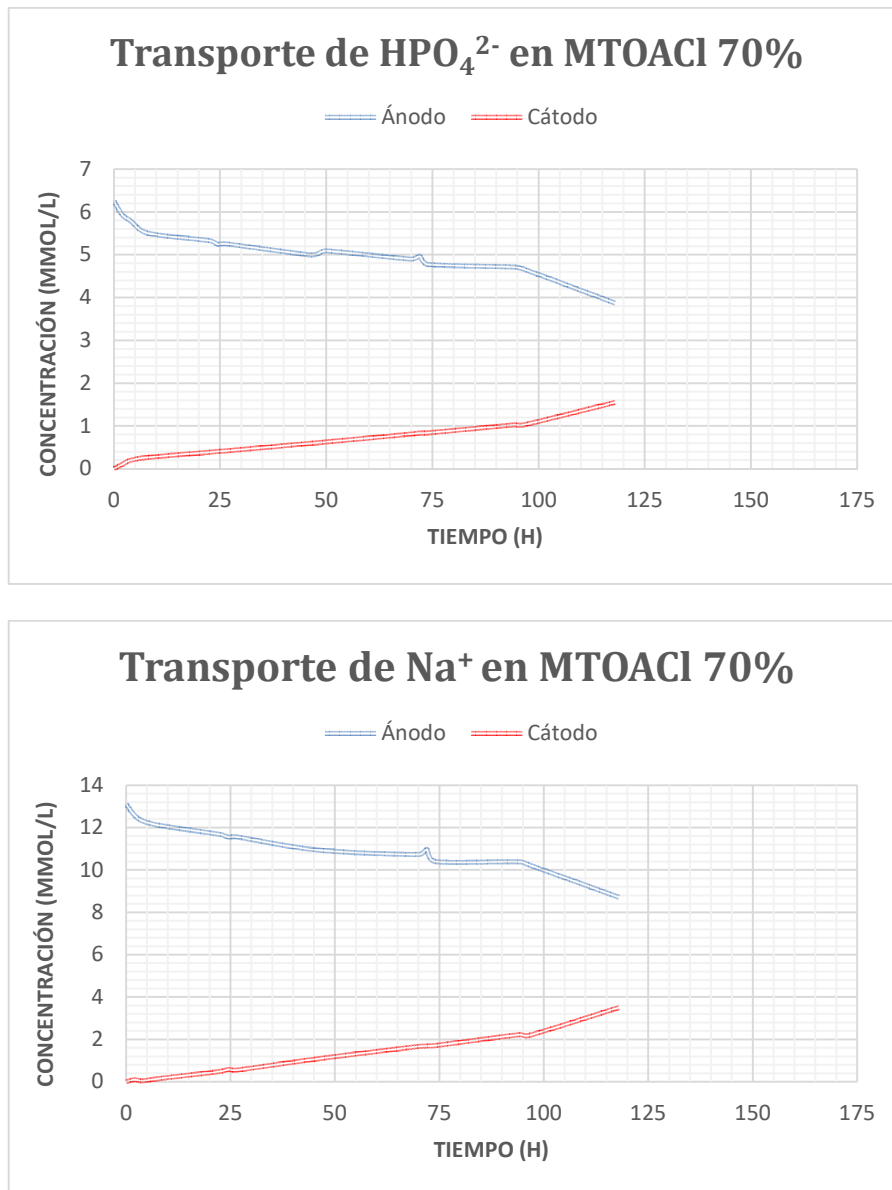




**Figura 5.1b.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de  $\text{NaNO}_3$  a través de la membrana polimérica de inclusión al 30% de [MTOA] [Cl].

En las figuras 5.1a y 5.1b se observa una baja permeabilidad de los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Na}^+$  tanto a baja concentración de líquido iónico como a alta concentración del mismo.

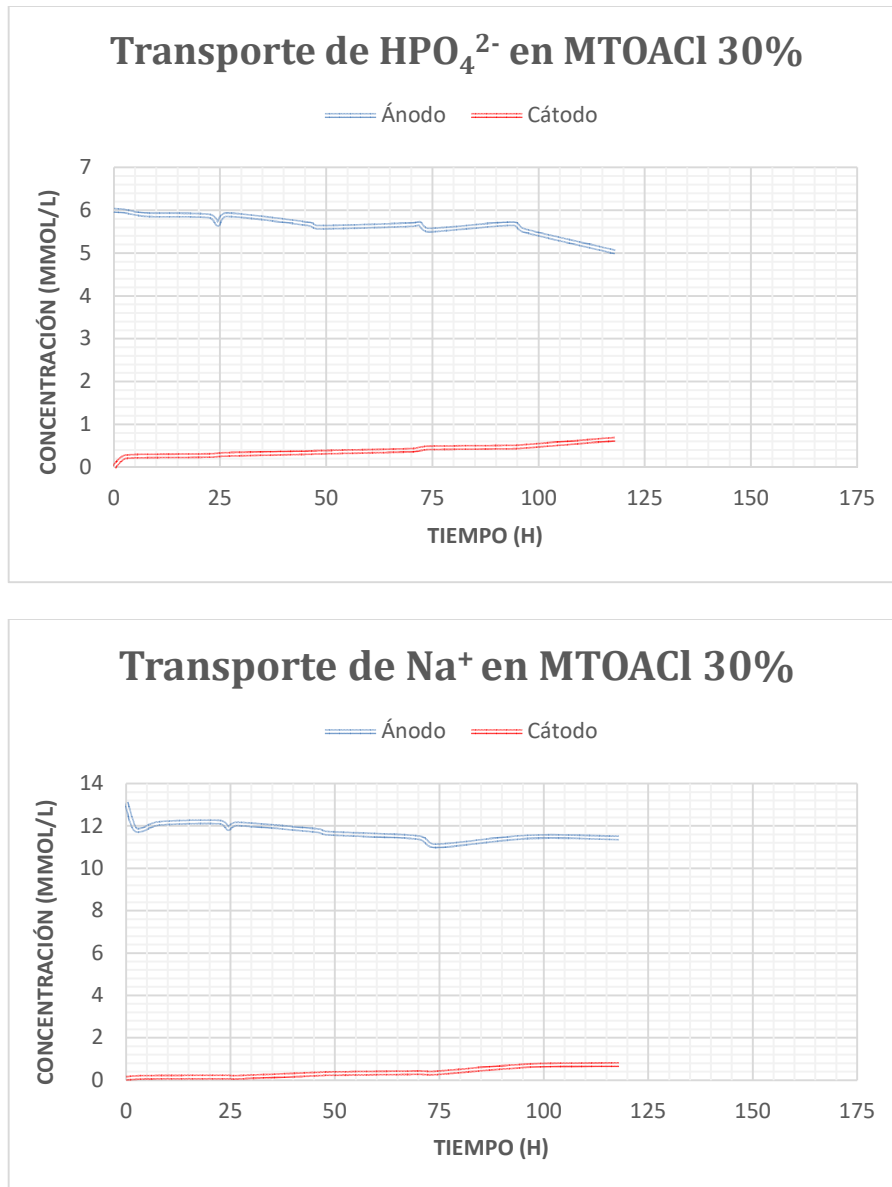


**- Nutriente 2: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>**

**Figura 5.2a.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a través de la membrana polimérica de inclusión al 70% de [MTOA] [CI].







**Figura 5.2b.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a través de la membrana polimérica de inclusión al 30% de [MTOA] [Cl].

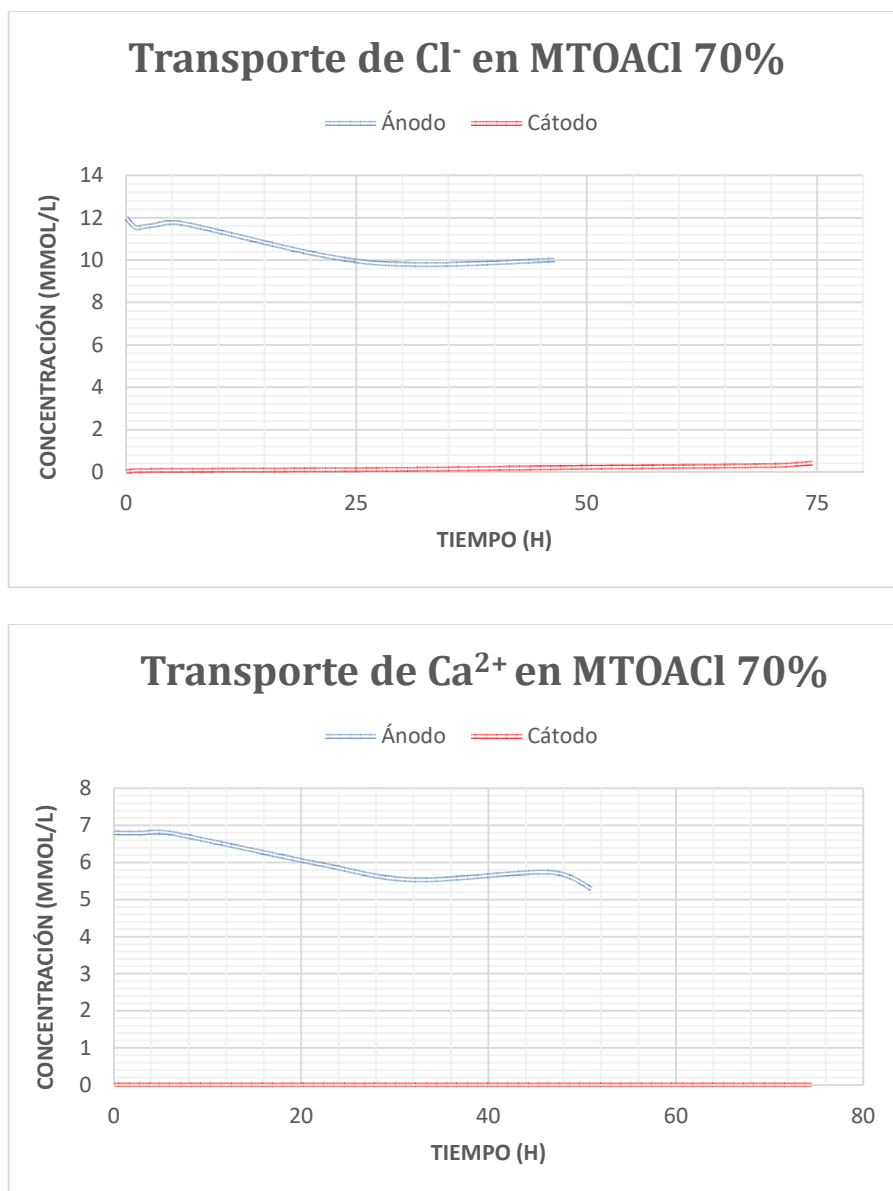
A diferencia del anterior nutriente, en este caso, la permeabilidad de los iones  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{Na}^+$  del compuesto  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  es mayor que para los iones del compuesto  $\text{Na}_2\text{NO}_3$ .

Por otra parte, no se observa la misma permeabilidad para el ión  $\text{HPO}_4^{2-}$ , que para el ión  $\text{Na}^+$ , a pesar de que la concentración molar del ión sodio es mayor, permean más moles del ion hidrógeno fosfato. Todo este comportamiento puede ser explicado atendiendo al mecanismo molecular del transporte. Es decir, el transporte del catión



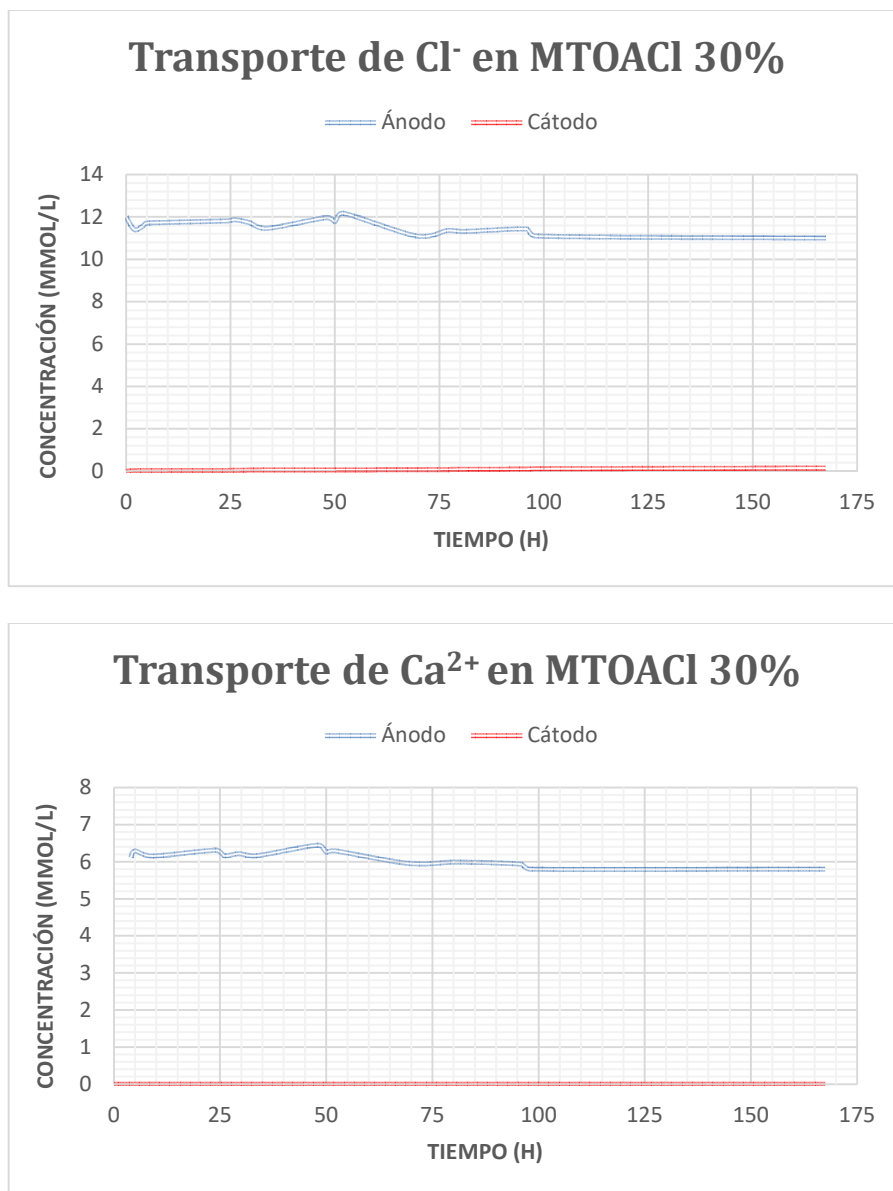
va a depender del contraión y no se van a transportar por igual los dos iones de la molécula iónica. El estudio del mecanismo de transporte se abordará más adelante. En relación al transporte de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , a través de la membrana basada en  $[\text{MTOA}][\text{Cl}]$  al 30% se observa una disminución de la permeabilidad como era de esperar, al disminuir la cantidad de la fase líquido iónico, que es la fase activa transportadora de los iones.

### - Nutriente 3: $\text{CaCl}_2$



**Figura 5.3a.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de  $\text{CaCl}_2$  a través de la membrana polimérica de inclusión al 70% de  $[\text{MTOA}][\text{Cl}]$ .





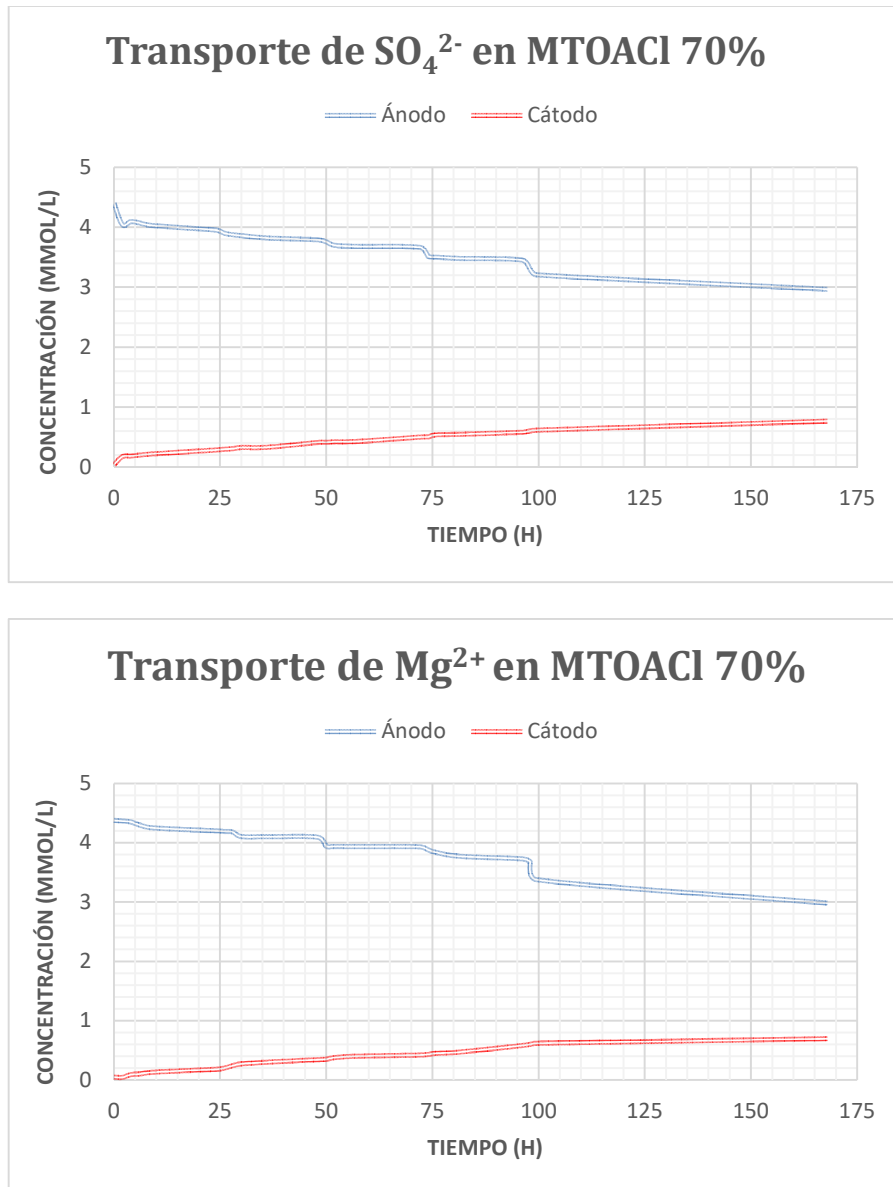
**Figura 5.3b.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de  $\text{CaCl}_2$  a través de la membrana polimérica de inclusión al 30% de [MTOA] [Cl].



Se analizó el transporte de  $\text{CaCl}_2$  a través de membranas basadas en [MTOA][Cl] al 70% y 30%. En estos ensayos se debe considerar que la membrana está compuesta de [MTOA] [Cl], que contiene el anión cloruro. Parte de este líquido puede lixiviarse de la membrana (aunque se muy poco) y podría falsear los datos de transporte para  $\text{Cl}^-$ . Por esto se realizó un ensayo de control, sin  $\text{CaCl}_2$ , en el que se analizó la concentración de  $\text{Cl}^-$  en los compartimentos de alimentación y recepción.

A los valores del contenido de cloruro obtenido en los ensayos de transporte se le restó el valor del ensayo de control. El comportamiento observado para el transporte iónico fue similar a los casos anteriores. La permeación de los iones calcio y cloruro no correspondieron a su estequiometría y la permeabilidad de ambos iones disminuyó para la membrana al 30% de líquido iónico.



**- Nutriente 4: MgSO<sub>4</sub>**

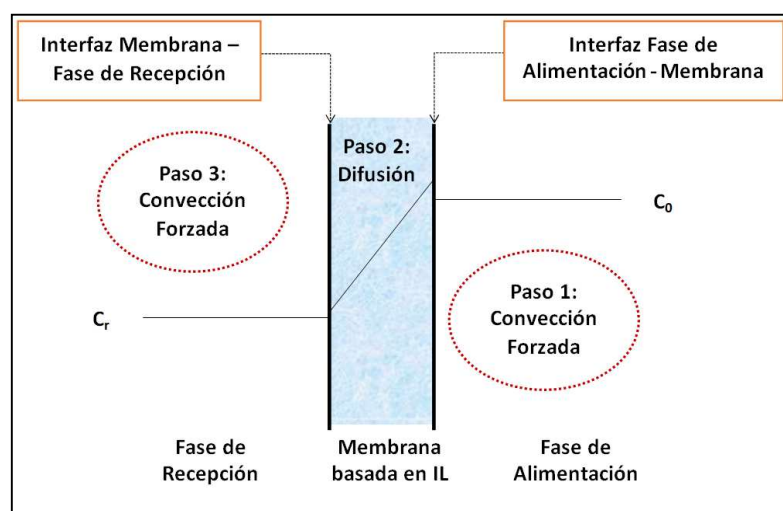
**Figura 5.4.** Perfiles de concentración en la fase alimentación y receptora en el transporte de MgSO<sub>4</sub> a través de la membrana polimérica de inclusión al 70% de [MTOA] [Cl]

El transporte de MgSO<sub>4</sub> siguió un patrón esperado ya que permeó en igual cantidad los dos iones constituyentes de la sal nutriente.



## 5.2 MODELOS DE TRANSPORTE PARA LA PERMEACIÓN DE $\text{NaNO}_3$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{CaCl}_2$ , y $\text{MgSO}_4$ A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Trabajos previos del grupo de investigación "Green Chemical Process Engineering" han analizado el transporte de compuestos orgánicos e iones metálicos a través de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos empleando el modelo de transporte de solubilización-difusión [4, 18, 41,72].



**Figura 5.5.** Modelo de Solubilización – Difusión aplicado al transporte a través de membranas basadas en líquidos iónicos.

Este modelo se desarrolla bajo la hipótesis de que el proceso de transporte del nutriente o soluto desde la fase de alimentación a la fase de recepción se distingue las siguientes etapas:

1. Proceso de convección forzada desde el seno de la disolución de la fase alimentación hasta la interfase con la membrana.
2. Proceso de reparto desde la fase de alimentación hasta la fase membrana.
3. Difusión a través de la membrana líquida bajo la acción de un gradiente de concentración entre la fase alimentación y la fase receptora.
4. Proceso de reparto desde la fase membrana hasta la fase de recepción.



5. Convección forzada desde la interfase de la membrana hasta el seno de la alimentación de la fase receptora.

Asumiendo que los nutrientes no se acumulan en la membrana líquida, la ecuación global de la permeación es:

$$J_r = -\bar{P}(C_r - C_f) \quad (4.1)$$

Donde:

- $J_r$ : Flujo másico del nutriente,
- $\bar{P}$ : Permeabilidad de la membrana,
- $C_f$ : Concentración del nutriente en fase de alimentación
- $C_r$ : Concentración del nutriente en fase de recepción.

El flujo puede expresarse como el número de moles de soluto ( $N_r$ ) transportados a través de la membrana de superficie  $A$  por unidad de tiempo. Así, la ecuación 4.1 puede expresarse como:

$$J_r = \frac{dN_r}{A \cdot dt} \rightarrow \frac{dN_r}{dt} = -\bar{P} \cdot A (C_r - C_f) \quad (4.2)$$

$N_r$  puede expresarse en términos de concentración de nutriente como:

$$N_r = C_r \cdot V_r \quad (4.3)$$

Donde  $V_r$  es el volumen de la fase de recepción.

Teniendo en cuenta que el volumen de las fases de alimentación y recepción es el mismo durante todo el ensayo ( $V_r = V_c = V$ ), la ecuación de permeación (4.2) puede escribirse como:

$$\frac{dC_r}{dt} = \frac{-\bar{P} \cdot A (C_r - C_f)}{V} \quad (4.4)$$

Debido a que el flujo de nutriente es relativamente alto,  $C_r$  no tiene un valor despreciable frente a  $C_f$ . Por tanto,  $(C_r - C_f)$  puede expresarse de la siguiente manera:



$$C_f = (C_0 - C_r) \rightarrow (C_r - C_f) = (2C_r - C_0) \quad (4.5)$$

Mediante la combinación de las ecuaciones 4.4 y 4.5, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dC_r}{2C_r - C_0} = \frac{-\bar{P} \cdot A}{V} \cdot dt \quad (4.6)$$

La ecuación se puede resolver considerando las siguientes condiciones de contorno:

- $t = 0 \rightarrow C_r = 0$
- $t = t \rightarrow C_r = C_r$

Integrando la ecuación 4.6 con las condiciones descritas anteriormente, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \left[ \frac{C_0 - 2C_r}{C_0} \right] = \frac{-2\bar{P}A}{V} t \quad (4.7)$$

El **parámetro de permeabilidad** del nutriente ( $\bar{P}$ ) a través de la membrana se puede calcular a partir de la linealización de la ecuación 4.7, determinando la pendiente y despejando de ella los valores de permeabilidad.

$$m = - \frac{2\bar{P}A}{V} \rightarrow \bar{P} = - \frac{mV}{2A}$$

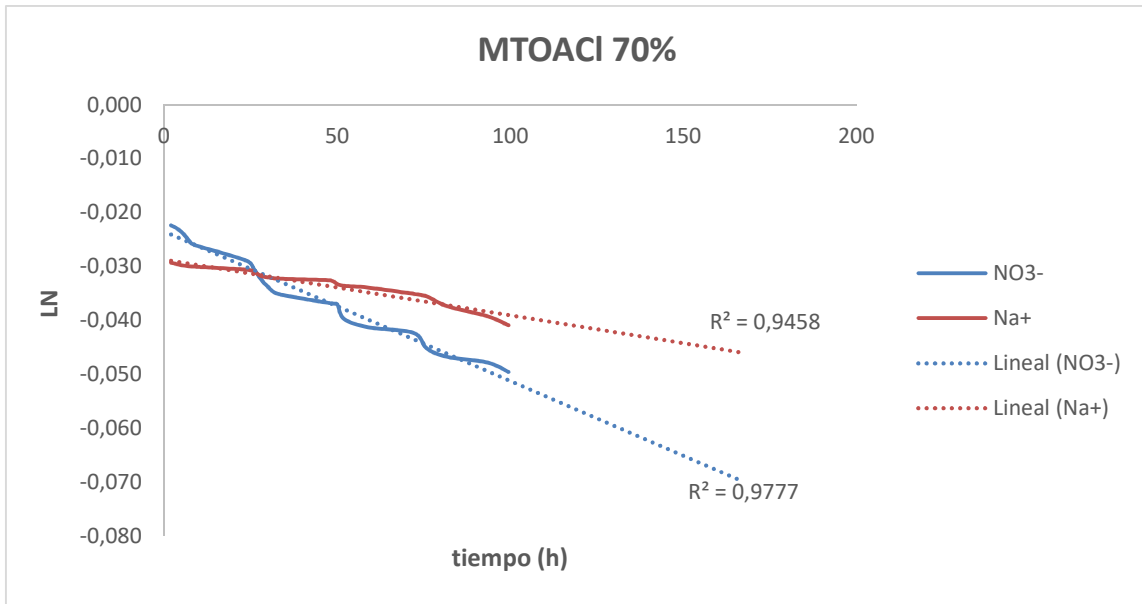
De esta forma mediante la linealización de los valores de concentración de los iones nutrientes en la fase receptora podemos determinar los valores de permeabilidad de los distintos iones y comparar la permeabilidad de los distintos iones de forma más objetivos.

En las siguientes figuras, se presentan la linealización de las concentraciones de los iones nutrientes en la fase receptora para la obtención de los valores de permeabilidad de los diferentes iones. Para ello se ha representado el término  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  para cada ion frente al tiempo para cada una de las membranas analizadas.

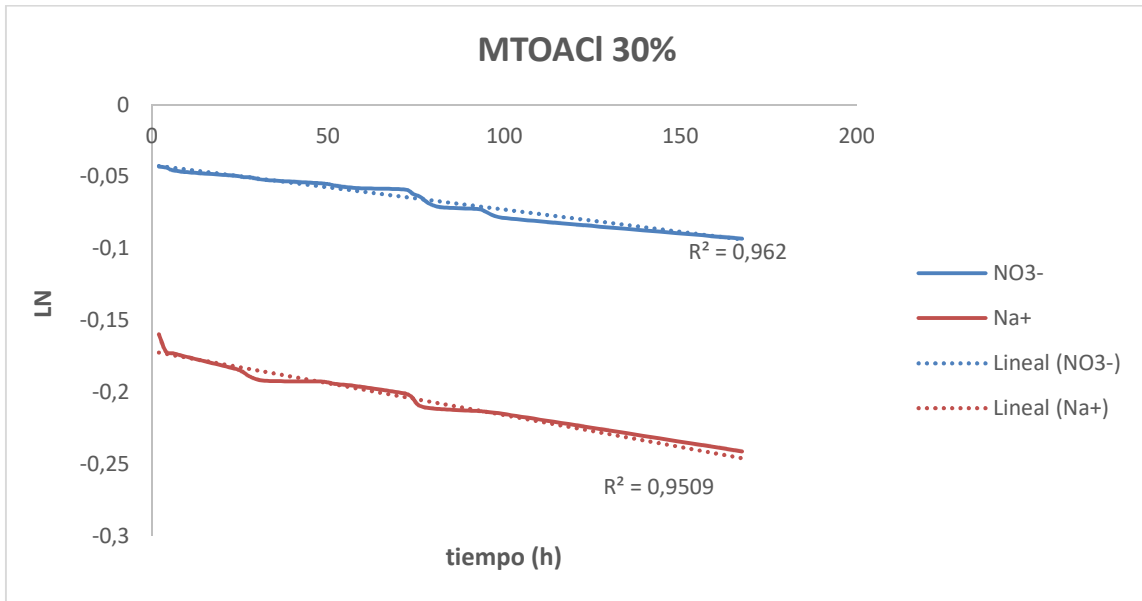




**- Nutriente 1: NaNO<sub>3</sub>**

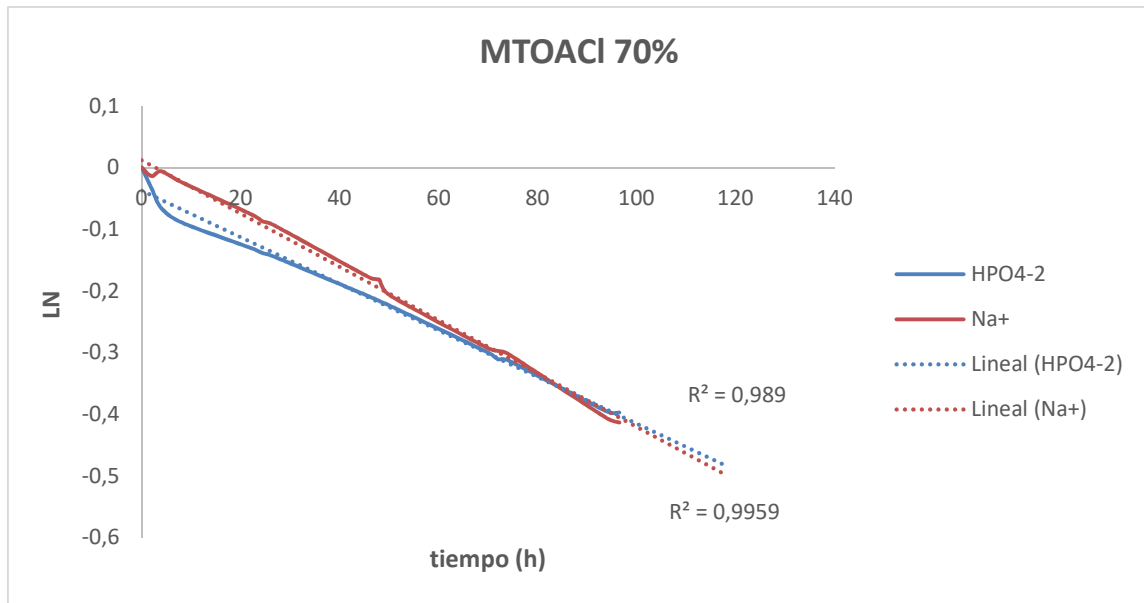


**Figura 5.6a.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de NaNO<sub>3</sub> a través de una PILIM basada en 70% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].

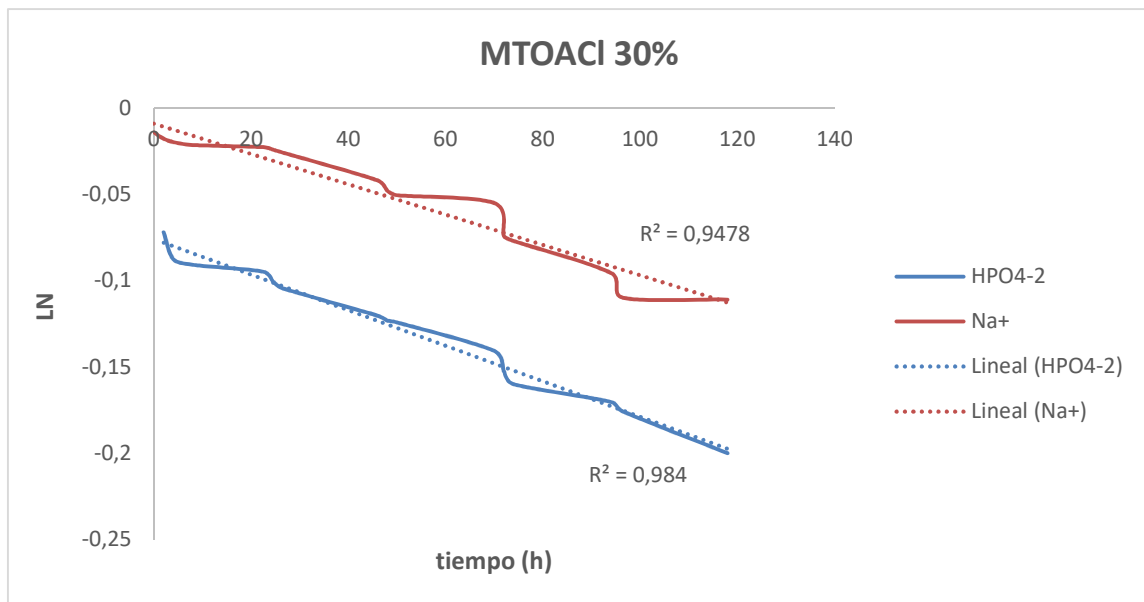


**Figura 5.6b.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de NaNO<sub>3</sub> a través de una PILIM basada en 30% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].



**- Nutriente 2: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>**

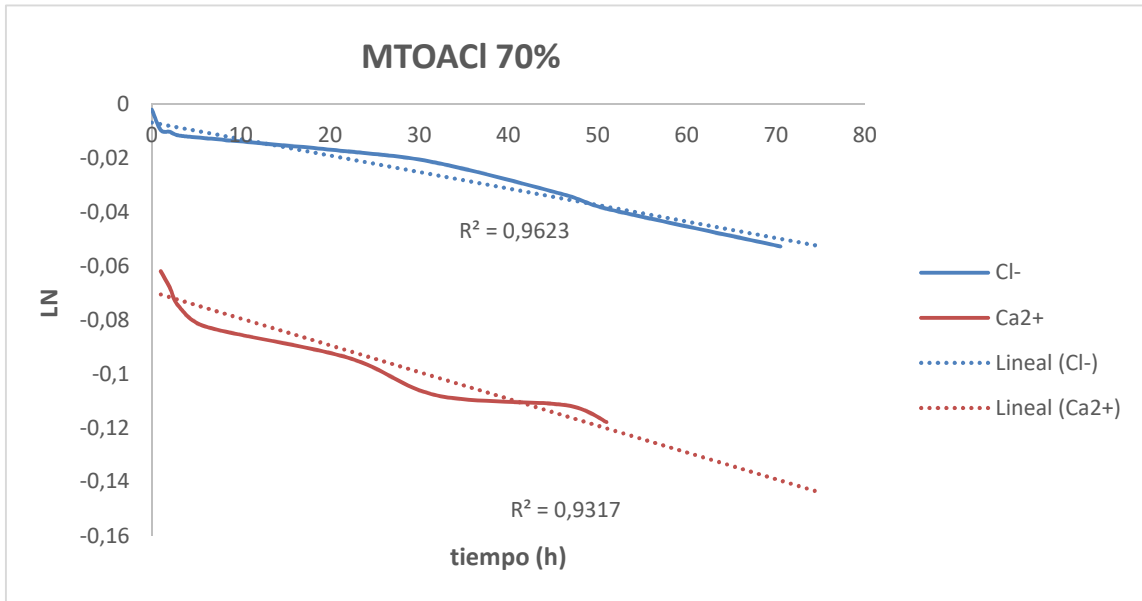
**Figura 5.7a.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a través de una PILIM basada en 70% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].



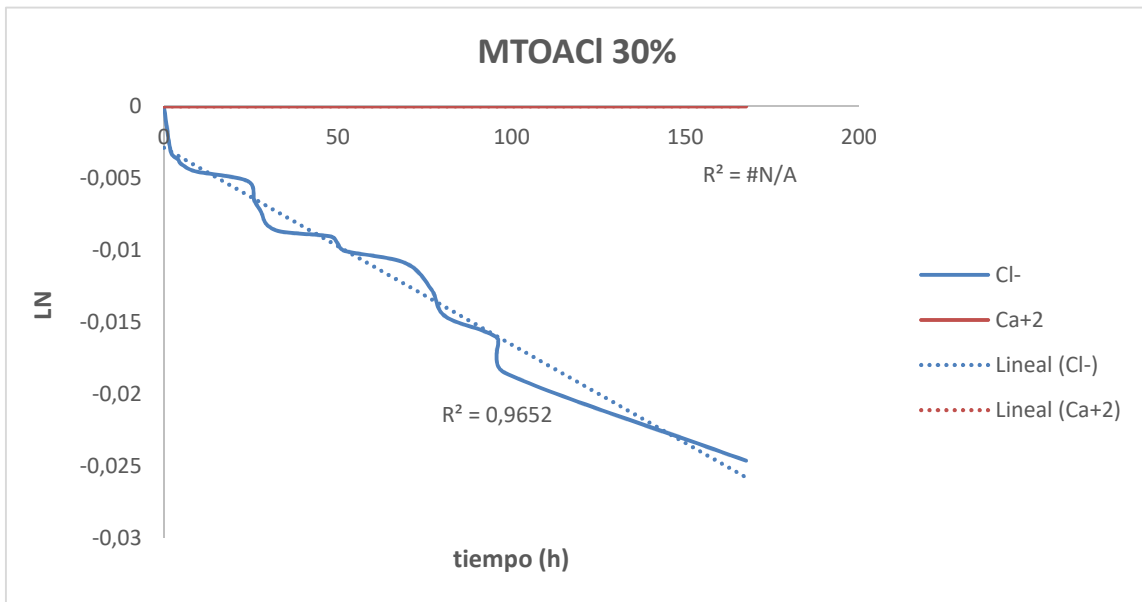
**Figura 5.7b.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a través de una PILIM basada en 30% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].



**- Nutriente 3: CaCl<sub>2</sub>**

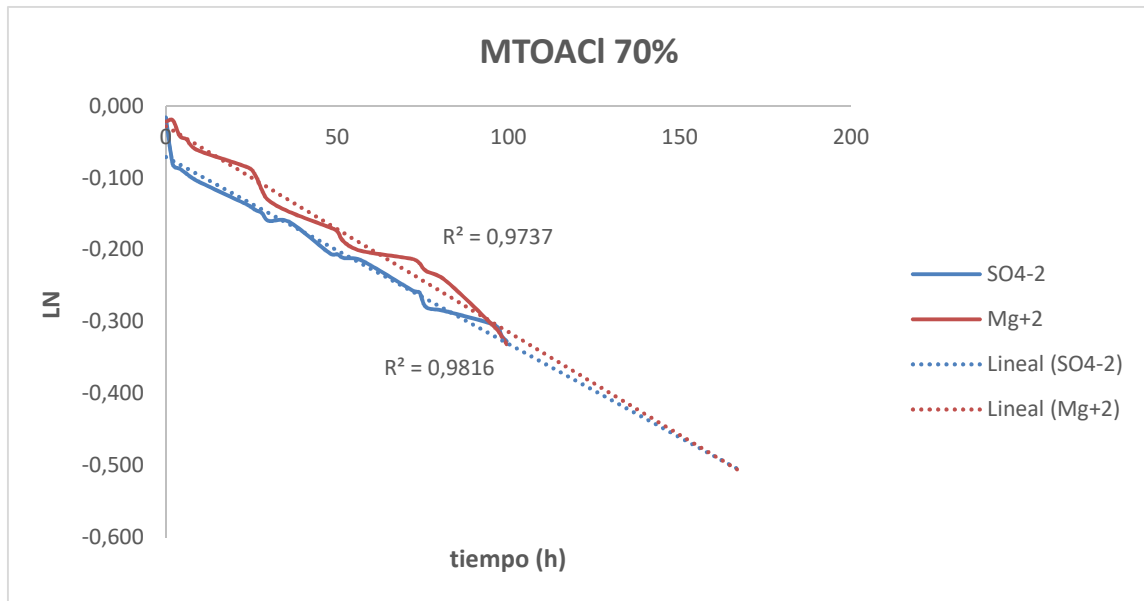


**Figura 5.8a.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de CaCl<sub>2</sub> a través de una PILIM basada en 70% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].



**Figura 5.8b.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de CaCl<sub>2</sub> a través de una PILIM basada en 30% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].



**- Nutriente 4: MgSO<sub>4</sub>**

**Figura 5.9.** Representación gráfica de  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  vs tiempo de operación en la fase receptora para el transporte de MgSO<sub>4</sub> a través de una PILIM basada en 70% de [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].

Como se observa en las figuras presentadas anteriormente, en general se consiguieron buenos coeficientes de correlación para los aniones y cationes estudiados, lo que demuestra la bondad para el transporte de los cationes y aniones de forma individual. El catión Ca<sup>2+</sup> (Calcio) no presentó permeabilidad para la membrana al 30%. Por lo tanto, no se presenta su ajuste de regresión para el cálculo de la permeabilidad.

Así, empleando el modelo de solubilización-difusión se determinó la permeabilidad de los iones que de las sales NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, y MgSO<sub>4</sub> a través de membranas poliméricas de inclusión, basadas en MTOACI al 70 y al 30% p/p.



De esta forma, las permeabilidades de cada sal nutriente con respecto a cada tipo de membrana fueron calculadas a partir de las pendientes de las representaciones gráficas del término  $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$  para cada nutriente frente al tiempo utilizando la Ecuación (4.7). En la Tabla 5.1, se muestran los valores de permeabilidad de cada nutriente a través de las diferentes membranas tipos PILIMs.

Membrana	Permeabilidad ( $\times 10^6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )							
	NaNO <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		CaCl <sub>2</sub>		MgSO <sub>4</sub>	
	Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>70% [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]</b>	<b>1,47</b>	<b>1,39</b>	<b>19,50</b>	<b>17,07</b>	<b>5,07</b>	<b>2,76</b>	<b>12,90</b>	<b>11,72</b>
<b>30% [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]</b>	<b>0,78</b>	<b>1,25</b>	<b>3,95</b>	<b>5,45</b>	<b>0,00</b>	<b>0,62</b>	-	-

**Tabla 5.1.** Valores de permeabilidad de las membranas poliméricas de inclusión basadas en el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] al 70% y al 30% sobre el transporte de NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub>.

En cuanto a los valores de permeabilidad (ver Tabla 5.1), todos los iones estudiados permearon a través de las membranas, excepto el Ca<sup>2+</sup>, para los que se detectaron concentraciones muy bajas en la fase receptora para los experimentos con membranas al 30% de IL. Se encontraron diferencias significativas en términos de permeación entre iones y entre un mismo ion a través de las diferentes membranas (30% y 70% de IL). Como puede verse en la Tabla 5.1, la mayor permeabilidad fue encontrada para la sal Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y la permeabilidad aumentó a medida que lo hizo la cantidad de líquido iónico en la membrana. Estos resultados podrían confirmar que el líquido iónico es la fase activa de la membrana que permite el transporte de un ion específico. Por el contrario, en el caso del cloruro se obtuvieron valores bajos de permeabilidad del anión siendo la permeabilidad nula para el Ca<sup>2+</sup> en el caso de la membrana al 30% de MTOACl, como se ha comentado anteriormente.



Considerando que el anión cloruro forma parte del líquido iónico inmovilizado y este podría liberarse en la fase alimentación y receptora, se realizó un ensayo sin nutrientes en la fase de alimentación. Este ensayo se consideró como "cero" cuando se calculó la permeación de cloruro.

También se debe considerar que los valores de permeabilidad están influidos por el método utilizado para la inmovilización del líquido iónico sobre el material de soporte. Las SILMs generalmente permiten altos valores de permeabilidad, sin embargo, su estabilidad es menor en comparación con las membranas poliméricas de inclusión, donde los líquidos iónicos quedan atrapados en la matriz polimérica, como en este caso [74]. La estabilidad de las membranas suele ser un factor crítico para las aplicaciones a gran escala de la tecnología de membranas.

#### **Mecanismo de transporte de las sales $\text{NaNO}_3$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{CaCl}_2$ y $\text{MgSO}_4$ a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ .**

Existen estudios donde se analiza el transporte de iones pequeños tales como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  a través de membranas líquidas soportadas (SLM) y membranas líquidas (LM) basadas en líquidos iónicos del tipo  $[\text{C}_n\text{MIM}^+][\text{PF}_6^-]$ . Debido a la baja solubilidad de los iones estudiados en los líquidos iónicos, se postula que el transporte podría estar facilitado por la movilidad de microambientes de agua creados en el líquido iónico, más que en un transporte por difusión molecular a través del líquido iónico. Así en los microambientes creados se transportarían principalmente estas sales poco solubles. En estos casos se ha encontrado que el transporte efectivo de las especies iónicas requiere un tiempo para la formación de los microambientes acuosos en la fase líquida iónica [43,73].



En este trabajo se observó que el catión  $\text{Ca}^{2+}$  no permeaba y un mayor desfase temporal en la aparición del anión  $\text{Cl}^-$ . Como se comentó anteriormente, el valor de permeación del cloruro podría verse afectado por la pérdida de cloruro de la membrana, aunque se intentó corregir mediante la realización de un ensayo donde se estudió la pérdida de cloruro de la membrana, tal y como se comentó anteriormente. La baja permeabilidad de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  podría deberse a su baja solubilidad en la fase de líquido iónico de la membrana. Para comprender mejor el transporte de estos iones se analizó la solubilidad del agua en el líquido iónico inmovilizado en la membrana. La solubilidad del agua en líquidos iónicos fue estudiada por Freire et al. (2007) [73]. Este grupo de investigación encontró que la solubilidad del agua en diferentes líquidos iónicos siguió la secuencia  $[\text{BIMIM}^+][\text{PF}_6^-] > [\text{HIMIM}^+][\text{PF}_6^-] > [\text{OIMIM}^+][\text{PF}_6^-] > [\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ . En nuestro caso, la formación de un microambientes de agua en el líquido iónico sería más difícil debido a la baja solubilidad en agua de  $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ . Por esa razón, se observó una permeación baja o insignificante de iones pequeños como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$  de baja solubilidad en el líquido iónico.

Para las sales  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ , la permeabilidad podría explicarse por extracción de pares iónicos principalmente con algo de intercambio iónico, como se explica a continuación.

Con respecto al mecanismo de transferencia de iones a través de membranas basadas en líquido iónico, la naturaleza iónica del líquido iónico puede dar como resultado una variedad de mecanismos de extracción, incluida la extracción de pares iónicos, intercambio iónico, transporte a través del microambientes de agua y combinaciones simultáneas de estos. El mecanismo de extracción del par iónico depende de la solubilización de la sal en el líquido iónico, mientras que el mecanismo basado en el intercambio iónico depende de la capacidad de intercambio de la fase líquido iónico. En cuanto al transporte a través del microambiente del agua, como se



comentó anteriormente, depende de la solubilidad del agua en el líquidos iónico inmovilizado.

Los datos de permeabilidad encontrado en nuestro trabajo indican que el transporte se realiza principalmente por extracción de pares iónicos ya que los valores de permeabilidad para para los iones de un mismo compuesto son similares. Además se observa diferencia en la permeabilidad del ion sodio según sea su contraión, la permeabilidad del ion sodio en  $\text{NaNO}_3$  es mucho mas baja que la permeabilidad de sodio en el compuesto  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Este hecho es también un prueba del transporte por pare iónicos ya que la velocidad de transporte va a depender del tipo de par iónico formado. No es descartable la presencia de transporte de intercambio iónico con los iones de la membrana debido a las diferencias en los valores de permeabilidad de los iones que forma un mismo compuesto, aunque este transporte se daría un menor extensión. Hay que considerar que están diferencias en los valores de permeabilidad pueden también ser debido a errores en la determinación de los valores de permeabilidad principalmente en el ajuste a un modelo de transporte esperado.

La comprensión del mecanismo de transferencia es de suma importancia para establecer un modelo predictivo que pueda usarse en operaciones prácticas. De acuerdo con los resultados preliminares obtenidos en el presente trabajo, es posible que el mecanismo principal sea por extracción de pares iónicos con disolvente, sin embargo, otros mecanismos también podrían estar involucrados en el proceso.





### 5.3 SEPARACIÓN SELECTIVA DE SALES NUTRIENTES A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Con el fin de evaluar la capacidad que tienen las diversas membranas para separar los compuestos objetivos, se define otro parámetro, denominado permselectividad promedio de la membrana, de la siguiente manera:

$$r\bar{P} = \frac{\sum_i^n rP_i}{n} ; \text{ Con } rP_i > 1 \quad (4,8)$$

Donde:

- $rP_i$ : Permselectividad de la membrana entre dos compuestos
- $n$ : Número de posibles combinaciones de los compuestos.

El factor  $rP_i$  se puede reescribir de la siguiente manera:

$$rP_i = \frac{P_A}{P_B} \quad (4.9)$$

La permselectividad promedio ( $r\bar{P}$ ) de las membranas indica su eficiencia para la separación de un compuesto específico.

Considerando que el mecanismo principal es el transporte por pares iónicos vamos a analizar estos parámetros para cada una de las sales consideradas, definiendo para ellas una permeabilidad considerada como la media de las permeabilidades sus iones respectivos.

Membrana	Permeabilidad media ( $\times 10^6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )			
	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
70% [MTOA <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1,43	18,29	3,92	12,31
30% [MTOA <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	1,02	4,78	0,31	-

**Tabla 5.2.** Valores de permeabilidad media para la sales NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub> a través de las membranas poliméricas de inclusión basadas en el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] al 70% y al 30%.



En la tabla 5.3, se calcula la permselectividad para las diferentes parejas de sales considerando los valores de permeabilidad de la tabla anterior. En la tabla se presentan la permselectividad mayor de las dos posible permselectividades entre dos sales.

Permselectividad					
Membrana	70% [MTOA <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
	NaNO <sub>3</sub>	1	25,65	1,55	14,31
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	1	-	-
	CaCl <sub>2</sub>	-	16,59	1	9,26
	MgSO <sub>4</sub>	-	1,79	-	1
<b>70% [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] Permselectividad media</b>		$r\bar{P} = \frac{\sum_i^n rP_i}{n} = 11,53$			
Membrana	30% [MTOA <sup>+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ]	NaNO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
	NaNO <sub>3</sub>	1	2,81	-	-
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	1	-	-
	CaCl <sub>2</sub>	2,15	6,05	1	-
	MgSO <sub>4</sub>	-	-	-	1
<b>30% [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] Permselectividad media</b>		$r\bar{P} = \frac{\sum_i^n rP_i}{n} = 3,67$			

**Tabla 5.3.** Valores de permselectividad y permselectividad media para las diferentes parejas de sales formadas por NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub> a través de las membranas poliméricas de inclusión basadas en el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] al 70% y al 30%.



En cuanto a la permselectividad de las membranas, comparando por parejas de iones, se observaron mayores valores de selectividad para las membranas que contenían 70% de IL que para las preparadas con 30%. La mayor permselectividad fue para las parejas  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaNO}_3$ , y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{CaCl}_2$ .

En cuanto a la permselectividad promedio también fue mayor en el caso de las membranas que contenían 70% de IL. Este resultado indica que a mayor cantidad de IL inmovilizado en la membrana, mayor es la capacidad de separación de la membrana. Estos resultados indican el importante papel del líquido iónico en la separación selectiva de los iones objetivo.

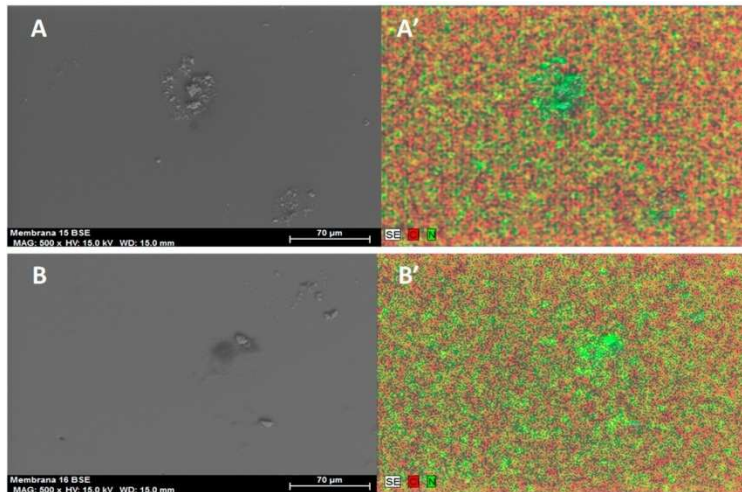


## 5.4 CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN EL LÍQUIDO IÓNICO [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>].

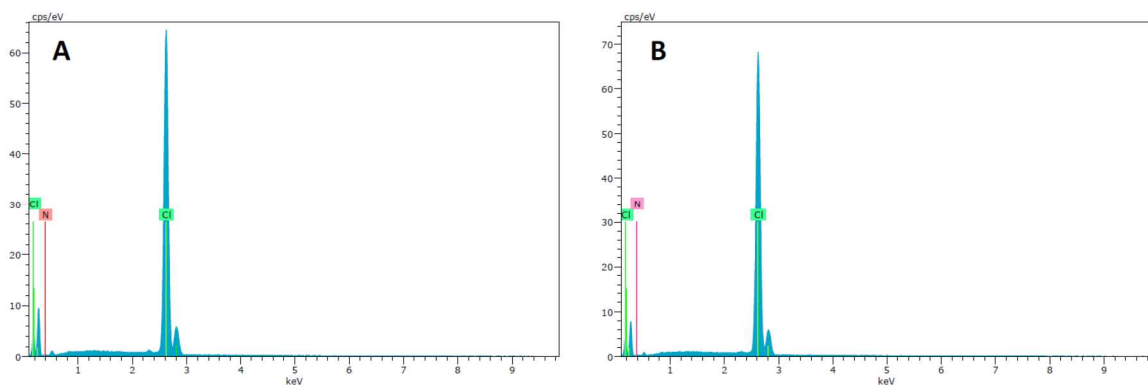
### Caracterización química-morfológica de las membranas.

Se analizó la morfología y la composición química de las membranas preparadas con líquido iónico al 30% y 70% p/p) mediante la técnica SEM-EDX. Las micrografías SEM de la membrana al 30% y 70% p/p se muestran en la figura 5.11A (70%p/p) y 5.11B (30% p/p) y como se observa presentó una superficie lisa. Las Figuras 5.10', 5.10B' muestran la caracterización de las membranas por mapeo elemental, demostrando la distribución homogénea del N (en verde) y Cl (en rojo) a lo largo de la superficie de la membrana. Las Figuras 5.10A, B también muestran algunas manchas en la superficie externa de las membranas. Estas manchas pueden ser un exceso de IL ya que están resaltadas en color verde en las imágenes de mapeo. Este color representa el nitrógeno y solo está presente en la estructura IL y no en el PVC (ver Figura 5.10A', B'). Los espectros EDX de las membranas (ver Figura 5.11, B) presentaron los picos característicos asignados al cloro (Cl) y al nitrógeno (N) [54]. La presencia de estos elementos químicos corresponde a la formulación química de PVC (Cl) y [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] (N y Cl), respectivamente.





**Figura 5.10.** Mapeo elemental y SEM de membranas que contienen 70% de IL (A, A') y membranas que contienen 30% de IL (B, B') antes de ser utilizadas.



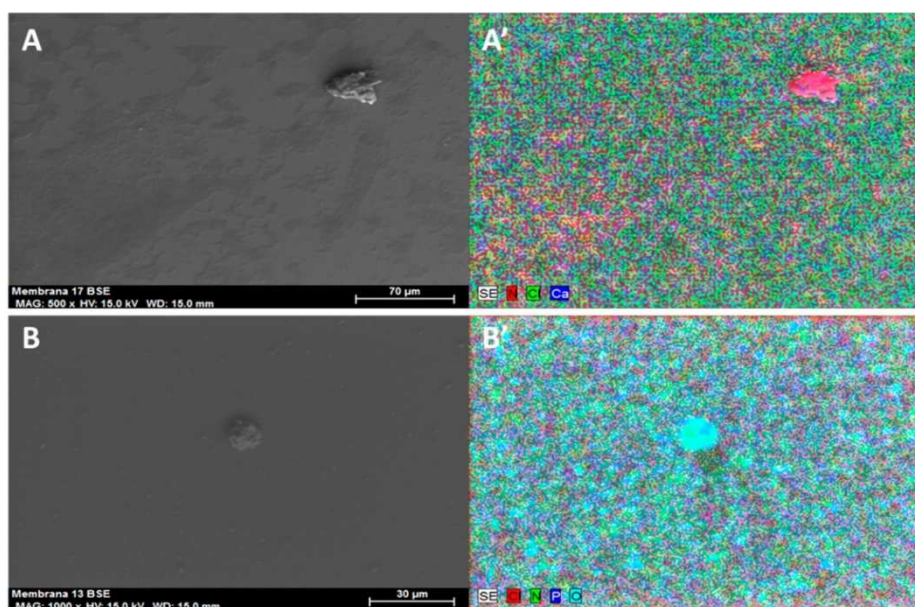
**Figura 5.11.** Análisis de rayos X de dispersión de energía (EDX) de membranas que contienen 70 % (A) y 30 % de IL (B) antes de su uso.



### Estabilidad operacional de las membranas basadas en [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>].

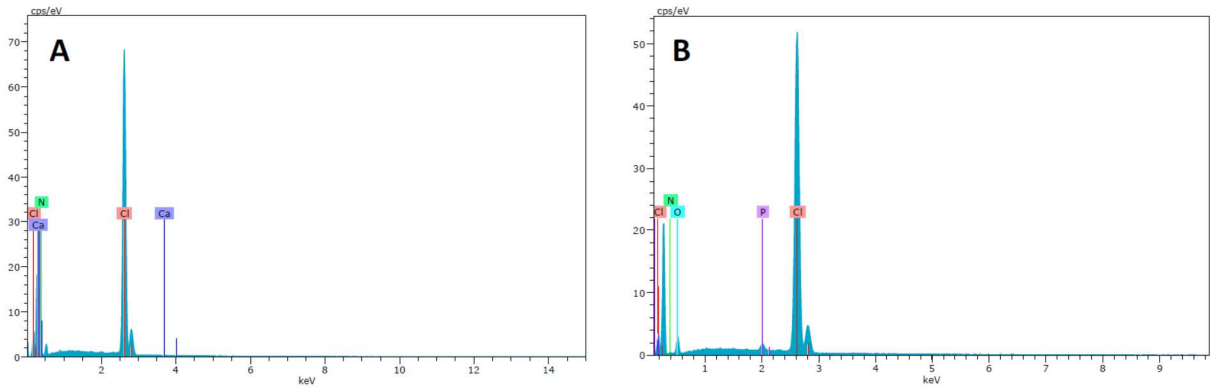
Se determinó la estabilidad de las membranas basadas en el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>] [Cl<sup>-</sup>] después de usarse en un experimento de difusión de las sales CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> respectivamente. Los estudios de estabilidad se realizaron mediante la técnica SEM-EDX.

Las figuras 5.12 a 5.15 muestran el SEM-EDX y el mapeo elemental de las membranas que contienen 30 y 70 % de líquido iónico después de usarse como separadores para cada disolución de en fase alimentación.

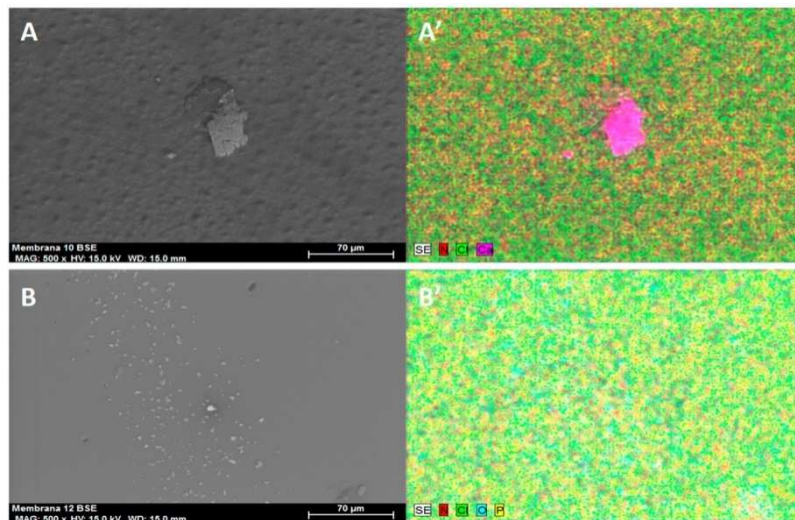


**Figura 5.12** SEM de membranas que contenían 30% IL después de ser utilizadas como separadores para cada disolución en fase de alimentación: CaCl<sub>2</sub> (A) y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (B), y mapeo elemental: CaCl<sub>2</sub> (A') y Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (B').



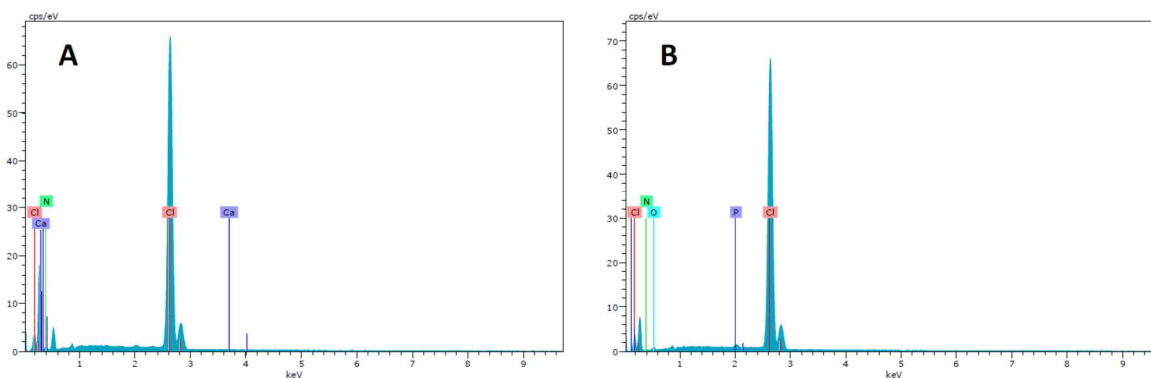


**Figura 5.13.** Análisis EDX de membranas que contenían 30% de IL después de ser utilizadas como separadores para cada disolución en fase de alimentación:  $\text{CaCl}_2$  (A) y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (B).



**Figura 5.14.** SEM de membranas que contenían 70% IL después de ser utilizadas como separadores para cada disolución en fase de alimentación:  $\text{CaCl}_2$  (A) y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (B), y mapeo elemental:  $\text{CaCl}_2$  (A') y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (B').





**Figura 5.15.** Análisis EDX de membranas que contenían 70% de IL después de ser utilizadas como separadores para cada disolución en fase de alimentación:  $\text{CaCl}_2$  (A) y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (B).

Como se puede observar en las Figuras 5.12 y 5.15, los picos característicos (espectros EDX) de la membrana (N para  $[\text{MTOA}^+]$   $[\text{Cl}^-]$  y Cl para PVC) se mantienen después de emplearla como separador, lo que indica la que no hubo pérdida significativa o degradación de la membrana, confirmando su adecuado estabilidad después de su uso. Además de los picos característicos de las membranas, también se observan otras señales propias de los nutrientes estudiados. Estos son calcio (Ca) y cloro (Cl) cuando el nutriente estudiado es  $\text{CaCl}_2$  (ver Figura 5.12A', Figura 5.13A', Figura 5.14' y Figura 5.15A') y sodio (Na), fósforo (P) y oxígeno (O) en el caso del nutriente  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (ver Figura 5.12B', Figura 5.13B', Figura 5.14B' y Figura 5.15B'). Estos resultados podrían deberse parte de los compuestos transportados son absorbidos por la membrana. En las Figuras 5.12 y 5.14 (30% y 70% de líquido iónico, respectivamente) se muestran las imágenes de las membranas tipo PILIMS obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), después de utilizarse en la célula de difusión. En general, se observa que la superficie lisa de las membranas se mantiene después de su uso en la célula de difusión. Sin embargo, como se comentó anteriormente, el análisis de mapeo muestra algunos depósitos de sal como el  $\text{CaCl}_2$  cuando se estudió el transporte de este nutriente a través de la membrana con 30% y 70% de líquido iónico (ver Figura 5.12A' y Figura 5.14', respectivamente).



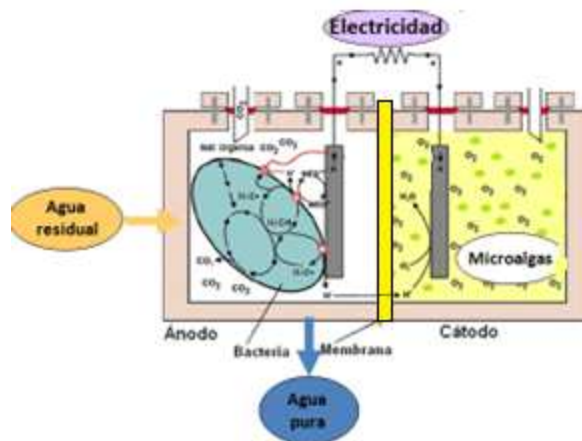


## 5.5 EMPLEO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN COMO TRANSPORTADORES SELECTIVOS DE NUTRIENTES EN PILA DE COMBUSTIBLE.

En este apartado se analizará el posible uso de las membranas desarrolladas y estudiadas en pilas de combustible microbianas. Se analizarán dos posibles usos. En pilas de combustible microbianas de doble cámara con microalgas en el cátodo y pilas de combustible microbianas de doble cámara con desnitrificación con desnitrificación heterótrofa en el cátodo.

### 5.5.1 Empleo en pila de combustible de doble cámara con microalgas en el catódico.

Una de las posibles aplicaciones de las membranas preparadas y estudiadas es su uso como regulador del transporte de materia entre las cámaras anódica y catódica de una pila de combustible microbiana con crecimiento de microalgas en la cámara catódica como la que se ilustra en la siguiente figura (Figura 5.16).



**Figura 5.16.** Pila de combustible microbiana bicámara con cultivo de microalgas en la cámara catódica.



La anterior pila de combustible microbiana se caracteriza porque en la cámara anódica se produce la oxidación de la materia orgánica contenida en las aguas residuales, generando protones y electrones. Los electrones circulan hacia el cátodo por un circuito externo donde se combinan con los protones, que proceden del ánodo atravesando el separador, y con oxígeno para formar agua. Así se cierra el circuito y se genera una corriente eléctrica. El oxígeno necesario en la cámara catódica será generado por las microalgas cultivadas en esta misma cámara. La biomasa algal generada en la cámara catódica será la fuente de compuestos bioactivos. El uso de una membrana polimérica de inclusión basada en el líquido iónico [MTOA<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>] como la que hemos preparado anteriormente, permitiría el paso de sales nutrientes como el Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> o el MgSO<sub>4</sub>, mientras dificultaría el paso de otras como el NaNO<sub>3</sub> o el CaCl<sub>2</sub>. De esta forma si añadiéramos el nutriente NaNO<sub>3</sub> o el CaCl<sub>2</sub> en el compartimento catódico, donde se encuentran las microalgas, nos aseguraríamos de que este no permearía al anódico evitando la pérdida del mismo en un proceso continuo. Por otra parte, si el agua residual contuviera el nutriente Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> o MgSO<sub>4</sub> este podría pasar al compartimento catódico debido a su permeabilidad a través de la membrana, aprovechando así la disponibilidad de este en el agua residual. También comentar, que sería posible inmovilizar otros líquidos iónicos modificando la selectividad de la permeación de las membranas que depende únicamente del líquido iónico inmovilizado. Incluso las propiedades transportadoras de la membrana se podrían modificar mediante la mezcla de líquidos iónicos diferentes diseñando membranas específicas. Así, la tecnología de membranas basadas en líquidos iónicos abre un abanico grande de aplicaciones por la posibilidad que ofrecen de diseñar la membrana para una aplicación concreta.



### 5.5.2 Empleo en pilas de combustible de doble cámara con desnitrificación heterótrofa en el ánodo

Las explotaciones ganaderas son uno de los sectores económicamente más activos. La gran demanda de productos cárnicos ha propiciado el desarrollo de granjas intensivas que generan grandes cantidades de purines. Los purines no tratados pueden provocar la contaminación de la atmósfera y el suelo por compuestos nitrogenados. Esto ha hecho inviable el tratamiento convencional de purines y ha motivado a la comunidad científica y al sector empresarial a buscar nuevas soluciones para el tratamiento de purines. Los purines son una mezcla de aproximadamente un 40 % de heces y un 60 % de orina, material de alimentación no consumido y agua utilizada con fines higiénicos. Los purines de granja se caracterizan por una alta demanda bioquímica y química de oxígeno (DBO y DQO) y un alto contenido de macronutrientes, como compuestos de nitrógeno, fósforo y potasio [75]. El nitrógeno se encuentra principalmente en forma de amonio y nitrógeno orgánico [76]. El nitrógeno orgánico se convierte en amonio a través del proceso de amonificación por bacterias heterótrofas. El amonio en suspensión podría oxidarse biológicamente a nitrato, con nitrito como intermediario. El nitrógeno, en forma de nitratos, se elimina fácilmente y llega a las aguas subterráneas, ríos y lagos, lo que probablemente contribuya a la eutrofización [77]. Además, el amoníaco y otros compuestos derivados de los purines sin tratar se liberan a la atmósfera, contribuyendo significativamente a las emisiones de efecto invernadero ( $N_2O$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ ).



La eliminación de nitrógeno también podría llevarse a cabo en una MFC mediante desnitrificación anódica heterótrofa (HAD). Drewnowski y Fernandez-Morales (2016) [78] encontraron que la HAD no afectó negativamente la potencia de una configuración MFC a bajas concentraciones de nitrato en el afluente. Por el contrario, la HAD podría reducir la recuperación de energía del sustrato a altas concentraciones de nitrato en el afluente. Zhang et al. (2020) emplearon una pila de combustible microbiana (MFC) de doble cámara con el fin de eliminar el nitrógeno. El cátodo era responsable de la oxidación del amonio y la posterior producción de nitrato, que luego se transportaba al ánodo para la desnitrificación heterótrofa (HAD) [79].

En este trabajo se han caracterizado químicamente los purines de la una granja para analizar la posibilidad de empleo de las membranas desarrolladas en pilas de combustible microbianas de doble cámara con desnitrificación heterótrofa en el ánodo. La caracterización química de los purines se encuentra recogida en la siguiente tabla.

Parámetro Analizado	Concentración (mg/L)
<b>Demanda química de oxígeno (DQO)</b>	2286 ± 5,66
<b>Nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>	0,104 ± 0,02
<b>Nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	5,25 ± 0,64
<b>Amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	622 ± 24,04
<b>Nitrógeno Total</b>	680 ± 14,14
<b>Nitrógeno Orgánico</b>	52,65 ± 10,56

**Tabla 5.4.** Caracterización química de los purines de una granja.



Como muestra la caracterización química de los purines, estos presentan una alta carga orgánica. El nitrógeno se encuentra principalmente como nitrógeno amoniacal y se encuentra una concentración baja de nitratos.

Los nitratos tiene un gran impacto por su fácil lixiviación y contaminación de las aguas subterráneas. Mediante el empleo de las membranas desarrolladas y considerando su baja permeabilidad a los nitratos, estos se podrían mantener en la cámara anódica sin permear a la cámara catódica en una pila de combustible microbianas. En la cámara anódica podrían ser eliminados mediante un proceso de desnitrificación heterótrofa anódica.





**CAPÍTULO**

**6**

**Conclusiones**

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*





## CONCLUSIONES

En el actual trabajo de Tesis, se ha procedido a realizar un análisis del transporte de los nutrientes  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgSO}_4$ , a través de una membrana polimérica de inclusión basada en el líquido iónico Metil Trioctil Amonio Cloruro (MTOACl) a diferentes concentraciones.

De los resultados de este estudio, y teniendo en cuenta los objetivos que se plantearon al comienzo del presente trabajo, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1. El transporte de las sales nutrientes se analizó mediante el modelo de transporte de solubilización-difusión.
2. Los valores de permeabilidad encontrados sugieren que el mecanismo principal de transporte es por pares iónicos.
3. El líquido iónico  $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$  actúa como fase activa que permite la permeación de los iones metálicos.
4. Los nutrientes  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$  presentaron los mayores valores de permeabilidad.
5. Los nutrientes  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaNO}_3$  presentaron los valores más bajos de permeabilidad a través de la membrana polimérica de inclusión basada en el líquido iónico  $[\text{MTOA}^+][\text{Cl}^-]$ .



6. El nutriente  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  se presenta más permeable. La permeabilidad de este nutriente aumenta con la cantidad de líquido iónico inmovilizado en la membrana.
7. Las membranas poliméricas de inclusión que contienen  $[\text{MTOA}^+]$   $[\text{Cl}^-]$  son estables frente a la disolución acuosa de los nutrientes estudiados.
8. La tecnología de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos podría implementarse para un control efectivo del transporte de materia entre los compartimento anódico y catódico de una pila de combustible microbiana o una pila de combustible microbiana con desnitrificación heterótrofa en el ánodo. Su naturaleza iónica permitiría el transporte de protones entre ambas cámaras y, por otra parte, el líquido iónico ejercería un control específico sobre las sales componentes de las fase anódicas y catódicas, bien evitando la pérdida de estas en un compartimento específico o permitiendo el paso de uno a otro dependiendo del líquido iónico inmovilizado.
9. Los resultados obtenidos en el presente estudio podrían resultar de aplicación a diferentes campos como la separación y purificación de mezclas salinas.



# CAPÍTULO

# 7

## Bibliografía

*Transporte selectivo de nutrientes a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos*



**BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] I. Ortiz, E. Bringas, H. Samaniego, M.F. San Román, A. Urriaga, Membrane processes for the efficient recovery of anionic pollutants. *Desalination* 193. 2006. 375–380.
- [2] L.J. Lozano Blanco, C. Godínez, F.J. Hernández Fernández, A. Pérez de los Ríos, S. Sánchez Segado, F. Alguacil. Recent advances in supported ionic liquid membrane technology. *J. Membr. Sci.* 376. **2011**. 1-14.
- [3] N.V. Plechkova, K.R. Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* 37. **2008**. 123–150.
- [4] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* 55. **2010**. 605–608.
- [5] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F.J. Alguacil, L.J. Lozano, A. Ginestá, I. García-Díaz, S. Sánchez-Segado, F.A. López, C. Godínez, On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 97. **2012**. 97. 150–157.
- [6] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, F. Tomás-Alonso, M. Rubio, D. Gómez, G. Víllora, On the importance of the nature of the ionic liquids in the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction through supported ionic liquid membranes. *J. Membr. Sci.* 307. **2008**. 233–238.
- [7] A. Soto, A. Arce, M.K. Khoshkbarchi. Partitioning of antibiotics in a two-liquid phase system formed by water and a room temperature ionic liquid. *Sep. Purif. Technol.* 44. 2005. 242–246.
- [8] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, H. Presa, D. Gómez, G. Víllora, Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds. *J. Membr. Sci.* 328. **2009**. 328. 81–85.



- [9] R.D. Noble, D.L. Gin, Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes. *J. Membr. Sci.* 369. **2011**. 369. 1–4.
- [10] Z. Dai, R.D. Noble, D.L. Gin, X. Zhang, L. Deng. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci.* 497. **2016**. 1–20.
- [11] J. Deng, L. Bai, S. Zeng, X. Zhang, Y. Nie, L. Deng, S. Zhang, Ether-functionalized ionic liquid based composite membranes for carbon dioxide separation. *RSC Adv.* 6. **2016**. 45184–45192.
- [12] L. Guo, J. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, Y. Deng, J. Chen. Preparation of poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-based polymer inclusion membrane using bifunctional ionic liquid extractant for Cr(VI) transport. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, **2012**, 2714–2722.
- [13] F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de Los Rios, M.J. Salar-Garcia, V.M. Ortiz-Martinez, L.J. Lozano-Blanco, C. Godinez, F. Tomas-Alonso, J. Quesada-Medina, Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment. *Fuel Process. Technol.* 138. 2015. 284–297.
- [14]. P. Pandey, V.N. Shinde, R.L. Deopurkar, S.P. Kale, S.A. Patil, D. Pant, Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Appl. Energy* 168. **2016**. 706–723.
- [15] V.M. Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos. Development and characterization of a new embedded ionic liquid based membrane-cathode assembly for its application in single chamber microbial fuel cells. *Energy* 93. **2015**. 1748–1757.
- [16] Z. Baicha, M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, N. Labjar, E. Lotfi, M. Elmahi. A critical review on microalgae as an alternative source for bioenergy production: A promising low cost substrate for microbial fuel cells. *Fuel Process. Technol.* 154. **2016**. 104–116.
- [17] J. Dupont, R.F. de Souza, and P.A.Z. Suarez, Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews* 102. **2002**. 3667–3691.



- [18] A.P. de los Ríos et al., "On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes". *Journal of Membrane Science* 444. **2013**. 469-481.
- [19] J.F. Brennecke, E.J. Maginn, Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, *AIChE J.* 47. **2001**. 2384–2389.
- [20] Doyle, M., S.K. Choi, and G. Proulx, High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites. *Journal of the Electrochemical Society*, **2000**. 147(1): p. 34-37.
- [21] Sekhon, S.S., et al., Proton conducting membrane containing room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, **2006**. 52(4): p. 1639-1644.
- [22] Ohno, H. and M. Yoshizawa, Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles. *Solid State Ionics*, **2002**. 154: p. 303-309.
- [23] Fuller, J., A.C. Breda, and R.T. Carlin, Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**. 459(1): p. 29-34.
- [24] T.K. Carlisle, J.E. Bara, C.J. Gabriel, R.D. Noble, D.L. Gin, Interpretation of CO<sub>2</sub> solubility and selectivity in nitrile-functionalized room-temperature ionic liquids using a group contribution approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47. **2008**. 7005–7012.
- [25] L.C. Branco, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41. **2002**. 2771–2773.
- [26] A. Ruiz, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, M.H.A. Janssen, R. Schoevaart, F. van Rantwijk, R.A. Sheldon, A cross-linked enzyme aggregate of *Candida Antarctica* lipase B is active in denaturing ionic liquids, *Enzyme Microb. Technol.* 40. **2007**. 1095–1099.
- [27] A. Escudero, A. Perez de los Ríos, C. Godínez, F. Tomas, F.J. Hernández Fernández. Immobilization in Ionogel: A New Way to Improve the Activity and Stability of *Candida antarctica* Lipase B. *Molecules* 25. **2020**. 3233 - 3248.



[28] G. Muthuramam, K. Palanivelu, Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane, *Dyes Pigm.* 70. **2006**. 99–104.

[29] S. Happel, R. Streng, P. Vater, W. Ensinger, Sr/Y separation by supported liquid membranes based on nuclear track micro filters, *Radiat. Meas.* 36. **2003**. 761-766.

[30] L.J. Lozano, C. Godinez, F.J. Alguacil, Facilitated transport of vanadium (V) by supported liquid membranes, *Hydrometallurgy* 80. **2005**. 196–202.

[31] F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, F. Tomas-Alonso, D. Gomez, G. Villora, Kinetic resolution of 1-phenylethanol integrated with separation of substrates and products by a supported ionic liquid membrane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82. **2007**. 190–195.

[32] M. Matsumoto, Y. Inomoto, K. Kondo, Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 246. **2005**. 77–81.

[33] J. Martak, S. Schlosser, S. Vlčková, Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid, *J. Membr. Sci.* 318. **2008**. 298–310.

[34] Q. Gan, D. Rooney, M. Xue, G. Thompson, Y. Zou, An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 280. **2006**. 948–956.

[35] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan, Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 327. **2009**. 41–48.

[36] P. Cserjesi, N. Nemestothy, K. Belafi-Bako, Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 349. **2010**. 6–11.

[37] J.E. Bara, S. Lessmann, C.J. Gabriel, E.S. Hatakeyama, R.D. Noble, D.L. Gin, Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46. **2007**. 5397–5404.





[38] Y.-I. Park, B.-S. Kim, Y.-H. Byun, S.-H. Lee, E.-W. Lee, J.-M. Lee, Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas, *Desalination* 236. **2009**. 342–348.

[39] P. Cserjesi, N. Nemestothy, A. Vass, Zs. Csanadi, K. Belafi-Bako, Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids, *Desalination* 245. **2009**. 743–747.

[40] P. Izak, M. Kockerling, U. Kragl, Solute transport from aqueous mixture through supported ionic liquid membrane by pervaporation, *Desalination* 199. **2006**. 96–98.

[41] P. Izak, W. Ruth, Z. Fei, P.J. Dyson, U. Kragl, Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation, *Chem. Eng. J.* 139. **2008**. 318–321.

[42] M. Matsumoto, K. Ueba, K. Kondo, Vapor permeation of hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids, *Desalination* 241. **2009**. 365–371.

[43] R. Fortunato, C.A.M. Afonso, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanism, *J. Membr. Sci.* 242. **2004**. 197–209.

[44] R. Fortunato, L.C. Branco, C.A.M. Afonso, J. Benavente, J.G. Crespo, Electrical impedance spectroscopy characterisation of supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 270. **2006**. 42–49.

[45] F.J. Hernández-Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. Mateo-Ramírez, C. Godínez, L.J. Lozano-Blanco, J.I. Moreno, F. Tomás-Alonso. "New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment". *Chemical Engineering Journal* Volume 279, 1 November **2015**, Pages 115-119.

[46] F.J. Hernández-Fernández, A. Pérez de los Ríos, F. Mateo-Ramírez, M.D. Juárez, L.J. Lozano-Blanco, C. Godínez. "New application of polymer inclusion membrane based on ionic liquids as proton exchange membrane in microbial fuel cell".



Separation and Purification Technology, Volume 160, 29 February **2016**, Pages 51-58.

[47] D. Tigelaar, J.R. Waldecker, K.M. Peplowski, J.D. Kinder, Study of the incorporation of protic ionic liquids into hydrophilic and hydrophobic rigid-rod elastomeric polymers, *Polymer* 47. **2006**. 4269–4275.

[48] W. Ogihara, J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Yoshizawa, H. Ohno, Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes, *Electrochim. Acta* 49. **2004**. 1797–1801.

[49] F.J. Hernández Fernández, J. Bayo, A. Pérez de los Ríos, M.A. Vicente, F.J. Bernal, J. Quesada Medina. Discovering less toxic ionic liquids by using the Microtox toxicity test. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 116. **2015**. 29-33.

[50] H. Kebaili, A. Pérez de los Ríos, M.J. Salar García, V.M. Ortiz Martínez, M. Kameche, J. Hernández Fernández, F.J. Hernández Fernández. Evaluating the toxicity of ionic liquids on *Shewanella* sp. for designing sustainable bioprocesses. *Front. Mater.* 7. **2020**. 387.

[51] F. Missoun, A. P. de los Ríos, V. M. Ortiz-Martínez, M. J. Salar-García, J. Hernández-Fernández, F.J. Hernández-Fernández. Discovering Low Toxicity Ionic Liquids for *Saccharomyces cerevisiae* by Using the Agar Well Diffusion Test. *PROCESSES*. 8. **2020**. 1163-1181.

[52] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodriguez, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *J. Hazard. Mater.* 151. **2008**. 268–273.

[53] L. Ropel, L.S. Belveze, S.N.V.K. Aki, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids. *Green Chem.* 7. **2005**. 83–90.

[54] V. M. Ortiz-Martínez, M. J. Salar-García, K. Touati, F. J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, F. Belhoucine, A. A. Berrabbah, Assessment of spinel-type mixed valence Cu/Co and Ni/Co-based oxides for power production in single-chamber microbial fuel cells. *Energy* 113. **2016**. 1241-1249.



- [55] N. Touach, V. M. Ortiz-Martínez, M. J. Salar-García, A. Benzaouak, F. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, N. Labjar, S. Louki, M. El Mahi, E. M. Lotfi. Influence of the preparation method of MnO<sub>2</sub>-based cathodes on the performance of single-chamber MFCs using wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 171. **2016**. 174-181.
- [56] S.A.A. Yahia, L. Hamadou, M.J. Salar-García, A. Kadri, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, N. Benbrahim. TiO<sub>2</sub> nanotubes as alternative cathode in microbial fuel cells: Effect of annealing treatment on its performance. *Appl. Surf. Sci.* 387. **2016**. 1037–1045.
- [57] A. Benzaouak, N. Touach, V.M. Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, F. J. Hernández-Fernández, A. Pérez de los Ríos, M. El Mahi, E.M. Lotfi. Ferroelectric LiTaO<sub>3</sub> as novel photo-electrocatalyst in microbial fuel cells. *Environ. Prog. & Sustain.* 36. **2017**. 1568-1574.
- [58] S., Louki, N., Touach, A., Benzaouak, M. J. Salar-García, V. M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, A. Pérez de los Ríos, M. El Mahi, E.M. Lotfi. Characterization of New Nonstoichiometric Ferroelectric (Li<sub>0.95</sub> Cu<sub>0.15</sub>) Ta<sub>0.76</sub> Nb<sub>0.19</sub> O<sub>3</sub> and Comparative Study with (Li<sub>0.95</sub> Cu<sub>0.15</sub>) Ta<sub>0.57</sub> Nb<sub>0.38</sub> O<sub>3</sub> as Photocatalysts in Microbial Fuel Cells. *Can. J. Chem. Eng.* 96. **2018**. 1656-1662.
- [59] M. J. Salar-García, I. Gajda, V. M. Ortiz-Martínez, J. Greenman, M. Hanczyc, A.P. de los Ríos, I. A. Ieropoulos. Microalgae as substrate in low cost terracotta-based microbial fuel cells: novel application of the catholyte produced. *Bioresour. Technol.* 209. **2016**.380–385.
- [60] S. Haj Kacem, S. Galai, A. Pérez de los Ríos, F. J. Hernández Fernández, I. Smaali. New efficient laccase immobilization strategy using ionic liquids for biocatalysis and microbial fuel cells applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93. **2018**. 174-183.
- [61] F. Lachquer, N. Touach, A. Benzaouak, A. Oulmekki, E. M. Lotfi, M. El Mahi, F.J. Hernández-Fernández, J. Toyir. New Application of Polyoxometalate Salts as Cathode Materials in Single Chamber MFC Using Wastewater for Bioenergy Production. *Processes.* 11. 2023. 836



[62] M. J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, Z. Baicha, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández. **2016**. Scaled-up continuous up-flow microbial fuel cell based on novel embedded ionic liquid-type membrane-cathode assembly. *Energy* 101. **2016**. 113-120.

[63] V. M., Ortiz-Martínez, I., Gajda, M. J., Salar-García, J., Greenman, M., Hanczyc, F. J., Hernández- Fernández, I. A. Ieropoulos, **2016**. Study of the effect of ionic liquids modified cathodes and ceramic separators on MFC performance. *J. Chem. Eng.* 291, 317-324.

[64]PATENTE ESPAÑOLA: Membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos. Inventores: A. Pérez de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, L.J. Lozano Blanco, C. Godínez Seoane, S. Sánchez Segado, F. Tomás Alonso. Nº de Patente: P201330453.

[65] F. Mateo-Ramírez, H. Addi, F. J. Hernández-Fernández, C. Godínez, A. Perez de los Rios, E. M. Lotfi, M. E. Mahi, L. J. Lozano-Blanco. Air breathing cathode-microbial fuel cell with separator based on ionic liquid applied to slaughterhouse wastewater treatment and bio-energy production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92. **2017**. 642-648.

[66] H. Addi, F. Mateo-Ramírez, V.M. Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, C. Godínez, E. M. Lotfi, M.E. Mahi, L.J. Lozano Blanco. Treatment of mineral oil refinery wastewater in microbial fuel cells using ionic liquid based separators. *J. Appl. Sci.* 8. **2018**. 438.

[67] Ammonium-Based Polymer Ionic Liquid Membrane for Wastewater Treatment and Bioenergy Production. H. Addi, F. Mateo-Ramírez, M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, C. Godinez, E.M. Lotfi, M.E. Mahi, L.J Lozano-Blanco. *Chem. Eng. Technol.* 41. **2018**. 379-384.

[68] L. Xiao, Z. He, Applications and perspectives of phototrophic microorganisms for electricity generation from organic compounds in microbial fuel cells, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 37. **2014**. 550–559.

[69] I. Gajda, J. Greenman, C.Melhuish, I. Ieropoulos, Photosynthetic cathodes for Microbial Fuel Cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 38. **2013**. 11559–11564.



[70] E.E. Powell, R.W. Evitts, G.A. Hill, J.C. Bolster, A microbial fuel cell with a photosynthetic microalgae cathodic half-cell coupled to a yeast anodic half-cell, *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Effects* 33. **2011**. 440–448.

[71] R. Kakarla, B. Min, Photoautotrophic microalgae *Scenedesmus obliquus* attached on a cathode as oxygen producers for microbial fuel cell (MFC) operation, *Int. J. Hydrog. Energy* 39. **2014**. 10275–10283.

[72] F.J. Hernández-Fernández et al., "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". *Journal of Membrane Science* 293. **2007**. 73-80.

[73] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilib.* 261. **2007**. 449–454.

[74] F. Tomás-Alonso, A.M. Rubio, A. Giménez, A.P. de los Ríos, M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, Influence of ionic liquid composition on the stability of polyvinyl chloride-based ionic liquid inclusion membranes in aqueous solution. *AIChE J.* 63. 2017. 770–780.

[75] Marszałek M., Kowalski Z., Makara A. 2014. Physicochemical and microbiological characteristics of pig slurry. *Technical Trans Chemical*, 111, 81-91.

[76] Rittmann B.E., McCarty P.L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw-Hill Education.

[77] Ward M.H., Jones R.R., Brender J.D., de Kok T.M., Weyer P.J., Nolan B.T. 2018. Drinking water nitrate and human health: an updated review. *International Journal Environmental Research and Public Health*, 15, 1-31.



[78] Drewnowski J., Fernandez-Morales F.J. 2016. Heterotrophic anodic denitrification in microbial fuel cells. *Sustainable Times*, 8, 1–10.

[79] Zhang Y., Xu Q., Huang G., Zhang L., Liu Y. 2020. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrogen removal and electricity generation in self pH-buffer microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 34099–34109.

