

## OBTENCIÓN DE RESINAS ANFOLÍTICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

J. Cardoso\*, J. Ortíz

*Departamento de Física, CBI, UAM-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México-  
jcam@xanum.uam.mx.*

**Abstract-** Una resina de intercambio iónico consiste en un material polimérico funcionarizado con grupos iónicos. La presencia de éstos le confiere una propiedad única: la permselectividad (tendencia de los grupos iónicos a excluir a los co-iones por repulsión electrostática). Esta propiedad es función de la concentración de los grupos iónicos presente en el polímero (capacidad de intercambio iónico) y del grado de entrecruzamiento. Este trabajo tiene como objetivo sintetizar polímeros N-óxidos derivados de la 4-vinilpiridina (P4VP-NO) y el N,N-dimetiaminoetilmetacrilato (PMNO) a diferentes grados de entrecruzamiento (3-7%) y determinar su capacidad de intercambio iónico. Se prepararon 6 materiales entrecruzados por polimerización radicalica a 70°C y 24 h, y posterior oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AcOH. Los materiales resultantes se purificaron y caracterizaron por FT-IR, AE, TGA y DSC. Se determinó su capacidad de intercambio iónico en lote con soluciones con 4 ppm de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, utilizando métodos espectroscópicos. Los resultados muestran que los polímeros N-óxidos son altamente hidrofílicos (hasta 17% en peso de agua). El análisis elemental muestra un 100% de oxidación de las aminas. La Tg del P4VP 154 °C y del PMNO de 41 °C. La capacidad de intercambio con el Cr(IV) fue de al menos del 30% en 15 minutos.

### Introducción

La modificación química de materiales poliméricos permite obtener una gran variedad de productos con amplias aplicaciones. Es el caso de los compuestos aminados conteniendo un nitrógeno terciario o un nitrógeno tipo aromático (por ej. un derivado de la piridina) pueden generar materiales catiónicos o zwitteriónicos. Monroy y Galin [1] han reportaron las propiedades en solución de polímeros N-óxidos, los cuales muestran un fuerte carácter zwitteriónico con un momento dipolar elevado ( $\mu > 4$  D) y alto poder quelatante hacia una gran variedad de cationes.

El cromo (VI) es sumamente cancerígeno y oxidante, por lo que debe ser eliminado de efluentes líquidos que se vierten a redes del drenaje o de residuos sólidos que deben ser transportados. En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, pH y dureza del agua y según las especies de organismos que los pueblan. La química en soluciones acuosas de Cr (VI) es muy importante: en soluciones alcalinas se encuentra como ión cromato,  $(\text{CrO}_4)^{2-}$ , tetraédrico, de color amarillo y si se disminuye el pH las soluciones toman color anaranjado y dan por deshidratación el dicromato,  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ . Los métodos para la remoción de cromo VI pueden ser divididos en dos categorías: los que se basan en la adición de algún material al agua para causar la precipitación o coprecipitación durante la coagulación y aquéllos basados en los procesos de intercambio iónico o adsorción.

Las propiedades de transporte de las membranas como intercambiadores de iones, empleadas por ejemplo en electrodiálisis, requieren ser altamente selectivas, por lo que la concentración o porcentaje de especies iónicas presentes en la membrana deberán estar distribuidas homogéneamente, de tal manera que la conducción del electrolito sea eficiente. El grado de entrecruzamiento y la densidad de carga afectan a las propiedades de la membrana. Un alto entrecruzamiento en la membrana mejora la selectividad y la estabilidad mecánica de la membrana pero reduce el hinchamiento de la misma e incrementa la resistencia eléctrica. Una alta densidad de carga reduce la resistencia e incrementa la selectividad [2].

Considerando lo anterior, el objetivo del presente trabajo es la producción de polímeros anfolíticos N-óxidos entrecruzados, para su aplicación como resinas y membranas de intercambio iónico y evaluación de su capacidad de adsorción de la misma con el Cr VI.

## **Sección Experimental**

### **Síntesis de los materiales**

Los monómeros empleados fueron: la 4-vinilpiridina (4VP) y el N,N-dimetilamino-etilmetacrilato (DMMA) y los entrecruzantes el divinilbenceno para el primer monómero y etilenglicoldimetacrilato para el segundo (ver Fig 1). El DMMA (Aldrich, 98%) fue purificado por destilación a presión reducida (84°C y 15 mm Hg) sobre CaH<sub>2</sub> y 1,3 dinitrobenzono como inhibidor de radicales. El etilenglicoldimetacrilato fue destilado a presión reducida (87°C y 5 mm Hg) previo a su uso. Los polímeros fueron obtenidos mediante la polimerización vía radicales libres, utilizando AIBN como iniciador. Las condiciones de polimerización fueron las mismas para los 2 tipos de resinas consideradas en este trabajo. La reacción se realizó en atmósfera de nitrógeno durante 24 h a 70 °C, utilizando AIBN como iniciador. La purificación del poli(4-vinilpiridina) (P4VP) se hizo a través de lavados con una mezcla de metanol/benceno y para la purificación del poli(N,N-dimetilaminoetilmetacrilato) (PDMMA) fue a través de una mezcla de metanol/hexano; las resinas resultantes se secaron al vacío a 70 °C. Una vez obtenidos los materiales poliméricos se realizó la oxidación del nitrógeno de la P4VP y del PDMMA. La oxidación de los polímeros precursores se llevó a cabo con ácido acético glacial y peróxido de hidrógeno usando una relación de 1:1 de [amina] y [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] a 70 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno y después de 3 horas fue adicionado a la reacción un exceso de 0.3 equivalentes de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], teniendo una relación total de 1.3:1 de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] a [amina]. Se purificaron los materiales N-óxidos a través de una destilación azeotrópica con agua destilada hasta tener un pH de 6 para eliminar el ácido acético en exceso. Finalmente, se secaron los materiales en vacío a una temperatura de 60 °C.

### **Caracterización de los Polímeros**

Para el análisis de infrarrojo se utilizó el equipo Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System Model 1600. Los espectros se obtuvieron dispersando la muestra en KBr en el intervalo de 4000 a 370 cm<sup>-1</sup>. El Análisis Elemental permitió verificar la composición química de los materiales sintetizados utilizando un equipo Perkin Elmer 2400 CHNS/O Serie II. El comportamiento térmico fue determinado por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (TA Instrument modelo 2920 Modulated DSC) unidos a un microprocesador Thermal Analyzer 2100 y por Termogravimetría (Perkin Elmer Pyris 1 TGA) bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. La P4VP se programó en el intervalo de 25-200 °C. El PDMMA se programó de igual forma pero en el intervalo de -25 a 150 °C. La Termobalanza se programó en el intervalo de 25 a 500 °C para todos los materiales bajo estudio.

### **Determinación de la remoción de cromo (VI)**

La capacidad de remoción de las resinas anfolíticas, hacia los iones cromo VI se determinó a través de estudio UV-Vis, utilizando 1,5-difenilcarbazida como indicador, la banda de adsorción del cromo es de 540 nm, de acuerdo a la técnica descrita en [3]. Se prepararon estándares para la curva de calibración. Obteniéndose una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0.99, Se tomaron 6 lotes de 800 ml con una concentración inicial de 4 ppm de cromo VI, agitándola mecánicamente a 200 revoluciones por minuto. Se tomaron muestras cada 15 minutos e inmediatamente se analizaron por UV-Vis (Perkin Elmer) y se determinó la variación del pH y la conductividad de la solución.

## Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se muestran las estructuras de los monómeros y entrecruzantes empleados.

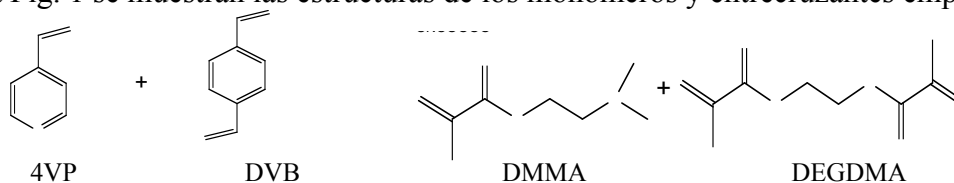


Fig. 1. Estructuras de los monómeros y entrecruzantes empleados en este trabajo.

En la Tabla 1 se muestran las relaciones estequiométricas de los componentes de las resinas sintetizadas y su caracterización por Análisis Elemental, su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), su temperatura inicial de descomposición térmica ( $T_d$ ) y el porcentaje de agua para los polímeros precursores y los polímeros oxidados. Los resultados del Análisis Elemental concuerdan con el grado de oxidación de los materiales sintetizados de acuerdo a su estequiometría. Los valores teóricos del contenido de agua para P4VP-O fueron obtenidos suponiendo la presencia de 2 moléculas de agua por cada unidad repetitiva y para el PMMA-O se supuso 1 molécula de agua por cada unidad repetitiva; esta suposición esta soportada y confirmada cuantitativamente por los datos de termogravimetría. Las  $T_g$ 's reportadas para la P4VP es 142 °C y para el PDMMA es 19°C, al estar presente un agente entrecruzante se modifica su valor: al aumentar el grado de entrecruzante el valor de la  $T_g$  se incrementa y hay una disminución en la  $T_d$  de los materiales oxidados. El alto grado de hidrofobicidad de los N-óxidos impidió determinar la  $T_g$  de las muestras confiablemente. En la Fig. 2 se presenta los espectros derivados de 4VP: monómero, polímero y el N-óxido. En el espectro del monómero se observan 4 bandas intensas entre la región de 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas son características de aminas aromáticas. La banda más intensa localizada en esta región corresponde al enlace C-N en 1597, los enlaces C-H del anillo aromático se localiza entre 3080-3010  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro del P4VP, indicado como precursor, se observa la señal de C-N en 1597  $\text{cm}^{-1}$  y desapareció la señal del grupo vinílico lo que indica la polimerización de nuestro monómero. Para el material N-óxido se observa una nueva banda en la región de 1661  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se asigna al grupo N-O y la banda entre la región 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$  se torna más ancha que en el P4VP interpretada como presencia de agua.

Tabla I. Condiciones de síntesis y caracterización fisicoquímica de las muestras estudiadas.

Polímeros Precursores										
Resina	$\frac{[X] \times 100}{[M]}$	%C $\pm 0.5^a$		%H $\pm 0.5^a$		%N $\pm 0.5^a$		$T_g \pm 1$ (°C)	% H <sub>2</sub> O $\pm 2$	$T_d \pm 1$ (°C) <sup>b</sup>
		Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.			
P4VP 2.5	2.5	80.3	80.7	6.7	6.9	12.9	11.9	155	4	300
P4VP 5	5	80.4	80.2	6.7	6.8	12.5	11.4	161	2	290
PDMMA 5	5	61.1	61.8	9.4	9.4	8.4	9.1	20	2	274
PDMMA 7	7	61.9	62.4	9.3	9.6	8.1	8.2	25	2	236
Polímeros Oxidados										
Resina	$\frac{[H_2O_2]}{[amina]}$	%C $\pm 0.5^a$		%H $\pm 0.5^a$		%N $\pm 0.5^a$		$T_g \pm 1$ (°C)	% $\pm 2$ H <sub>2</sub> O	$T_d \pm 1$ (°C) <sup>b</sup>
N-óxido		Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.			
P4VPO 2.5	1.3	60.9	59.6	6.5	6.1	9.8	8.3	--	15	244
P4VPO 5	1.3	60.0	59.4	6.6	6.4	9.3	8.4	--	14	244
PMMAO 5	1.3	46.2	45.3	9.0	9.3	6.3	6.9	--	16	223
PMMAO 7	1.3	46.3	45.6	8.9	8.9	6.2	6.2	--	17	176

a. Cada muestra fue analizada dos veces y corregida por su contenido de agua de acuerdo a TGA.; b  $T_d$  temperatura inicial de descomposición.  $[X]$  y  $[M]$  corresponde a la concentración del entrecruzante y el monómero, respectivamente, en mol/l.

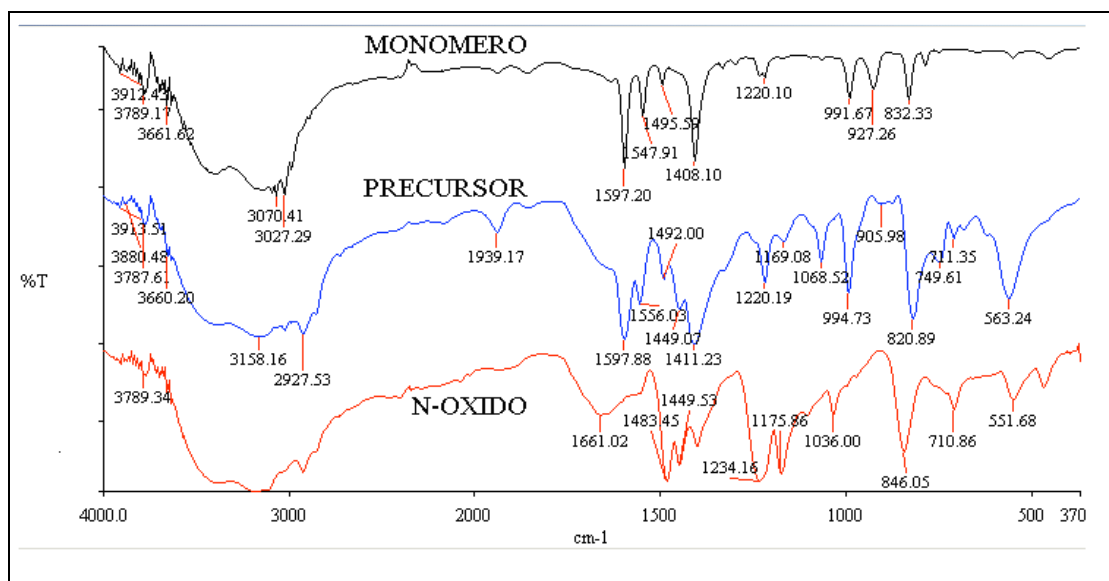


Fig. 2. Espectros de infrarrojo para los materiales derivados de la 4VP al 2.5 % de entrecruzamiento.

En la Figura 3 se muestra los espectros de los materiales derivados del DMMA. Se identifica la señal característica del carbonilo localizado en la región  $1738\text{ cm}^{-1}$ , las señales correspondientes al enlace  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  se localiza entre  $2962\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ , la señal  $\text{C-O}$   $1138\text{--}1126\text{ cm}^{-1}$ . El espectro del material N-óxido mantiene la señal del grupo carbonilo en  $1730\text{ cm}^{-1}$ , también se observa una señal nueva localizada en la región  $957\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde al enlace  $\text{N-O}$ . De la misma forma que en el material P4VPN-O se observa la presencia de agua.

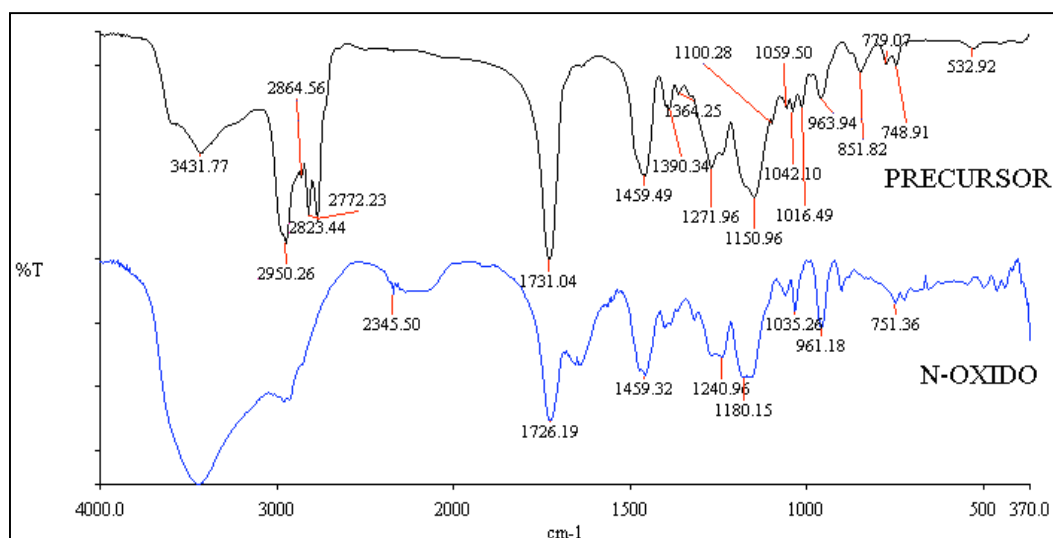


Figura 3. Espectros de los productos derivados del DMMA al 5% de entrecruzamiento.

En la Figura 4 se muestra la capacidad de absorción del cromo VI de P4VP-O como función del tiempo. El comportamiento es equivalente para el resto de las resinas sintetizadas no mostrado en la figura. Hay una rápida absorción del cromo en los primeros minutos de hasta el 30 % y posteriormente se llega a un equilibrio dinámico, debido a la presencia de iones hidrógeno. Si se considera que el grupo N-óxido es uno

de los mejores aceptores de protones [1], se explica este comportamiento. Para las resinas derivadas de PDMMA-O la capacidad de absorción es más baja obteniéndose un máximo del 10 %. No se tiene evidencias confiables con las técnicas empleadas de su grado de entrecruzamiento, factor importante para optimizar esta propiedad.

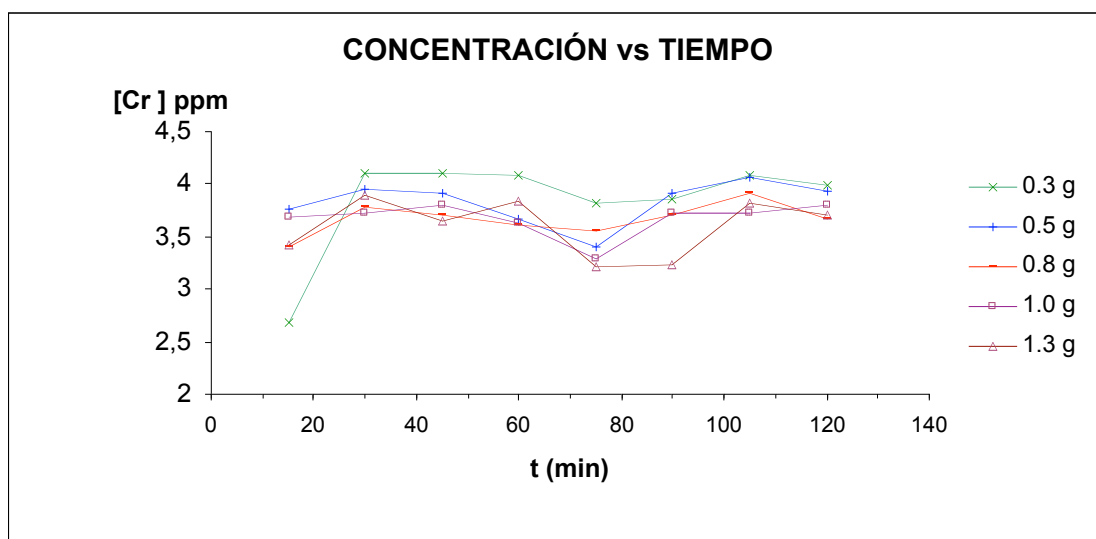


Fig. 4. Capacidad de absorción del cromo VI en la P4VP-O al 2.5% de entrecruzamiento como función del tiempo a diferentes dosis del material

## Conclusiones

Se sintetizaron resinas poliméricas derivados de la 4-vinilpiridina y el N,N-dimetilaminoetilmetacrilato con grados de entrecruzamiento hasta del 7%. La temperatura de descomposición disminuyó con el grado de entrecruzamiento y el proceso de oxidación. Las resinas N-óxido derivado de la piridina presentan una mayor estabilidad térmica, así como una mayor capacidad de remoción del Cr VI (30 %) comparado con los derivados del PDMMA-O.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al M. en C. Ulises Morales el apoyo técnico en la determinación del Análisis Elemental y en el análisis espectroscópico del cromo.

## Referencias

1. V.M. Monroy-Soto; J. C. Galin *Polymer*. 1984, 25, 254.
2. K. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster *Chem. Rev.* 2004 *in press*
3. M. S. Herrmann *J Chem Ed.* 1994, 71, 323