

SÍNTESIS DE MEMBRANA DE LÍQUIDOS IÓNICOS POLIMERIZADOS (PILM) CON EL INDICADOR AMARILLO BRILLANTE PARA DETECCIÓN DE pH

Andrea G. Yipmantín Ojeda^{a*}, Enrique Plaza Villanueva^b, Víctor R. García Villegas^c, Holger J. Maldonado García^{a,c}.

RESUMEN

Se ha desarrollado una membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM) a partir de la copolimerización del bromuro de 3-butil-1-vinilimidazolio y acrilonitrilo, posteriormente cargada con el indicador amarillo brillante (AB) mediante un proceso de intercambio iónico (PILM-AB). El objetivo de este proceso fue la utilización de la membrana en la medición de pH en soluciones acuosas en el rango 6,5 a 8,0; cercano a condiciones neutras. Las membranas crudas PILM y cargadas con el indicador PILM-AB fueron caracterizadas mediante FT-IR y la respuesta de las membranas cargadas PILM-AB respecto al cambio de pH fue medida utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis.

Palabras clave: Membrana, pH, indicador, líquidos iónicos polimerizados, PILM.

SYNTHESIS OF A POLYMERIZED IONIC LIQUID MEMBRANE (PILM) WITH BRILLIANT YELLOW FOR ITS USE AS A pH INDICATOR

ABSTRACT

A polymerized ionic liquid membrane (PILM) has been synthesized by copolymerization of 3-butyl-1-vinylimidazolium bromide with acrylonitrile and then loaded with brilliant yellow dye (AB) describing an anion exchange process. The main objective of this synthesis is the measurement of pH in aqueous solutions between pH 6,5 and 8,0; close to neutral conditions. Both PILM and PILM-AB membranes were characterized by FT-IR spectroscopy and their pH-response was measured by UV-Vis spectrophotometry.

Key words: Membrane, pH, dyes, polymerized ionic liquids, PILM.

INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, se ha investigado en profundidad las características, propiedades y aplicaciones de los líquidos iónicos (ionic liquid - IL). Estos se definen como sales con punto de fusión menor a 100°C, alta conductividad iónica, estabilidad térmica, no volátil, no

^a Facultad de Ciencias y Filosofía "Alberto Cazorla Talleri", Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima 31. andm2k@gmail.com

^b Molident Odontología Integral S.A.C., Lima 12.

^c Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1.

inflamable y con alta polarizabilidad.¹ Las propiedades de los líquidos iónicos dependen de su composición, presentando comúnmente cationes como imidazolio, piridinio, alquilamonio, alquilfosfonio, pirrolidinio y guanidinio. Los aniones correspondientes incluyen haluros, poliatómicos inorgánicos, aniones de ácidos minerales y aniones orgánicos, los cuales pueden ser modificados mediante procesos de intercambio iónico y purificación, de acuerdo a las necesidades específicas de diseño.² Las principales aplicaciones de los líquidos iónicos se presentan en las áreas de electroquímica,³ catálisis,⁴ biotecnología⁵ e industria farmacéutica,⁶ así como en el tratamiento de aguas debido a su baja toxicidad.⁷

En la década de 1970, se inició la investigación acerca de la polimerización de monómeros catiónicos de vinilo² y no fue sino hasta 1998, cuando Ohno⁸ reportó la modificación de líquidos iónicos mediante su polimerización para formar películas de conductividad alta (polymerized ionic liquids - PILs), que la publicación de investigaciones acerca de estos compuestos, estrategias de síntesis y aplicaciones se ha desarrollado significativamente.^{9,10,11}

Las principales estrategias de síntesis de los PILs son la modificación química de polímeros existentes y la polimerización directa de monómeros de IL.² EL primer enfoque tiene como ventaja la posibilidad de controlar las características del polímero antes de la modificación para generar los PILs, mientras que la polimerización directa permite utilizar directamente líquidos iónicos con unidades polimerizables para obtener diferentes productos como homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de PILs.

La estrategia de polimerización directa ha sido utilizada para obtener homopolímeros de sales de vinilimidazolio¹² y aplicada en la síntesis de membranas de líquidos iónicos polimerizados (PILM) conteniendo indicadores de pH como rojo de cresol, anaranjado de metilo y azul de bromotimol, para su utilización en el rango de pH de 1 a 14, en incrementos unitarios de pH.¹³

El objetivo del presente artículo fue optimizar los parámetros relativos a la síntesis de las membranas PILM mediante copolimerización directa de una sal de vinilimidazolio y acrilonitrilo, cargadas con el indicador amarillo brillante, para su evaluación como un indicador soportado reversible en soluciones acuosas en el rango directo de pH de 6,5 a 8,0 e inverso de pH 8,0 a 6,5; cercano a condiciones neutrales, similares al pH fisiológico.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de la membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM)

Se preparó el bromuro de 3-butil-1-vinilimidazolio mezclando cantidades equivalentes de 1-vinilimidazol y 1-bromobutano (Sigma Aldrich) en un baño de hielo por 1 hora; luego a temperatura ambiente por 24 horas.¹² El producto de esta reacción fue mezclado con acrilonitrilo (1:1), 1-4% (m/m) de divinilbenceno (Sigma Aldrich) y 0,5% de isobutil éter de benzoína (TCI), colocado en un molde de vidrio con cintas espaciadoras de 75 μm y luego irradiado con luz UV (254 nm) por 10 minutos.¹³

Proceso de intercambio iónico

La membrana resultante se colocó en una solución etanólica de Amarillo Brillante (AB) (Sigma Aldrich) saturada con N_2 por 5 minutos y luego se lavó con etanol para remover el exceso de indicador de la superficie de la membrana (PILM-AB).

Caracterización de PILM y PILM-AB

Las membranas PILM y PILM-AB fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de Infrarrojo FT-IR, empleando discos de KBr.

Pruebas de respuesta al pH en soluciones acuosas

Se preparó una serie de soluciones amortiguadoras de pH 6,5; 6,7; 7,5 y 8,0 disolviendo cantidades adecuadas de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ y $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) para una concentración final de 50 mM en agua desionizada Titripac (Merck). Las soluciones amortiguadoras fueron ajustadas con NaOH o HCl utilizando un potenciómetro Thermo Orion 525A+ con un electrodo ROSS Ultra Orion. La respuesta de las membranas PILM y PILM-AB al cambio de pH fue medida utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis UV-mini 1240 Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN**Síntesis de la membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM)**

La membrana de líquidos iónicos polimerizados se preparó mediante la alquilación de 1-vinylimidazol utilizando 1-bromobutano como agente alquilante, obteniendo el líquido iónico bromuro de 3-butil-1-vinylimidazolio [C4vim][Br], el cual se procedió a polimerizar con acrilonitrilo y divinilbenceno, utilizando isobutil éter de benzoína (IEB) como fotoiniciador. El tiempo adecuado para completar la copolimerización es de 10 minutos (figura 1).

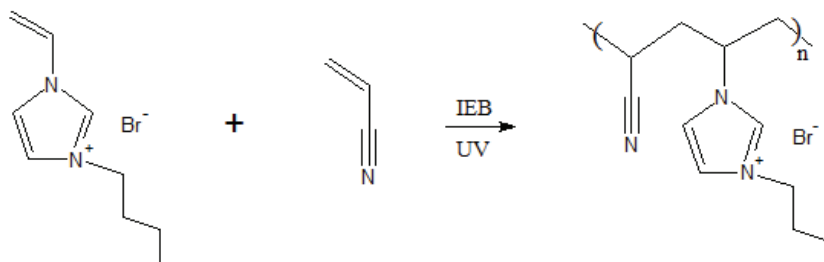


Figura 1. Reacción de copolimerización de bromuro de 3-butil-1-vinylimidazolio y acrilonitrilo.

La Figura 2 ilustra las características de las membranas a diferentes concentraciones de divinilbenceno como agente reticulante, siendo la cantidad óptima 4% (m/m). Aunque la cantidad relativa de grupos imidazolio es menor al incrementar la concentración de divinilbenceno, el efecto se ve compensado al obtener membranas traslúcidas y con poco hinchamiento.

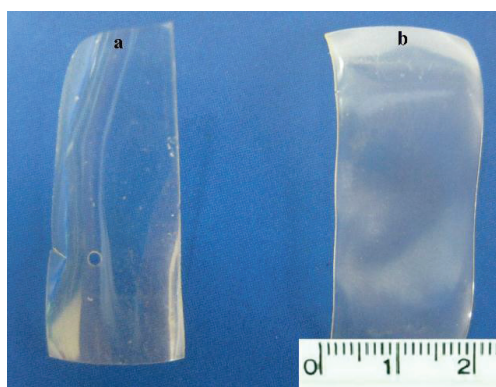


Figura 2. Membranas fotocuradas. (a) Membrana PILM cruda conteniendo 4% de divinilbenceno y (b) Membrana PILM cruda conteniendo 1% de divinilbenceno.

Proceso de intercambio iónico

Las membranas PILM crudas fueron sumergidas en una solución etanólica de amarillo brillante para llevar a cabo el proceso de intercambio iónico. El amarillo brillante posee grupos aniónicos de sulfonato afines al catión imidazolio, los cuales se intercambian por los iones bromuro del IL inicial (figura 3). Las membranas fueron colocadas en agua desionizada y etanol por 6 horas, sin evidenciar lixiviación del indicador.

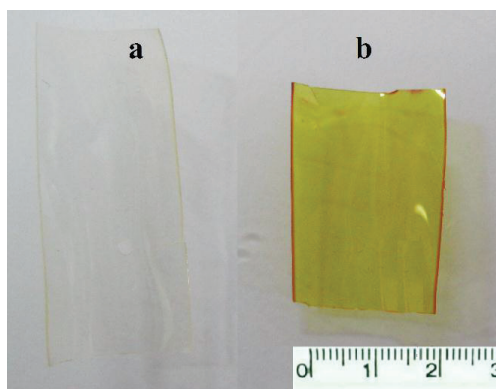


Figura 3. Resultado del proceso de intercambio iónico. (a) Membrana PILM cruda y (b) Membrana cargada con el indicador amarillo brillante PILM-AB.

Caracterización de PILM y PILM-AB

Las membranas PILM y PILM-AB fueron caracterizadas mediante FT-IR. Las bandas de absorción de los espectros (figura 4) han sido asignadas en la tabla 1.

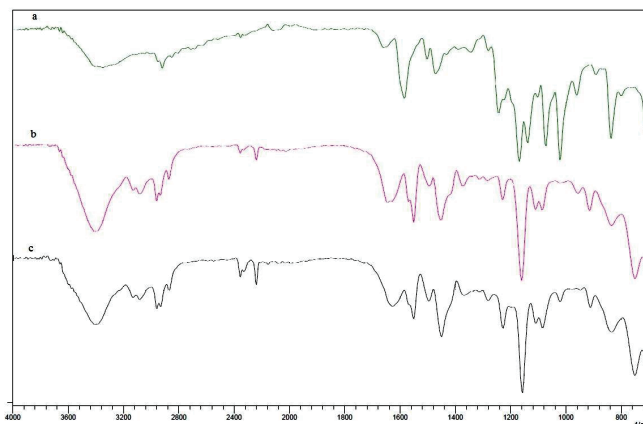


Figura 4. Espectros de Infrarrojo. (a) Indicador Amarillo Brillante, (b) Membrana PILM cruda y (c) Membrana cargada PILM-AB.

Tabla 1. Bandas de Espectroscopía Infrarroja del Indicador Amarillo Brillante, Membrana PILM cruda y Membrana cargada con el indicador PILM-AB (cm⁻¹).

Indicador Amarillo Brillante (AB)	PILM	PILM-AB	Ref.
709 (s) δ OH Fuera del plano			[14]
	752 (s) ρ Catión imidazol	752 (s) ρ Catión imidazol	[16]
1022 (s) ν SO ₃ Simétrico		1022 (w) ν SO ₃ Simétrico	[14]
1138 (s) ν S=O			[14]
1168 (s) ν Anillo asimétrico	1161 (s) ν Anillo asimétrico	1157 (s) ν Anillo asimétrico	[15]
1242 (m) ν C-N Simétrico	1230 (m) ν C-N Simétrico	1226 (m) ν C-N Simétrico	[15]
1284 (w) ρ C-H Balanceo	1284 (w) ρ C-H Balanceo	1280 (w) ρ C-H Balanceo	[15]
	1450 (m) ρ CH ₂ Tijereteo	1450 (m) ρ CH ₂ Tijereteo	[14]
1500 (w) ν C-H	1496 (m) ν C-H	1496 (m) ν C-H	[16]
	1550 (m) ν C=N	1550 (m) ν C=N	[15]
1658 (w) ν C=C	1647 (m) ν C=C	1627 (m) ν C=C	[14]
	2241 (w) ν C \equiv N	2241 (w) ν C \equiv N	[13]
	2873 (w) ν CH ₂ Asimétrico	2873 (w) ν CH ₂ Asimétrico	[15]
2920 (w) ν CH ₂ Asimétrico			[15]
	2935 (m) ν C-H	2931 (m) ν C-H	[15]
	2962 (m) ν C-H	2962 (m) ν C-H	[15]
	3082 (w) ν C-H	3086 (w) ν C-H	[15]
	3132 (w) ν C-H	3132 (w) ν C-H	[15]
3352 (m) ν -OH en fenoles			[14]
	3390 (m) ν C-H Anillo vinilimidazol	3406 (m) ν C-H Anillo vinilimidazol	[17]

ν : Estiramiento, ρ : Flexión, δ : Deformación, s: Fuerte, m: Medio, w: Débil.

Los picos que describen al catión imidazolio a 752 cm^{-1} y al grupo ciano a 2241 cm^{-1} se presentan tanto en la membrana cruda PILM y en la membrana cargada PILM-AB. La principal diferencia es la aparición de la señal a 1022 cm^{-1} perteneciente al estiramiento simétrico del grupo $-\text{SO}_3$ en el espectro de la membrana cargada PILM-AB, evidenciando la presencia del indicador en la estructura. También se observa un desplazamiento de la señal correspondiente al estiramiento C-H del anillo imidazolio de 3390 a 3406 cm^{-1} , el cual se puede atribuir al efecto del intercambio de aniones bromuro por el indicador amarillo brillante.¹⁷

Pruebas de respuesta al pH en soluciones acuosas

Las membranas PILM-AB fueron colocadas en soluciones amortiguadoras de fosfato de 50 mM de pH $6,5$ y $7,5$ por 120 s , pasado este tiempo se realizó el barrido para la obtención de los espectros de absorción (figura 5), los cuales muestran un incremento en la absorptividad (efecto hipercrómico) directamente proporcional al incremento del pH, manteniendo la longitud de onda máxima de absorción en $416,0\text{ nm}$.

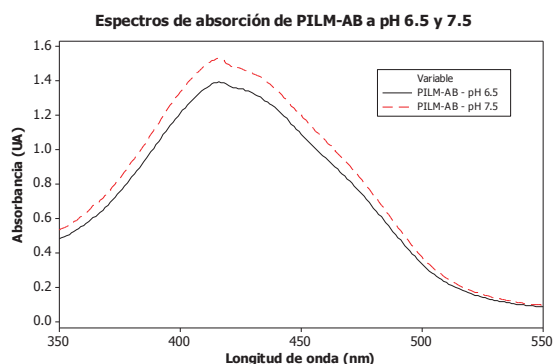


Figura 5. Espectro de absorción de las membranas PILM-AB a pH $6,5$ (—) y a pH $7,5$ (- -).

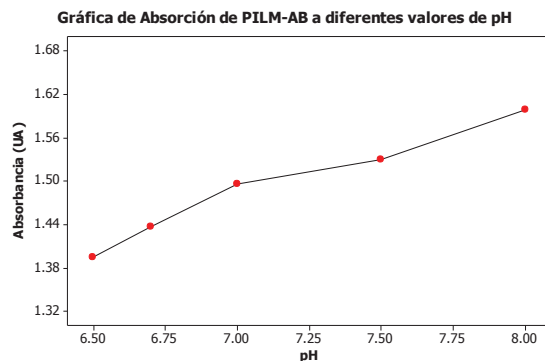


Figura 6. Respuesta de las membranas PILM-AB al incremento del pH ($\lambda = 416,0\text{ nm}$).

Adicionalmente, se llevó a cabo la medición de absorbancia respecto del incremento del pH de 6,5 a 8,0 a $\lambda = 416,0$ nm, como se muestra en la figura 6. Esta relación permite determinar, mediante el uso de un detector, el cambio de color del indicador cargado en las membranas PILM-AB como respuesta al incremento o disminución del pH en un rango cercano a la neutralidad.

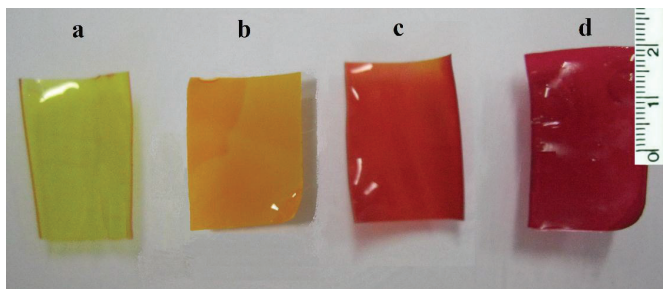


Figura 7. Respuesta de las membranas PILM-AB al incremento de pH. (a) pH 6,5; (b) pH 6,7; (c) pH 7,5 y (d) pH 8,0.

La respuesta de las membranas PILM-AB al cambio de pH también se pudo determinar de forma visual, como se muestra en la figura 7, obteniendo cambios de color análogos a los de la solución acuosa de amarillo brillante, así como un comportamiento similar en el caso de la reversibilidad, al ser colocadas en las soluciones amortiguadoras en la secuencia inversa, evidenciando que las membranas PILM-AB pueden ser utilizadas repetidas veces, manteniéndose estables y sin lixiviación del indicador.

CONCLUSIONES

La membrana de líquidos iónicos polimerizados cargada con el indicador amarillo brillante (PILM-AB) puede ser utilizada como medio de detección de cambios de pH en soluciones acuosas en el rango 6,5 a 8,0; en condiciones cercanas a la neutralidad y sin presentar lixiviación de indicador debido a la alta afinidad del catión imidazolio por los grupos sulfonatos del amarillo brillante. Se han observado cambios significativos en la absorbancia de las membranas en respuesta al cambio de pH a bajas concentraciones (50 mM), lo que es indicativo de una alta sensibilidad de las membranas a estas variaciones. De igual manera, la determinación de la respuesta a la variación del pH puede efectuarse de manera visual ya que los cambios en la coloración de la membrana cargada son análogos a los cambios del indicador en solución, de manera directa de pH 6,5 a 8,0 e inversa de pH 8,0 a 6,5.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento a Molident Odontología Integral S.A.C e Innóvate Perú (Convenio 147-FINCYT-FIDECOM-PIMEN 2014) por el apoyo brindado en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Takaya Sato, Takashi Morinaga & Takeo Ishizuka. Preparation, physicochemical properties and battery applications of a novel poly(ionic liquid). Ed. InTech, 2013. p. 673-695.
2. Jiayin Juan & Markus Antonietti. Poly(ionic liquids): Polymers expanding classical property profiles. *Polymer*, 2011; 52: 1469-1482.
3. Fan Liu, Yida Deng, Xiaopeng Han, Wenbin Hu & Cheng Zhong. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids, *J. Alloys Compd.*, 2016; 654: 163-170.
4. Ezzat Rafiee & Sara Eavani. A new organic-inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate for biodiesel production, *J. Mol. Liq.*, 2014; 199: 96-101.
5. Frank Wendler, Loredana-Nicoleta Todi & Frank Meister. Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose, *Thermochim. Acta*, 2012; 528: 76-84.
6. Anja Balk, Ulrike Holzgrabe & Lorenz Meinel. Pro et contra ionic liquid drugs – Challenges and opportunities for pharmaceutical translation. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2015; 94: 291-304.
7. Michael Freemantle. An Introduction to Ionic Liquids. Royal Society of Chemistry, 2010.
8. Hiroyuki Ohno. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2001; 46: 1407-1411.
9. Naomi Nishimura & Hiroyuki Ohno. 15th anniversary of polymerized ionic liquids. *Polymer*, 2014; 55: 3289-3297.
10. Yuya Egawa, Ryosuke Hayashida & Jun-ichi Anzai. Multilayered assemblies composed of brilliant yellow and poly(allylamine) for and optical pH sensor. *Anal. Sci.*, 2006; 22: 1117-1119.
11. Cserjési Petra & Bélafi-Bakó Katalin. Application of ionic liquids in membrane separation processes, *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. Prof. Alexander Kokorin. Ed. InTech, 2011. p. 561-587. Available from: <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-applications-and-perspectives/application-of-ionic-liquids-in-membrane-separation-processes>
12. J.C. Salamone, S.C. Israel, P. Taylor & B. Snider. Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts. *Polymer*, 1973; 14: 639-644.
13. Jiangna Guo, Lihua Qiu, Zhijun Deng & Feng Yan. Plastic reusable pH indicator strips: preparation via anion-exchange of poly(ionic liquids) with anionic dyes. *Polym. Chem.*, 2013; 4: 1309-1312.
14. Joseph B. Lambert. Introduction to Organic Spectroscopy, Nueva York, Macmillan, 1987.
15. Taqiyeddine Moumene, El Habib Belarbi, Boumediene Haddad, Didier Villemin, Ouissam Abbas, Brahim Khelifa & Serge Bresson. Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion. *J. Mol. Struct.*, 2015; 1083: 179-186.
16. Ji-Lin Wang, Lu-Lu Wang, Rui-Jiang Feng & Yang Zhang. Synthesis and characterization of novel anion Exchange membranes containing bi-imidazolium-based ionic liquid for alkaline fuel cells. *Solid State Ionics*, 2015; 278: 144-151.

17. Xiaofeng Wang, Ligang Xing, Yang Shu, Xuwei Chen & Jianhua Wang. Novel polymeric ionic liquid microspheres with high exchange capacity for fast extraction of plasmid DNA. *Anal. Chim. Acta*, 2014; 837: 64-69.