

Potencial eléctrico, una alternativa en la extracción de especies químicas ionizables

Eric Martínez-Hernández, Judith Amador-Hernández, Edith Colunga-Urbina, Iliana de la Garza-Rodríguez y Miguel Velázquez-Manzanares*
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Coahuila
Saltillo, Coah., México

* Autor de correspondencia: mvmiguel@hotmail.com

Abstract— In this review, it will show the advances in the use of electric fields as an alternative to preconcentrate ionizable molecules supported by electrochemical techniques. The electric field is generally used in the treatment of samples for the extraction of analytes or in the purification of samples, and in both cases brings about the acceleration of the mass transfer of the analytes or impurities through the acceptor phase. Thus, the techniques of extraction assisted by an electric field, is a topic of interest for different researchers, likewise, the use of electrochemistry to carry out the extractions of ionic analytes leads to obtain improvements in the efficiency, analysis times and costs.

Keyword: *Electric field, extraction, purification, electrochemistry, ionic analytes.*

Resumen— En esta revisión se mostrará los avances en el uso de campos eléctricos como una alternativa para preconcentrar moléculas ionizables apoyados de técnicas electroquímicas. El campo eléctrico generalmente es usado en el tratamiento de muestras para la extracción de analitos o en la purificación de muestras, y en ambos casos trae consigo la aceleración de la transferencia de masa de los analitos o impurezas a través de la fase aceptora. Por lo que las técnicas de extracción asistidas por un campo eléctrico, es un tópico de interés dentro de la química analítica, así mismo, el uso de la electroquímica para llevar a cabo las extracciones de analitos iónicos conlleva a obtener mejoras en la eficiencia, tiempos de análisis y costos.

Palabras claves—*campos eléctricos, extracción, purificación, electroquímica, analitos iónicos.*

I. INTRODUCCIÓN

La necesidad de cuantificar compuestos en bajas concentraciones ha sido una demanda de la sociedad que se ha incrementado con el paso de los años. Estos compuestos se encuentran presentes en diferentes matrices como pueden ser agua, suelo o aire. En la matriz de la muestra se encuentra un sinnúmero de compuestos que pueden causar interferencias químicas o físicas en los alimentos, tejidos biológicos, etc., por lo que, para determinar un compuesto con frecuencia es necesario eliminar todas las interferencias que pudieran estar presentes en la matriz.

Como parte del tratamiento de muestras se pueden aplicar diferentes técnicas de separación que estarán en función de la matriz y las propiedades fisicoquímicas del analito, tales como: extracción en fase sólida, extracción líquido-líquido, extracción con membranas soportadas, entre otras. Las técnicas de extracción asistidas por un campo eléctrico generan gran interés, donde el uso de la electroquímica permite manipular las extracciones de analitos iónicos con el fin de mejorar sustancialmente la eficiencia del proceso.

En la extracción, es de vital relevancia la transferencia de masa de la matriz original a la fase en la que se pretende preconcentrar. Para lograr esto se ha recurrido a distintas estrategias, como: a) el aumento de la superficie de contacto entre la matriz y la fase aceptora, en un sistema bifásico y b) el uso

de fuerzas auxiliares para mejorar la transferencia entre las fases. Como fuerzas auxiliares se ha usado la presión, el calor, la sonicación, campos eléctricos, entre otros [1].

Dentro de los métodos de extracción que utilizan un campo eléctrico para hacer más eficiente el proceso destacan: a) extracción a través de membranas sintéticas, b) extracción electroquímica en fase sólida y c) extracción electroquímica líquido-líquido. Todas ellas ofrecen como principales ventajas la disminución del costo, la reducción en la generación de residuos, el tiempo de experimentación es corto y es amigable con el medio ambiente, trabajando así bajo los principios de la Química Verde [2].

La generación de un campo eléctrico a través de la imposición de un potencial generalmente es usada tanto para la preconcentración de los analitos como para la purificación de muestras; en ambos casos, se persigue la aceleración de la transferencia de masa de los analitos de la muestra hacia la fase aceptora. La muestra y la fase aceptora pueden tener contacto físico o estar separado por una barrera. El campo eléctrico permite preparar la muestra con relativa facilidad, solo puede ser aplicado a moléculas ionizables.

En esta revisión se mostrarán los avances en el uso de campos eléctricos como una alternativa para separar moléculas ionizables, generados a través de técnicas electroquímicas.

II. IMPORTANCIA DEL USO DEL POTENCIAL ELÉCTRICO

A. Campos electricos

La aplicación de un potencial eléctrico genera un campo eléctrico que causa la migración de especies cargadas (pueden ser los analitos de interés o, en su caso, impurezas) a través de la interfase entre la fase donadora y la fase aceptora.

La complejidad de las muestras ha supuesto grandes retos dentro de este campo de investigación, por tanto, a continuación, se discutirán algunas técnicas de preparación de muestras, tanto con fines de limpieza de muestra como de preconcentración.

B. Microextracción electroquímica de membrana líquida

En esta técnica la sustancia objetivo sufre una reacción electroquímica, ya sea por procesos redox o por procesos de transferencia de carga iónica. Una vez realizada la extracción, las sustancias se quedan adsorbidas en la superficie del electrodo o en su caso se incorpora a la fase aceptora, donde a su vez, pueden ser cuantificados por diversas técnicas electroquímicas evitando así pasos adicionales para su cuantificación [3]. Esta herramienta ofrece como ventaja el control adecuado de los procesos redox, así como, la extracción y cuantificación se pueden realizar en el mismo sistema de forma consecutiva [3].

C. Interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles

Una herramienta electroquímica de gran importancia es la Electroquímica de Interfase de Soluciones Electrolíticas Inmiscibles (ITIES, por sus siglas en inglés). La técnica consiste en un sistema agua/disolvente orgánico que permite observar la transferencia de iones al paso de corriente a través del sistema. Esta técnica es muy importante, ya que permite estudiar la transferencia de especies químicas de manera similar a lo que ocurre en las membranas biológicas: sus aplicaciones son muy diversas, ya que asiste en el estudio del comportamiento electroquímico de los electrodos selectivos de iones basados en membranas líquidas, sensores y procesos catalíticos de transferencia de fase, entre otros [4].

Además, esta técnica ofrece la posibilidad de estudiar selectivamente la presencia de algunos iones presentes en muestras reales con diferente tipo de complejidad, por ejemplo, fluidos biológicos. El interés creciente en esta técnica ha llevado a explorar la modificación de la interfase entre los líquidos con nanopartículas, para aumentar la eficiencia en la transferencia de masa [4]. Con esto, se ha logrado aumentar su selectividad, por lo que es un campo potencial para explorar sobre la preconcentración y purificación de muestras ambientales.

D. Microextracción en fase sólida

Este procedimiento se basa en el fraccionamiento de los analitos a través de una barra de sílice fundida la cual se encuentra recubierta con una capa delgada de un material absorbente.

Los análisis se pueden llevar a cabo con muestras gaseosas, exponiendo la barra por encima de la disolución, o bien en fase líquida a través de la inmersión de la barra directamente en ésta. Al entrar en contacto el analito con la sílice comienza el proceso de transferencia de masa, el cual está determinado por la segunda ley de la termodinámica [5]. Esta técnica se recomienda cuando el volumen de muestra es pequeño y además los analitos tienen un coeficiente de partición alto. Es rápido, relativamente simple, se encuentra libre de disolventes, proporciona resultados lineales para un intervalo amplio de concentraciones de diversos analitos. Además, es fácil acoplarlo a dispositivos portátiles, para realizar análisis en campo. Desafortunadamente son pocos los materiales de retención disponibles en el mercado, y aunado a esto la eficiencia de la separación disminuye paulatinamente por el uso.

En particular, la aplicación de un campo eléctrico para el transporte de sustancias ionizables a través de una fase sólida soportada es una alternativa prometedora, ya que la migración electrocinética de los analitos han arrojado un mecanismo de transporte mucho más eficiente [6].

E. Extracción por membranas sintéticas

Es una técnica poderosa para la extracción selectiva de analitos a través del uso de un potencial eléctrico aplicado a través de una membrana polimérica. En la extracción a través de la membrana, los analitos ionizados migran de una muestra acuosa (a la cual se le denomina fase donante) por medio de los poros de la red polimérica que compone la membrana hacia la fase aceptora (la cual comúnmente es una fase con un disolvente orgánico), también pueden ser dos fases acuosas separados por la membrana [6].

Al hacer uso de métodos electroquímicos para la preconcentración de muestras se tienen grandes ventajas, como, por ejemplo: bajo costo de operación, preparación de muestra más simple, tiempo de respuesta corto, bajo consumo energético, además, de bajas cantidades de muestra. A su vez, con esta técnica se alcanza una mayor sensibilidad y buena selectividad en el proceso de cuantificación. Esto es de gran relevancia en el desarrollo de sensores para la identificación y cuantificación de diversos analitos, de forma eficiente y confiable [7].

F. Extracción líquido-líquido

Al igual que con otras técnicas de tratamiento de muestra, en la extracción líquido-líquido también se puede hacer uso de los campos eléctricos. Esto para favorecer la dispersión de una de las fases líquidas en la otra, con el fin de ayudar en la transferencia de masa del analito a través de la frontera entre ellas y con esto aumentar la eficiencia de extracción. Uno de los ejemplos muy interesantes es el transporte de especies cargadas a través de un sistema bifásico agua-solvente orgánico [8].

G. Diversos mecanismos estudiados

Atikarnsakul y col., (2017), reportaron la separación de cromo (VI) a partir de una disolución acuosa por extracción a través de una membrana porosa saturada con el líquido como fase aceptora, bajo el efecto de un campo eléctrico (electromembrana). Un aspecto importante que toman en cuenta es el contenido iónico en la muestra, lo cual puede afectar directamente en la eficiencia de extracción y la estabilidad del sistema debido a la electrólisis; así también, es importante evitar la formación de burbujas porque esto provoca inestabilidad del sistema, especialmente en membranas huecas ya que las burbujas generan alta resistencia al paso de carga. El sistema usado se resume en la Figura 1, en ella destaca el uso de una membrana soportada en una fibra hueca, inmersa en una solución aceptora de iones; es importante mantener en el proceso de extracción con agitación constante [9].

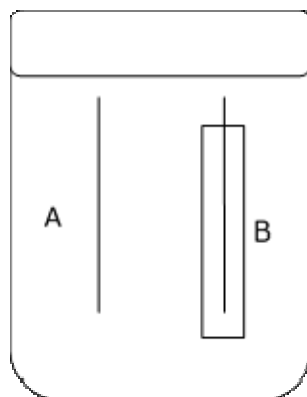


Fig. 1. Configuración usada para la extracción por electromembrana, A) cátodo, B) membrana en una solución aceptora y electrdo (ánodo).

En este sistema se pueden alcanzar rendimientos analíticos del orden del 95% con una desviación estándar relativa aproximada del 15%, sin embargo, el método es dependiente de la matriz, por lo que algunos autores recomiendan el uso de la adición de estándar para obtener resultados exactos [9].

De igual manera M-Orlando y col., (2015), reportaron el estudio de parámetros electrocromatográficos con un compuesto modelo aniónico a través de la extracción en fase sólida asistida por un potencial eléctrico [10].

El trabajo se centra en la extracción del colorante aniónico amarillo 6, usando cartuchos de extracción apoyados de un potencial eléctrico. Este procedimiento fue comparado con las extracciones en fase sólida convencionales. Para este caso, se encontró que el efecto del potencial eléctrico aumenta la elución del colorante. Esta situación es atribuida a la velocidad electroforética del colorante en la dirección de elución. Por ello, el potencial eléctrico se puede utilizar como fuerza impulsora para modular las recuperaciones de compuestos iónicos. En la Figura 2 se presenta la configuración del cartucho utilizado para la extracción del colorante [10].

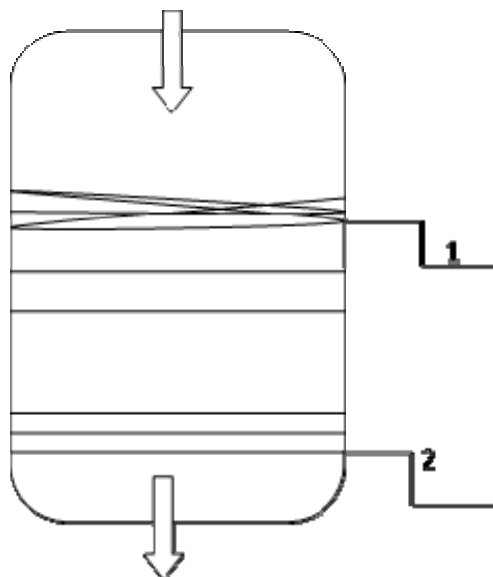


Fig. 2. Configuración instrumental usada para la extracción en fase sólida. 1 y 2 electrodos.

Jin y col., 2013, propusieron el uso de una celda electroquímica en forma de U (Figura 3) para limpiar el licor negro. Realizaron una polarización a través de un potenciostato/galvanostato por medio de voltamperometría cíclica; el intervalo de potencial al cual trabajaron los voltamperogramas cíclicos fue de -0.80 y 1.45 V, a una velocidad de polarización de 50 mV/s [11].

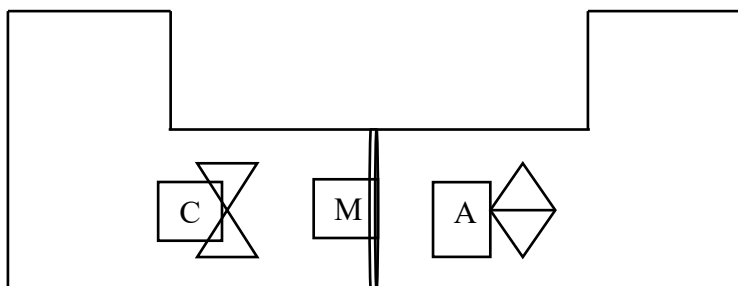


Fig. 3. Cátodo (A), ánodo (C), membrana (M), electrodo de trabajo $Ti|IrO_2-Ta_2O_5$ y un electrodo de referencia de $Hg|HgO$.

Así también, H-See y C-Hauser, (2011), presentaron una metodología para la extracción asistida por un campo eléctrico de aniones lipófilos a través de una membrana de inclusión de polímeros medida por portador catiónico. Mediante la aplicación de un voltaje a través de la membrana, se pudo estudiar la migración de los analitos aniónicos modelo (propanosulfonato, octanosulfonato y decanosulfonato) de la disolución donante a la disolución aceptora. Las eficiencias de extracción encontradas fueron aproximadamente del 90% [12].

La aplicación del método desarrollado fue en la extracción del herbicida glifosato y su producto de descomposición el ácido aminometilfosfónico en muestras fortificadas de agua de río. La cuantificación de estos analitos se llevó a cabo por electroforesis capilar. En la Figura 4 se presenta un esquema general del diseño experimental de la extracción [12].

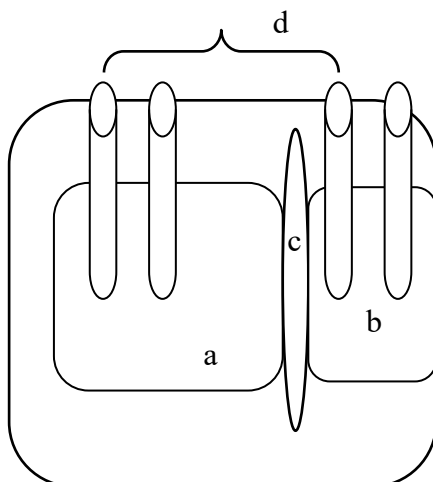


Fig. 4. Diseño del sistema usado. a) fase donadora (20 mL), b) fase aceptora (0.75 mL), c) membrana, d) electrodos.

III. CONCLUSIONES

El uso del campo eléctrico como una herramienta dentro de la química analítica es orientado hacia la aplicación dentro de las técnicas de extracción y separación.

Dentro de las técnicas de extracción la cual hacen uso del campo eléctrico como herramienta se pueden mencionar los métodos basados en líquidos como pueden ser: la microextracción electroquímica de membrana líquida, la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, la extracción líquido-líquido. También los métodos basados en sólidos se pueden mencionar: la extracción en fase sólida. Finalmente, los métodos basados en membranas son: de carga (asistido eléctricamente) como la electrodiálisis, electro osmosis, electro filtración, electro microfiltración y la extracción electrocinética por membrana; asimismo los métodos de solubilidad/difusividad como pueden ser la osmosis inversa, separación de gases, pervaporación y las membranas líquidas; finalmente el método de exclusión de tamaño (la filtración) como pueden ser la nano filtración, el tamizado molecular, la ultra filtración y la micro filtración.

Asimismo, las técnicas de separación en las cuales el campo eléctrico es usado como herramienta están las técnicas de separación asistidas eléctricamente como pueden ser: la electroforesis capilar, electrocromatografía capilar, cromatografía líquida modulada electroquímicamente y la cromatografía de líquidos asistida por voltaje. Así también, se encuentran los métodos de separación y preparación de muestras.

Según se ha visto, el uso del campo eléctrico como una herramienta para el tratamiento de muestras, ha sido de gran importancia ya que la utilización de solventes se ve reducida considerablemente, los tiempos de análisis son cortos, además, no se puede dejar de lado que el impacto que se pudiera ocasionar al medio ambiente se ve reducido y además que se trabaja bajo los principios de la química verde.

IV. AGRADECIMIENTOS

EMH agradece al CONACyT el apoyo financiero para la realización de estudios de maestría (beca No. 878874).

V. REFERENCIAS

- [1] A. Wuethrich, P. R. Haddad, and J. P. Quirino, "The electric field - An emerging driver in sample preparation," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 80, pp. 604–611, 2016.
- [2] C. Huang, Z. Chen, A. Gjelstad, S. Pedersen-Bjergaard, and X. Shen, "Electromembrane extraction," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 95, pp. 47–56, 2017.
- [3] J. Hao, Y. Zhu, G. Li, X. Jia, and Q. Qu, "Electrochemical liquid-membrane micro-extraction of bromide into an ethyl benzoate membrane supported on a graphite-epoxy composite electrode by cyclic voltammetry," *Microchim. Acta*, vol. 167, no. 3–4, pp. 267–272, 2009.
- [4] G. Herzog, "Recent developments in electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions for ion sensing," *Analyst*, vol. 140, no. 12, pp. 3888–3896, 2015.
- [5] C. Nerín, J. Salafranca, M. Aznar, and R. Batlle, "Critical review on recent developments in solventless techniques for extraction of analytes," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 393, no. 3, pp. 809–833, 2009.
- [6] S. Seidi, Y. Yamini, and M. Rezazadeh, "Electrically enhanced microextraction for highly selective transport of three β -blocker drugs," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 56, no. 5, pp. 859–866, 2011.
- [7] A.-E. Radi, "Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry," *Electroanalysis*, vol. 15, no. 13, pp. 1073–1087, 2003.
- [8] Y. Yamini, S. Seidi, and M. Rezazadeh, "Electrical field-induced extraction and separation techniques: Promising trends in analytical chemistry - A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 814, pp. 1–22, 2014.
- [9] U. Atikarnsakul, P. Varanusupakul, and W. Alahmad, "Isolation of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Electromembrane Extraction," *Anal. Lett.*, vol. 51, no. 7, pp. 983–997, 2018.
- [10] R. M. Orlando, J. J. R. Rohwedder, and S. Rath, "Electric field-assisted solid phase extraction: Study of electrochromatographic parameters with an anionic model compound," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, no. 2, pp. 310–318, 2015.
- [11] W. Jin, R. Tolba, J. Wen, K. Li, and A. Chen, "Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach," *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 611–618, 2013.
- [12] H. H. See and P. C. Hauser, "Carrier-Mediated Polymer Inclusion Membrane," *Anal. Chem.*, pp. 7507–7513, 2011.