

Análisis y estudio de la viabilidad del uso de polipirrol sobreoxidado en membranas de intercambio catiónico

Luz María Torres Rodríguez^{1*}, Antonio Montes Rojas¹, Oscar Israel Vega López¹

Resumen

En este escrito se describen brevemente las razones por las que la estructura química del polipirrol sobreoxidado (PPy-Sox) le confiere selectividad a los cationes y cómo esta propiedad podría ser aplicada a la elaboración de una membrana de intercambio catiónico (MIC). También se señala la importancia y características de las MIC, así como las posibles ventajas de las MIC a base de PPy-Sox en relación con las MIC comerciales. Finalmente, se aportan evidencias experimentales que confirman que el PPy-Sox puede ser usado como una MIC.

Abstract

In this work is briefly described the reasons why chemical structure of the super-oxidized polypyrrole (O-PPy) provides permselectivity to cations and how this property could be applied to elaborate a cation exchange membrane (CEM). It is also pointed out the importance and characteristic of MIC, as well as the possible advantages of CEM based on O-PPy in relation to commercial CEM. Finally, experimental evidences that confirm that O-PPy can be used as CEM are exhibited.

Palabras clave: membranas de intercambio catiónico, electrodiálisis, polipirrol sobreoxidado.

Keywords: cation exchange membranes, electro dialysis, overoxidized polypyrrole.

Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico (MII) o selectivas son materiales poliméricos cuya principal característica es la de permitir el paso, a través de ellas, únicamente a especies con cierto tamaño y carga (contraiones). Esta propiedad se denomina selectividad y es el fundamento de diversas aplicaciones de estos materiales que abarcan dominios tan diversos como la separación de una especie de interés (electrodiálisis o deionización capacitiva) o la generación de energía (gradientes de salinidad o celdas de combustible). La selectividad de una MII está influenciada por diferentes efectos entre los cuales se encuentra la naturaleza química de los grupos ionizables fijos que posee en su seno y que, al ponerlos en contacto con una solución, por ejemplo, acuosa, dan lugar a cargas fijas. Estas cargas, según su signo, pueden rechazar (coiones) o absorber (contraiones) especies iónicas presentes en la solución con la que están en contacto (Figura 1). En otras palabras, las repulsiones o atracciones electrostáticas entre estos grupos y los iones que intentan atravesarla son en parte las responsables de la selectividad de una membrana selectiva.

Así, se ha encontrado que mientras más alta sea la cantidad de cargas en la membrana, más alta será la selectividad que presente, en virtud de que las interacciones electrostáticas son más intensas con las especies presentes en solución. Según el signo de la carga de los grupos fijos y su proporción en la membrana se pueden tener membranas selectivas a los aniones o a los cationes [1]. Además de las cargas fijas, las MII deben presentar baja resistencia eléctrica, buena estabilidad mecánica, alta estabilidad química y bajo costo [2, 3].

Electrodiálisis

El proceso de electrodiálisis se esquematiza en la Figura 2, en donde dos soluciones están separadas por una MII, durante el proceso se aplica un campo eléctrico que actúa como la fuerza impulsora que permite el paso de las especies de un compartimento a otro a través de la MII. El campo eléctrico se aplica por medio de dos electrodos colocados en cada una de las soluciones separadas por una MII. Las especies a separar son iones cargados, y en consecuencia, los iones positivos migran hacia el cátodo, en tanto que los negativos lo harán hacia el ánodo. Sin embargo, dado que la MII posee cargas fijas, sólo podrán atravesarla las cargas de signo contrario a las cargas inmovilizadas en la MII; las del mismo signo no podrán atravesarla debido a la repulsión electrostática [4]. Las MII cargadas positivamente permiten el paso de los aniones (Figura 2a) y se denominan membranas de intercambio aniónico (MIA), en tanto que las MII con cargas negativas repelen a los aniones y son atravesadas por los cationes (Figura 2b) y se conocen como

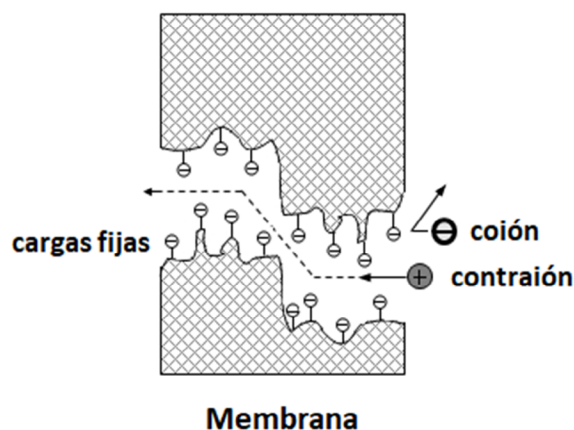


Figura 1. Representación esquemática del efecto de las interacciones electrostáticas, en un microcanal de una membrana, sobre la selectividad [Elaboración propia].

^{1*}Universidad Autónoma de San Luis Potosí

*luzmaria@uaslp.mx

membranas de intercambio catiónico (MIC). En las MIA existen prioritariamente los grupos $-NR_3^+$ y en las MIC se encuentran los grupos $-SO_3^-$ [1]. De esta forma, en electrodiálisis se separan iones a partir de una mezcla de acuerdo al signo de sus cargas. Este método de separación es de gran importancia debido a su amplia gama de aplicaciones como: desalinación de aguas salobres y agua de mar, tratamiento de aguas residuales, obtención de agua ultrapura, recuperación y/o separación de ácido láctico y el tratamiento de bebidas en la industria alimenticia [4].

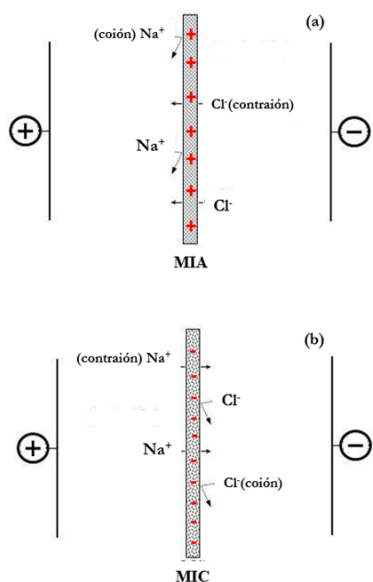


Figura 2. Representación esquemática del proceso de electrodiálisis en una celda de dos compartimentos empleando una MIA (a) y una MIC (b) [Elaboración propia].

Polipirrol sobreoxidado

El polipirrol sobreoxidado (PPy-Sox) se sintetiza oxidando irreversiblemente al polipirrol (PPy), el cual pertenece al grupo de los polímeros conductores electrónicos (PCE). Éstos se caracterizan porque su cadena polimérica presenta alternancia de simples y dobles enlaces [5]. Esta configuración permite la conductividad eléctrica debido a que cuando el PCE se oxida, el electrón se deslocaliza a lo largo de la cadena polimérica (Figura 3). También el PCE adquiere carga positiva durante su oxidación y, para neutralizarla, los aniones del medio se incorporan a la cadena polimérica.

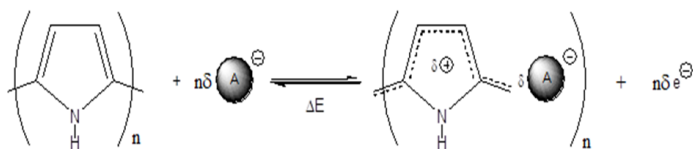


Figura 3. Reacción de oxidación electroquímica del PPy. δ corresponde al grado de dopado (fracción de unidades monoméricas deslocalizadas), ΔE es la diferencia de potencial aplicada al electrodo, y A- es el anión del medio [6].

La estructura química del PPy-Sox (Figura 4) presenta diferencias importantes con respecto a la del PPy, por lo que sus propiedades son distintas. Por ejemplo, el PPy-Sox es selectivo a los cationes, es decir, puede ser atravesado por cationes, pero no por aniones. Esta propiedad se ha atribuido a los grupos funcionales presentes en el PPy-Sox, como carbonilos [7-9], oxhidrilos [8-9] y carboxilos [9]. Los grupos carboxilo y oxhidrilo se ionizan en solución acuosa, lo que da lugar a la formación de cargas fijas negativas en la estructura del PPy-Sox. Por otra parte, en diferentes trabajos se ha propuesto que la alta densidad electrónica de los grupos carbonilo genera repulsión electrostática hacia las cargas negativas, impidiendo su paso [10]. Adicionalmente, se ha encontrado que el PPy-Sox retiene en su estructura a los aniones incorporados durante su oxidación [11]. Dado que, por ejemplo, en el caso de la polianilina sobreoxidada, las cargas fijas corresponden principalmente a los aniones incorporados durante la sobreoxidación [12], es posible que en el caso del PPy-Sox los aniones inmovilizados actúen también como cargas fijas. Los grupos funcionales del PPy-Sox interrumpen la alternancia de simples y dobles enlaces, por lo que el PPy-Sox (a diferencia del PPy) no es un polímero conductor electrónico. Sin embargo, la presencia de grupos ionizables en el PPy-Sox le confieren conductividad iónica [10].

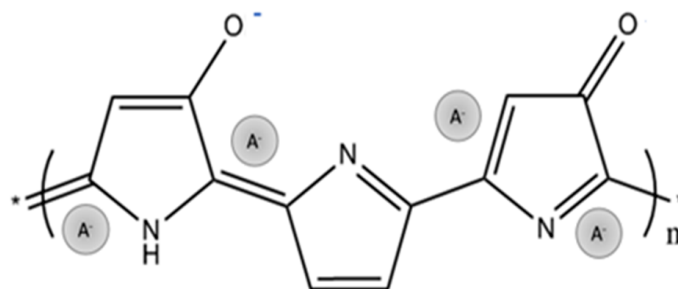


Figura 4. Representación de la estructura química del PPy-Sox, de acuerdo a los reportes de la literatura [13].

La selectividad hacia los cationes del PPy-Sox ha sido aplicada en la elaboración de sensores selectivos de dopamina [14] y en la extracción de especies a partir de soluciones [15]. Hasta donde conocemos este material no ha sido aplicado en la elaboración de MIC, a pesar de presentar características particulares de -cargas fijas negativas- y generales de una MIC como conductividad iónica, estabilidad química, baja resistencia eléctrica, y ser de bajo costo. Adicionalmente, el uso de PPy-Sox como MIC tiene potenciales ventajas sobre las MIC comerciales; por ejemplo, algunos estudios han mostrado que la selectividad del PPy-Sox se puede modular variando las condiciones de síntesis y que tiene propiedades antiensuciamiento [16].

Evaluación del polipirrol sobreoxidado como MIC

El uso de PPy-Sox como una MIC, ha sido evaluado por nuestro grupo de trabajo. El estudio se dividió en dos partes: (1) la síntesis y caracterización del PPy-Sox y (2) el estudio de las propiedades selectivas.

La MIC a base de PPy-Sox estuvo formada por dos componentes: un soporte que fue de papel encerado, y el depósito de PPy-Sox. Éste fue elaborado sintetizando primero electroquímicamente el

PPy, para posteriormente someterlo a una sobreoxidación por imposición de un potencial constante. El material así obtenido fue analizado por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier. Los espectros presentaron las bandas características de grupos carbonilo, oxhidrilo y perclorato (aniones presentes durante la oxidación), siendo esto congruente con lo reportado para PPy-Sox. También se midió el ángulo de contacto, resultando que el PPy-Sox tiene un valor más pequeño que el del PPy, lo cual indica que el PPy-Sox es más hidrofílico que el PPy. La diferencia es debida a los grupos hidrofílicos del PPy-Sox. El análisis de microscopía electrónica de barrido mostró que la morfología del PPy-Sox es distinta de la del PPy, probando que la sobreoxidación afecta la morfología. Finalmente, se determinó la resistividad del PPy-Sox y del PPy con el método de cuatro puntos. El PPy-Sox tuvo mayor resistividad que el PPy, debido a que el PPy-Sox (a diferencia del PPy) no es un conductor eléctrico. Estos resultados muestran que el material obtenido corresponde efectivamente al PPy-Sox.

En la última parte del estudio se evaluó si el PPy-Sox presenta el comportamiento de una MIC, para lo cual se realizaron pruebas cronopotenciométricas. Las curvas obtenidas mostraron el comportamiento típico de una MIC. Del análisis de éstas se dedujo que el PPy-Sox es un material cuya distribución de cargas y/o morfología es heterogénea.

En conclusión, en este trabajo se muestra que el PPy-Sox presenta características de una MIC. Las evidencias experimentales prueban que es posible realizar una separación selectiva de cationes por electrodiálisis usando PPy-Sox como MIC.

Referencias

1. Xu, T. J. *Membr. Sci.* **2005**, *63*, 1-29.
2. Stathmann, H.; Grabowski, A.; Eigenberg, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 10364-10379.
3. Mizutani, Y. J. *Membr. Sci.* **1990**, *49*, 121-144.
4. Nagarale, R. K.; Gohil, G. S.; Shai, V. K. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *119*, 97-130.
5. MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581-2590.
6. Adaptada de: Bidan, G., 1995. Sensing effects in electroconducting conjugated polymers. In: G. Harsányi, ed., *Polymer Films in sensor applications*, 1st ed. Budapest: Technomic, pp.206-260.
7. Li, Y.; Qian, R. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1727-1731.
8. Rodríguez, I.; Scharifker, B. R.; Monstany, J. J. *Electroanal. Chem.* **2000**, *49*, 117-125.
9. Palmisano, P.; Maltesta, C.; Centonze, D.; Zamboni, P. G. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2207-2211.
10. Hsueh, C.; Brajter-Toth, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2458-2464.
11. Jaramillo, A.; Spurlock, L. D.; Young, V.; Brajter-Toth, A. B. *The Analyst* **1999**, *124*, 1215-1221.
12. Mondal, S.; Sangaranarayanan, M. V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30705-30720.
13. Adaptada de: Özkorucuklu S. P.; Şahin, Y.; Alsancak, G. *Sensors* **2008**, *8*, 8463-8478
14. Zhuang, Z.; Li, J.; Xu, R.; Xiao, D. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 2149-2161.
15. Şahin, Y.; Ercan, B.; Şhain, M. *Talanta* **2008**, *75*, 369-375.
16. Gao, Z.; Zi, M.; Chen, B. J. *Electroanal. Chem.* **1994**, *373*, 141-148.