

---

**UNIVERSIDAD AUTONÓMICA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**“Estudio del carácter redox de la PANi depositada sobre membranas selectivas”**

**Laboratorio de electroquímica de la facultad de Ciencias Químicas**

**Asesor: Doctor Antonio Montes Rojas**

**Autor del proyecto: Miriam Flor Pelayo**



**San Luis Potosí, S.L.P.**

1. Introducción.
  - 1.1. Membranas selectivas.
  - 1.2. Funciones y características de las membranas en los procesos.
  - 1.3. Selectividad en membranas de intercambio iónico.
    - 1.3.1. Principio de exclusión de Donnan.
    - 1.3.2. Selectividad.
  - 1.4. Transporte iónico en presencia de corriente
2. Modificación electroquímica de las membranas de intercambio iónico utilizando polímeros conductores electrónicos.
  - 2.1. Propiedades de la PANi
  - 2.2. Síntesis de la polianilina PANi.
  - 2.3. Síntesis de la película de PANi sobre las membranas de intercambio iónico.
  - 2.4. Propiedades de las membranas de intercambio iónico modificadas con PANi.
3. Justificación y objetivos.
  - 3.1. Justificación.
  - 3.2. Objetivos.
4. Materiales y metodología experimental
  - 4.1. Membrana.
  - 4.2. Electrodo de trabajo
  - 4.3. Disoluciones.
  - 4.4. Modificación de las membranas de intercambio anionico AFX con películas de PANi.
  - 4.5. Asignación del carácter redox a las películas superficiales de PANi.
  - 4.6. Caracterización de las membranas selectivas modificadas a diferentes estados redox.
    - 4.6.1. Determinación de la capacidad de intercambio iónico.
    - 4.6.2. Determinación del número de transporte aparente.
    - 4.6.3. Determinación del porcentaje de agua en la membrana.
5. Resultados y discusión.
  - 5.1. Electrosíntesis de las películas de PANi sobre las membranas y selección de las mismas.
  - 5.2. Características electroquímicas de las películas de PANi adheridas sobre la membrana.
  - 5.3. Determinación del número de transporte aparente del ion nitrato empleando el método de las celdas de concentración.
  - 5.4. Determinación del porcentaje de agua en la membrana.
  - 5.5. Determinación de la capacidad de intercambio iónico.
6. Conclusiones.
7. Referencias.

## 1. Introducción

Actualmente las membranas selectivas o de intercambio iónico son ampliamente usadas en la industria, como por ejemplo, en procesos de separación, de síntesis de procesos, etc. Sin embargo, su incursión a nuevas aplicaciones se ha visto frenado debido a la necesidad de separar o concentrar solo ciertos iones de una fase.

Para que las membranas puedan ser utilizadas adecuadamente a este tipo de aplicaciones ya mencionadas anteriormente, además de otras, es necesario que presenten una alta selectividad y una alta resistividad.

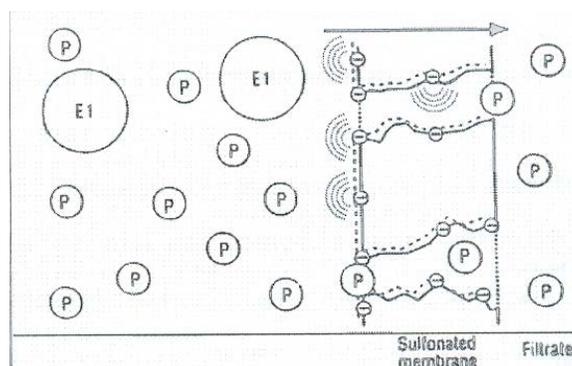
Diferentes grupos de investigación, se han dedicado a la creación de nuevas membranas con nuevos materiales o a la modificación de las ya existentes siguiendo diferentes enfoques, como por ejemplo, aumentando del grado de entrecruce de la membrana, disminuyendo el carácter hidrofóbico de la membrana o formando depósitos de polímeros conductores electrónicos sobre la superficie de la membrana.

En la actualidad, se han realizado varios estudios teniendo en cuenta este último enfoque utilizando depósitos de películas puras de PANi sin controlar su estado redox y películas compósito de PANi con polielectrolito.

### 1.1. Membranas selectivas

Las membranas selectivas o de intercambio iónico son estructuras delgadas que funcionan como barrera entre dos fases permitiendo el pase de algunos componentes presentes en ellas bajo la acción de una fuerza impulsora.

En cuanto a su estructura, estas están constituidas por microporos tapizados con grupos ionizables que le confieren una carga positiva o negativa, **Figura 1**.



**Figura 1.** Esquema de una membrana selectiva y los efectos que pueden intervenir durante el proceso de separación de una especie de interés por electrodiálisis.

Una membrana de intercambio iónico presenta dos características primordiales: la permeabilidad y la selectividad.

La permeabilidad de una membrana está caracterizada por el flujo a través de esta y está ligada directamente con la magnitud de la fuerza impulsora mientras que la selectividad de una membrana depende de la capacidad que tiene esta para distinguir las sustancias por efectos estéricos (tamaño) o por exclusión iónica (cargas).

Las membranas selectivas o de intercambio iónico (MII) difieren de otros tipos de membranas ya que no solo ponen en juego efectos esféricos, sino que además presentan interacciones electroestáticas de corto alcance con las especies iónicas presentes en su estructura, las cuales son las principales responsables de su selectividad.

Estas interacciones se manifiestan gracias a la presencia de grupos ionizables fijos que se encuentran en la matriz polimérica de la membrana. Estos grupos fijos poseen la misma carga, luego estamos hablando de membranas monopolares, las cuales se dividen en dos grupos: (1) membranas selectivas a los aniones o de intercambio aniónico, las cuales contienen grupos ionizables cargados positivamente ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_2\text{H}^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$  y  $-\text{SR}_2^+$ ), y (2) membranas selectivas a los cationes o de intercambio catiónico, las cuales contienen grupos ionizables cargados negativamente ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ , etc.).

Estas membranas también pueden clasificarse según la forma en la que los grupos funcionales fijos estén unidos a la matriz polimérica de la membrana. En el caso de que los grupos ionizables

estén unidos químicamente a la matriz polimérica de la membrana, estaremos hablando de membranas homogéneas, en cambio, si los grupos ionizables se encuentran unidos físicamente a la matriz, estaremos hablando de membranas heterogéneas.

## 1.2. Funciones y características de las membranas en los procesos.

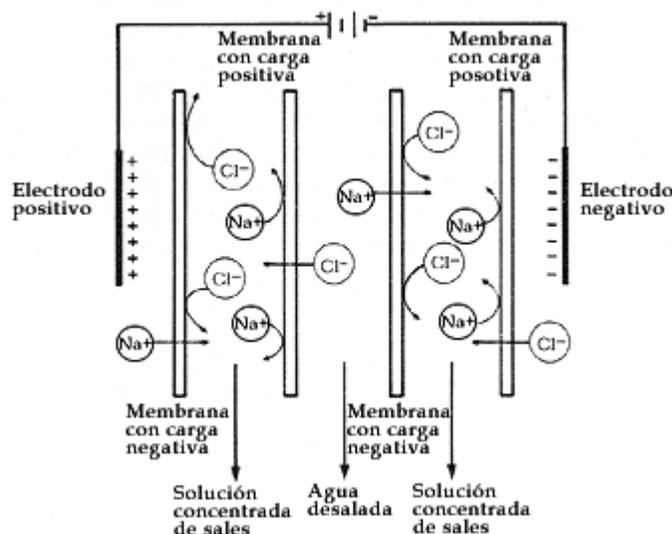
La importancia de los procesos con membranas radica en que esta puede desempeñar diferentes funciones, como por ejemplo la de separar a sólo ciertas especies de interés presentes en fluidos acuosos o no acuosos, la de servir de medio para la producción de compuestos orgánicos, o la de promover reacciones catalíticas en su seno, etc.

Según esto, se puede entender que una membrana podría en principio desempeñar más de una función en todo proceso, siempre y cuando se encuentre bajo las condiciones adecuadas para ello. En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de procesos en los que se utiliza una membrana para realizar alguna de las funciones mencionadas anteriormente. Por ejemplo, entre los procesos existentes de separación asistidos con membranas sobresale el caso de la nanofiltración o de la electrodiálisis. Esta última emplea una clase particular de membranas conocidas como membranas de intercambio iónico o también llamadas membranas selectivas, las cuales poseen la propiedad de permitir sólo el paso a ciertas especies según el tipo y magnitud de la carga que portan mientras que a otras las repelerá.

La electrodiálisis (ED) es una de las metodologías más extensamente reconocida en la que se utiliza una membrana selectiva.

Para entender el principio de esta metodología, considérese un líquido que contiene especies iónicas presentes en su seno y es sometido a un campo eléctrico perpendicular al plano de dos electrodos inmersos en él (desarrollado por la aplicación de una diferencia de potencial), los cationes y los aniones se desplazarán respectivamente hacia los electrodos positivo y negativo, donde se descargarán (electrolizarán).

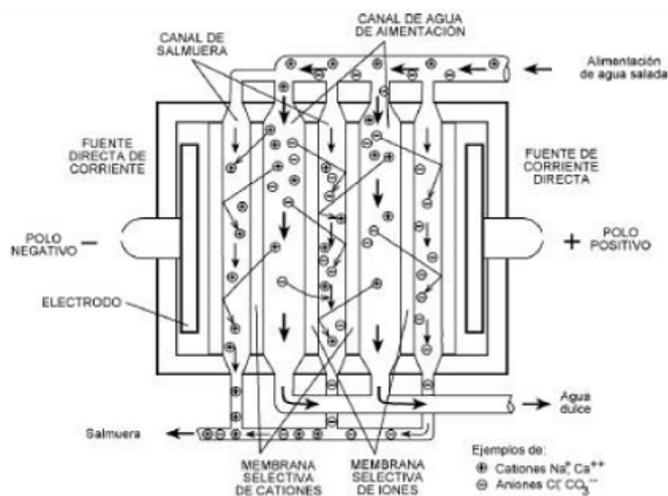
Si se colocara en la trayectoria de los iones una serie de membranas selectivas dispuestas de manera alternada, la migración de los iones se limitaría exclusivamente a los compartimentos formados por esta serie de barreras, **Figura 2**.



*Figura 2. Principio de operación de la electrodiálisis (ED).*

Como podemos ver en la Figura 2, mientras que en algunos de los compartimentos se enriquece respecto a una especie, en otros, al mismo tiempo, se empobrecen de esa misma especie gracias a la selectividad particular de las membranas que limitan el compartimento.

Una representación esquemática más completa que permita entender con mayor claridad el funcionamiento de esta metodología de separación se muestra en la **Figura 3**.



*Figura 3. Esquema del proceso de electrodiálisis en el que se observan los diferentes procesos que ocurren durante la separación de especies iónicas en un fluido.*

De acuerdo con esta figura, para que la electrodiálisis pueda emplearse como metodología de separación, debe de poseer un circuito de alimentación del fluido que permita la circulación de éste por todos los compartimientos existentes formados por las membranas selectivas. Esto provocará la generación de un fluido concentrado y otro diluido en una especie de interés, los cuales pueden ser utilizados de diferentes maneras según el propósito inicial de la electrodiálisis (ED).

### **1.3. Selectividad en membranas de intercambio iónico.**

La selectividad de una membrana de intercambio iónico hacia una especie en particular está relacionada de manera directa a las interacciones electrostáticas que se desarrollan cuando esta última intenta atravesarla.

Cuando una membrana de intercambio iónico se pone en contacto con una solución electrolítica se desarrollan ciertos fenómenos que afectan el tránsito del ion a través de la membrana. En primer lugar, se produce una diferencia de concentración de diferentes especies en las dos fases que hace que se produzca un gradiente que tiende a ser eliminado por difusión.

- Membrana de intercambio catiónico (MIC): se producirá una difusión de cationes (contraiones) hacia la solución y de aniones (coiones) hacia la membrana.
- Membrana de intercambio aniónico (MIA): se producirá una difusión de aniones (coiones) hacia la solución y de cationes (contraiones) hacia la membrana.

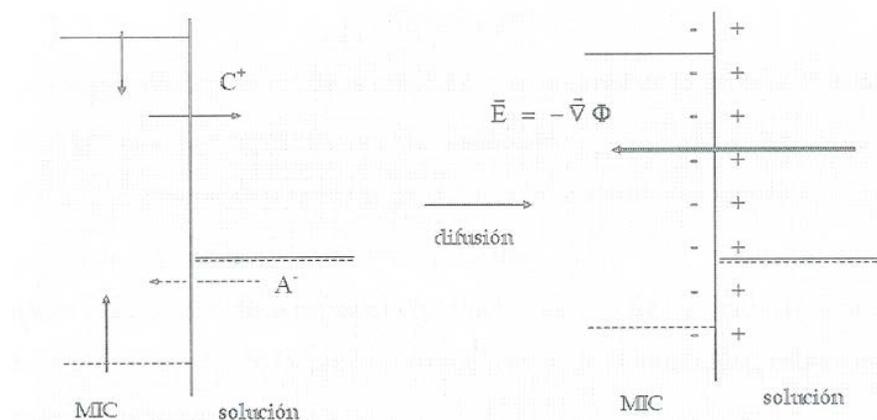
Este proceso alcanza una condición de equilibrio entre la tentativa de difusión de un ion y el establecimiento de una diferencia de potencial que frena a este ion. Este fenómeno es conocido como exclusión de Donnan, y es la base de la selectividad de una membrana.

#### **1.3.1. Principio de exclusión de Donnan.**

En todos los casos de las diferentes categorías de membranas selectivas, existen una serie de fenómenos que toman lugar cuando se ponen en contacto con una solución iónica. Para entender este fenómeno, considérese una membrana selectiva en contacto con una solución diluida de una sal completamente ionizable en ausencia de campo eléctrico. Cuando la membrana se pone en contacto con la solución se tiene una diferencia importante en la concentración de especies en

cada una de las fases. Por ejemplo, la concentración de las especies con carga de signo contrario (contraiones) al de los grupos fijos es muy alta en el seno de la membrana que en la solución debido a que son preferencialmente absorbidas por atracción electrostática en la primera. Por otra parte, la concentración de las especies con carga de igual signo (coiones) en la membrana es muy baja, mientras que en la solución es alta debido a que en la membrana son repelidas.

Los fenómenos de difusión natural tienden a borrar esas diferencias de concentración entre las dos fases, de tal modo que si la membrana intercambia cationes, en la proximidad de la membrana se observara una difusión simultanea de los cationes hacia la solución y de los aniones hacia la membrana. Tomando en cuenta que estas especies están cargadas, esta difusión provoca una acumulación de cargas positivas en la solución próxima a la membrana y de cargas negativas en la membrana próxima a la solución, **Figura 4**.



**Figura 4.** Desarrollo del potencial de Donnan en la interfase membrana de intercambio catiónico y la solución. Las curvas en la membrana representan a los perfiles de concentración de los aniones (línea discontinua) y a la de los cationes (línea continua).

Se tiene así la formación, en la proximidad de la membrana, una doble capa eléctrica, similar a la que se observa cuando el metal es sumergido a una solución electrolítica. La diferencia de potencial creada por este campo eléctrico es conocida como el potencial de Donnan y su creación no implica más que la difusión de sólo algunos iones para crear un campo eléctrico suficientemente intenso como para obstaculizar la difusión de los otros iones en las dos fases.

El potencial de Donnan es entonces el responsable de que los coiones sean rechazados de la membrana. Este rechazo y la absorción del electrolito en la membrana son equivalentes debido a la electroneutralidad global que se debe mantener en una región, por lo que la concentración del electrolito en la membrana es inferior y limitada, además, es generalmente muy inferior a la de la solución. Por lo tanto, el electrolito es, al menos parcialmente, excluido de la membrana y esto es conocido como exclusión de Donnan.

Este fenómeno ha sido estudiado por diferentes equipos de investigación, por lo que se conoce que esta exclusión es más fuerte a medida que:

- a) La concentración de la solución en contacto con la membrana es baja.
- b) La capacidad de intercambio de la membrana aumenta.
- c) El grado de entrecruce de la membrana aumenta.
- d) La carga de los coiones aumenta y la de los contraiones disminuye.
- e) No se produce la formación de pares iónicos entre las cargas fijas y los contraiones.
- f) El electrolito presente en la solución es fuerte.

La deducción de una expresión de este potencial descansa sobre las leyes de la termodinámica. Para entender su origen considérese una membrana de intercambio que está en contacto con una solución iónica en la que cada componente  $i$  posee un potencial electroquímico  $\mu_i$  dado por:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi^{sol} \quad (1)$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie  $i$ ,  $z_i$  es la carga de la especie,  $F$  es la constante de Faraday y  $\varphi^{sol}$  es el potencial eléctrico de la solución.

Adicionalmente, el potencial químico  $\mu_i$  se define por la siguiente expresión:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2)$$

donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial estándar de la especie  $i$ ,  $a_i$  es la actividad de la especie  $i$  en solución de uno de los lados de la membrana y está definida por  $a_i = \gamma_i c_i$ , en la que  $\gamma_i$  es su coeficiente de actividad y  $c_i$  es su concentración.

Combinando las expresiones (1) y (2) se tiene:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i + z_i F \varphi^{sol} \quad (3)$$

Por otra parte, en la membrana se tiene una expresión similar para la especie  $i$ :

$$\bar{\mu}_i^m = \mu_i^\circ(m) + RT \ln c_i^m + RT \ln \gamma_i^m + z_i F \varphi^m \quad (4)$$

En equilibrio, la especie  $i$  posee el mismo potencial electroquímico en ambas fases, por lo que las expresiones (3) y (4) son iguales:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^m \quad (5)$$

Si los estados de referencia de la especie  $i$  para ambas fases son consideradas iguales ( $\mu_i^\circ = \mu_i^\circ(m)$ ), dado que el disolvente en las dos fases es común, se puede obtener la siguiente expresión para una de las interfaces de la membrana:

$$E_{Donnan} = \varphi^m - \varphi^{sol} = \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_i^m}{a_i^{sol}} \right) \quad (6)$$

Una expresión equivalente es obtenida para el otro lado de la membrana por lo que se tienen dos potenciales de Donnan.

Para cuantificar la efectividad del principio de exclusión de Donnan se puede hacer una estimación de la concentración del contraion y del coion en la membrana cuando se encuentra en contacto con la solución iónica. Para esto considérese una membrana de intercambio aniónico que contiene cargas fijas en concentración  $C^+$  y contraiones  $CA^-$ , en contacto con una solución de NaCA (por ejemplo de NaCl), entonces de la condición de electroneutralidad en la membrana se establece que:

$$[CA^-] = [Na^+] + \bar{C}^+ \dots \quad (7)$$

donde  $[Na^+]$  y  $[CA^-]$  son las concentraciones de los iones sodio (coion) y contraion en la membrana provenientes de la solución, y  $C^+$  es la concentración de las cargas fijas en la membrana. Considerando a la solución interna y externa a la membrana como soluciones ideales, el equilibrio químico a través de los potenciales químicos requiere que:

$$[CA^-]x[Na^+] = c^2 \quad (8)$$

donde  $c$  es la concentración de la solución de NaCl externa a la membrana. Combinando ambas expresiones (7) y (8) se obtiene una expresión cuadrática en función del coion  $Na^+$ :

$$[Na^+]^2 + [Na^+]x\bar{C}^+ - c^2 = 0 \quad (9)$$

la cual tiene como solución:

$$[Na^+] = \left[ \left( \frac{\bar{C}^+}{2} \right)^2 + c^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\bar{C}^+}{2} \quad (10)$$

De acuerdo con esta expresión se puede establecer que para una membrana con una alta concentración de cargas fijas en su seno, en contacto con una solución diluida se cumple:

$$[CA^-] \cong \bar{C}^+ \gg c \gg [Na^+] \quad (11)$$

Así, la concentración de los coiones en la membrana es baja comparada con la de los contraiones y los iones que provienen de la solución. Esta característica es responsable en gran medida de la selectividad iónica de la membrana, dado que la preponderancia del contraion en la membrana respecto de los coiones provoca que sean ellos los principales portadores de corriente en la membrana en contraste a lo que sucede en la solución, en la que la concentración de los dos tipos de iones es igual.

### 1.3.2. Selectividad.

La selectividad de una membrana intercambiadora de iones se define como la absorción preferencial de un ion en particular de entre una mezcla de iones. Esta selectividad puede deberse a diferentes causas:

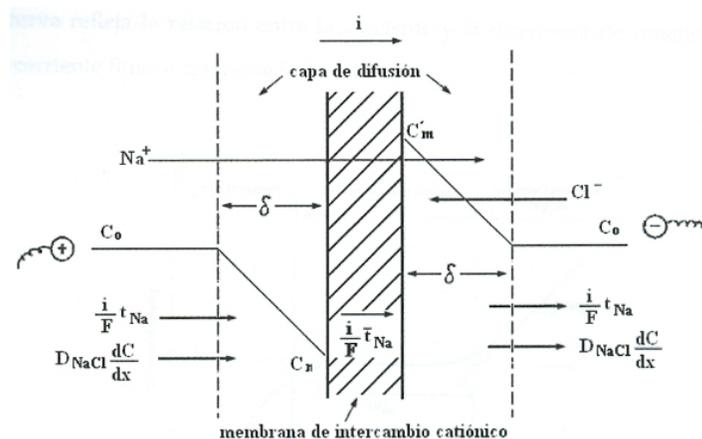
- a) La carga de los contraiones o electroselectividad: este factor está relacionado con la exclusión de Donnan, el cual se debe a su vez a la intensidad del potencial de Donnan y del campo eléctrico desarrollado en la interface membrana/solución.
- b) La solvatación de los iones y la presión de hinchamiento: los contraiones en solución muy voluminosos al pasar la membrana, junto con su esfera de solvatación, provocan que ésta se hinche y por consiguiente aumente su volumen. Cuando esto ocurre, la matriz polimérica tiende a expandirse, pero debido a su elasticidad está se contraerá. Esto implica que la membrana tienda al intercambio por un contraion de menor tamaño, con lo cual, la membrana preferirá los contraiones que sean menos voluminosos. Este efecto es más pronunciado a medida que la solución es más diluida, que el grado de entrecruce sea más importante o cuando la fracción de contraiones presentes en solución de pequeño tamaño aumente.
- c) Las interacciones específicas en el seno de la membrana de intercambio: en razón a que las interacciones electrostáticas de repulsión y atracción entre los iones y las cargas fijas en la matriz polimérica de la membrana son las responsables de la exclusión de los coiones y de la absorción de los contraiones, la naturaleza de esas interacciones específicas pueden dar lugar a la formación de pares iónicos. Por lo que una membrana de intercambio iónico preferirá aquellos contraiones de naturaleza similar a la de sus cargas fijas.
- d) Las interacciones con los coiones: el equilibrio de intercambio iónico está fuertemente influido por las interacciones entre los contraiones y los otros componentes de la fase solución. Particularmente las interacciones con los coiones es importante debido a que ellos deben de ser eficazmente excluidos de la membrana, de modo que las MII preferirán a los contraiones que interaccionan menos con los coiones.

### 1.4. Transporte iónico en presencia de corriente.

La imposición de una corriente eléctrica en un proceso de membrana contribuye al transporte de los iones por migración. En este caso se debe considerar que el flujo de las especies no es el mismo en la solución y en la membrana.

Cuando aplicamos una corriente eléctrica, en la solución, el transporte de la corriente estará dado por los aniones y cationes presentes en ella en una proporción equivalente a sus números de transporte, sin embargo, en el caso de la membrana, el transporte de la corriente estará dado mayoritariamente por los contraiones, ya que los coiones serán idealmente excluidos de la membrana.

Esto provoca una diferencia de concentración en una capa próxima de cada una de las caras de la membrana la cual se conoce como capa de difusión, **Figura 5**.

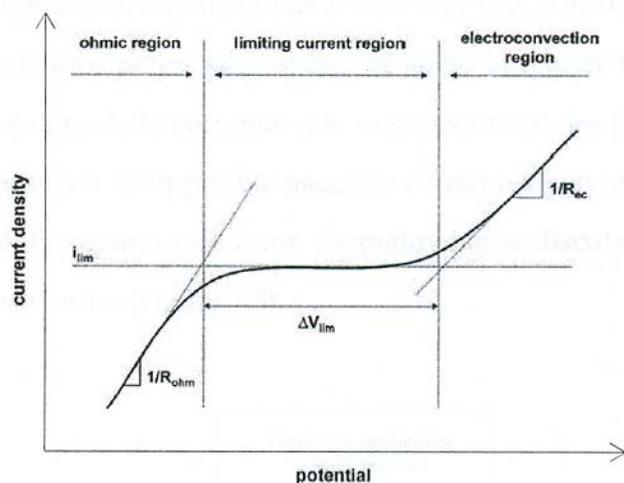


**Figura 5.** Representación esquemática ilustrando los perfiles de concentración de un electrolito en la capa adyacente de una membrana de intercambio catiónico y los flujos de los cationes y aniones en la capa adyacente y en la membrana.

Como podemos observar en la figura, en la capa de difusión de un lado de la membrana, la concentración de contraion disminuirá progresivamente, mientras que en el otro lado de la capa, la concentración del contraion aumenta.

Si el flujo iónico en esta capa es forzado a seguirse produciendo, la resistencia aumentará debido al agotamiento de los contraiones. A este fenómeno se le conoce como polarización por concentración.

La información adicional sobre los fenómenos de polarización que se presentan en una membrana durante la imposición de una corriente eléctrica podemos conocerla gracias a la obtención de las curvas de polarización, **Figura 6**. Estas curvas resultan de representar la corriente y la diferencia de potencial  $\varphi_m$  que se genera cuando la corriente fluye a través de la membrana.



**Figura 6.** Esquema de la curva de polarización típica de una membrana de intercambio iónico ligeramente heterogénea, en la que se pueden observar las tres regiones características.

Si observamos esta curva, se pueden apreciar claramente tres regiones diferentes:

- **Región Óhmica:** a bajas relaciones de corriente, se obtiene una relación lineal entre la corriente y el potencial que esta descrita por la ley de ohm. En esta región se produce la migración de los iones de interés a través de la membrana. Es en esta región donde a través de la pendiente de esta curva, diferentes autores han determinado la resistencia al transporte iónico de la membrana.
- **Región de la corriente límite:** cuando la densidad de corriente aumenta, la polarización por concentración es más pronunciada. La concentración en la capa de difusión del diluido disminuye y la resistencia se incrementa. Esta región se caracteriza porque la corriente permanece casi constante aún con los incrementos de potencial. En esta región se inicia la electrolisis del agua generándose nuevas especies ( $H^+$ ,  $OH^-$ ) que serán las encargadas de transportar la carga en solución, disminuyendo la eficiencia de la corriente.

La frontera entre estas dos regiones indica el valor de la corriente límite  $I_{lim}$ , y este valor puede obtenerse mediante diferentes métodos, como por ejemplo, mediante las tangentes de la primera y segunda región de la curva o el método de Cowan.

Cabe señalar, que si la concentración del contraion en la superficie de la membrana  $C_m$  se aproxima a cero, entonces la corriente límite se puede expresar como:

$$I_{lim} = \frac{zDFc_s}{\delta(t^m - t^s)}$$

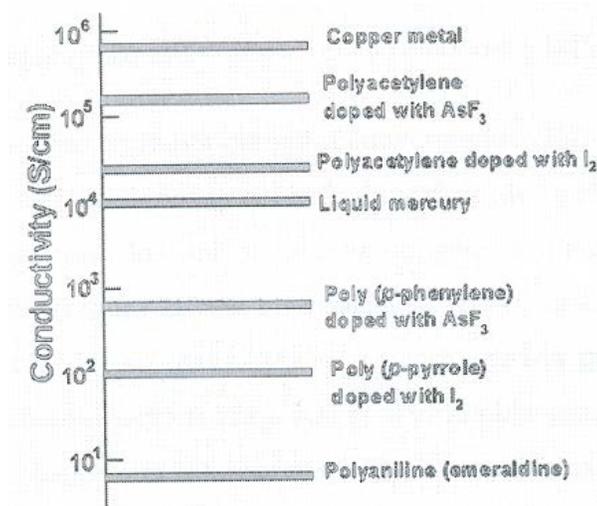
donde  $t^m$  es el número de transporte del contraion en la membrana,  $z$  es la carga de la especie iónica,  $F$  es la constante de Faraday,  $t^s$  es el número de transporte del contraion en la solución,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $c_s$  es la concentración en el seno de la solución y  $\delta$  es el espesor de la capa de difusión.

- **Región de electroconvección:** es una zona de altos potenciales y se caracteriza porque el incremento de la corriente es superior a la  $I_{lim}$ . Este aumento de la corriente debido al transporte iónico puede deberse a diferentes razones. Por ejemplo, J.Krol et. Al. Propuso que el aumento de corriente se debía al rápido transporte de los protones a través de la membrana, sin embargo, se ha encontrado que este incremento es mínimo. Por otra parte, la teoría propuesta por Rubinstein et al. Es más realista y es la que más se ha acercado hasta el momento. Esta teoría considera que las cargas fijas no están distribuidas homogéneamente en la superficie de la membrana por lo que la interacción con el campo eléctrico desestabiliza la capa de difusión destruyéndola y reactivando así el transporte de las especies iónicas, y por consecuencia el aumento de la corriente.

## **2. Modificación electroquímica de las membranas de intercambio iónico utilizando polímeros conductores electrónicos (PCE).**

En la literatura existen diversos trabajos sobre la modificación de membranas de intercambio iónico con la finalidad de conferirle mejores propiedades selectivas. Entre estas propiedades sobresale que los PCE son materiales orgánicos que poseen valores de conductividad

próximos a los de los metales, **Figura 7**, pero con las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros como son la maleabilidad y la capacidad de sintetizarlos en el laboratorio.



**Figura 7.** Conductividad de algunos PCE respecto al cobre y el mercurio líquido.

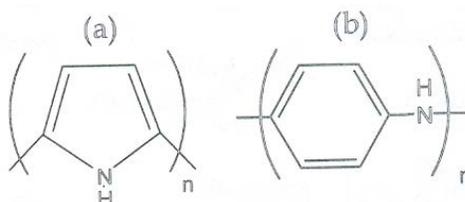
Adicionalmente, la capacidad de modular sus propiedades electroquímicas mediante una oxidación o reducción provee una ruta única de control de sus propiedades selectivas. Otra propiedad interesante de estos materiales es que los PCE responden a su entorno, como por ejemplo, a cambios de pH de la solución en la que están en contacto o a un estímulo electroquímico externo.

Particularmente, los procesos electroquímicos que se producen en estos materiales, están acompañados por cambios locales en su entorno inmediato como cambios en la hidrofiliidad o la selectividad de la película, contenido del disolvente, volumen del material, etc.

Las propiedades morfológicas de estos materiales pueden ser moduladas directamente por la naturaleza del electrolito soporte ó el disolvente utilizados durante su obtención pues impacta directamente sobre el diámetro del poro.

Todas estas propiedades ya mencionadas de los PCE pueden ser aprovechadas para influir sobre las propiedades selectivas de una membrana modificada superficialmente.

Cabe mencionar, que entre los trabajos realizados con estos materiales sobresale el uso extendido del polipirrol, **Figura 8**, por su alta conductividad (500-750 S cm).



**Figura 8.** Fórmula química del (a) polipirrol y (b) polianilina.

No obstante, este polímero presenta ciertos inconvenientes, como una rigidez excesiva o que la película no solo se deposita sobre la superficie de la membrana sino que difunde a través de ella bloqueando los poros.

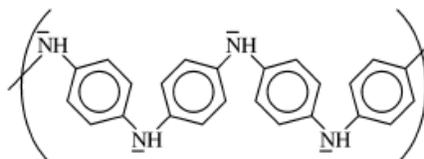
Esto nos ha obligado a dirigir nuestra atención a otro PCE: la polianilina (PAni).

Aunque la polianilina posee una menor conductividad que el polipirrol (200 S cm), posee una mejor resistencia a la oxidación natural debido a la controlable modulación de sus propiedades conductoras, por sus interesantes propiedades redox asociadas con la cadena de nitrógeno y por sus propiedades cristalinas.

### 2.1. Propiedades de la polianilina PAni.

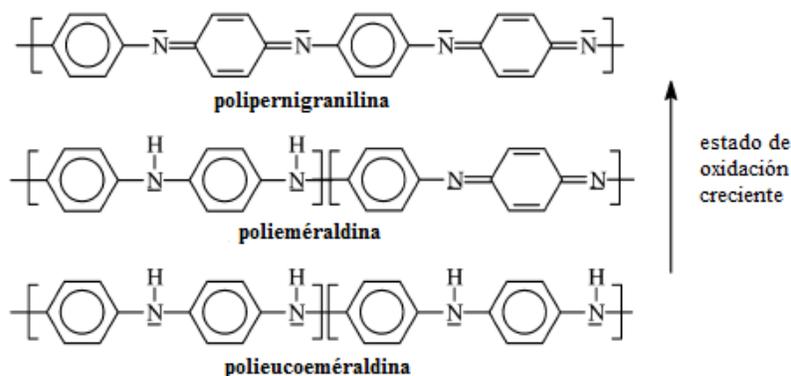
La polianilina (PAni) es un polímero que ofrece un nivel de conductividad aceptable para numerosas aplicaciones, además de una buena estabilidad al aire y una producción relativamente simple.

Este material posee cadenas poliméricas constituidas por anillos bencénicos unidos entre ellos en la posición para de los átomos de nitrógeno, **Figura 9**.



**Figura 9.** Estructura química ideal de la polianilina (PAni).

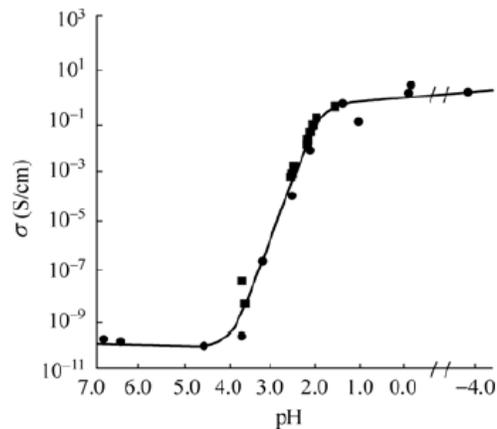
Estas cadenas resultan del acoplamiento cabeza/cola de especies radicales de anilina formados por oxidación del monómero, y existe en tres estados de oxidación, formas estables que pueden sufrir protonación o no, **Figura 10**.



**Figura 10.** Diferentes estados de oxidación de la polianilina y sus denominaciones.

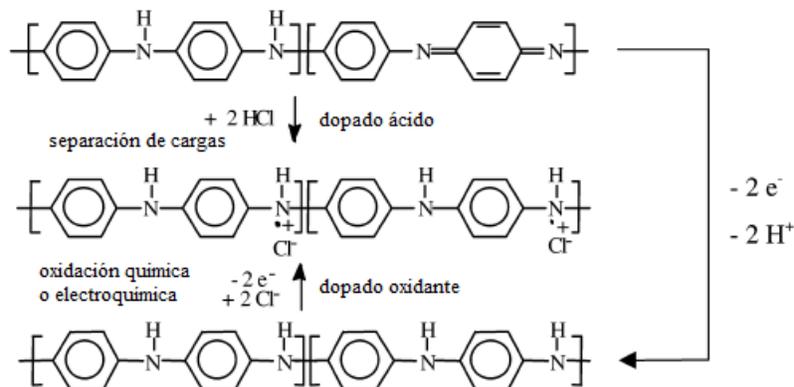
Entre las diferentes formas del polímero, solo cambia el estado de oxidación del nitrógeno: su número de oxidación promedio pasa de -1 (polieucoemeraldina o leucoemeraldina) a -0.5 (poliémeraldina o emeraldina) y 0 (polipernigranilina o pernigranilina).

Es importante mencionar que la conductividad eléctrica de la PANi es dependiente no solo de su estado redox, como el común de los PCE, sino también del pH del entorno, **Figura 11**. De acuerdo con la **Figura 11**, la conductividad de la PANi puede aumentar hasta nueve órdenes de magnitud cuando se encuentra en contacto con soluciones de pH inferiores a 2; sin embargo, para que la PANi sea conductora debe de doparse.



**Figura 11.** Dependencia de la conductividad de la PANi (emeraldina base) en función del pH de la solución con la que está en contacto [2].

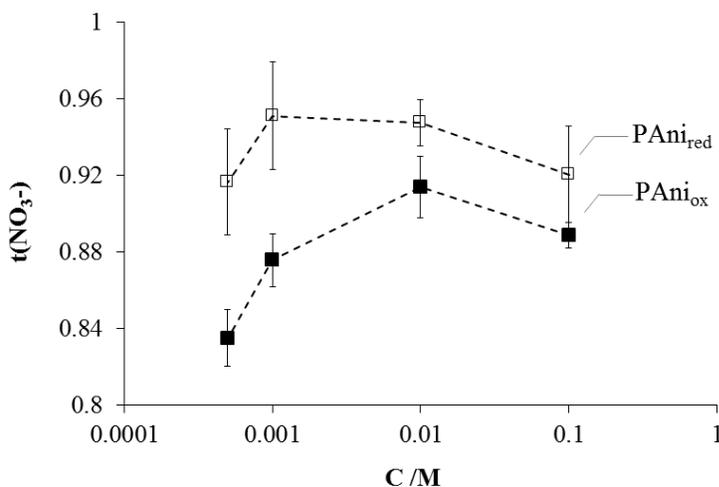
El dopado implica la formación de cargas positivas en el polímero debido a la sustracción (oxidación) de electrones del sistema  $\pi$  deslocalizado de las cadenas poliméricas. Debido a esto, y para contrarrestar tales cargas, es necesario que especies presentes, generalmente en la solución (llamados dopantes), ingresen a la matriz polimérica. Si en este estado el polímero se reduce, las cargas positivas sobre él desaparecerán y por lo tanto las especies que las balanceaban deberán abandonar al polímero. La polianilina ocupa un lugar especial entre los PCE, en virtud a que el proceso de dopado, y por consecuencia su condición conductora, puede producirse por oxidación (química o electroquímica) o por protonación, **Figura 12**.



**Figura 12.** Mecanismos de dopado de la polianilina: la forma conductora es la poliemeraldina protonada (en el centro), que puede ser obtenida por oxidación de la polieucoemeraldina (abajo), o por protonación de la poliemeraldina (arriba).

Este proceso de dopado es de importancia crucial y ha sido evocado para explicar el efecto sobre la selectividad de membranas de intercambio iónico modificadas con este polímero. De acuerdo con diversos estudios si una membrana de intercambio catiónico es modificada con la PANi, en medio ácido se dopará formando una barrera positiva que obstaculizará el paso a cationes que porten una carga mayor, por ejemplo los cationes divalentes.

En estudios más recientes se ha podido poner en evidencia el papel que juega tanto la estructura de los depósitos como el balance hidrófilo/hidrófobo de las diferentes formas químicas de la PANi sobre la selectividad de membranas modificadas, **Figura 13**, [5].



*Figura 13. Números de transporte real del contraión en función de la concentración de la solución de  $\text{NaNO}_3$ .*

De acuerdo con estos estudios, el aumento en la selectividad en la membrana con PANi reducida (PANi<sub>red</sub>) está relacionado con su morfología, ya que si la PANi está reducida posee canales más cerrados que cuando la PANi está oxidada. De acuerdo con diferentes autores [4], se ha podido conocer que si el diámetro de los poros se incrementa, entonces la exclusión de Donnan se vuelve menos efectiva debido a que la cantidad creciente de solución contenida en ellos facilita que las especies de cualquier signo (contraiones y coiones incluidos) presentes en esa porción de solución

puedan moverse libremente atravesándolos. Por el contrario, en canales más angostos, la exclusión de los coiones es más efectiva y por tanto solo pasarán los contraiones.

Como ya se mencionó arriba, la oxidación electroquímica puede permitir el dopado de la PANi, pero también las metodologías de principio electroquímico pueden ser utilizadas para obtener PANi. Es más, en la literatura especializada se muestran ejemplos concretos para modificar a las membranas por estas vías empleando polímeros conductores.

## **2.2. Síntesis de la polianilina PANi**

De acuerdo con la bibliografía, la obtención de este polímero puede llevarse a cabo por oxidación de la anilina en medio ácido empleando un agente oxidante (síntesis química) o por la imposición de un potencial a través de un electrodo metálico (síntesis electroquímica).

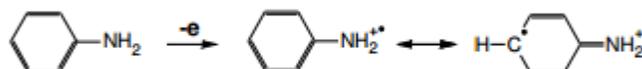
Para el primero, los agentes más utilizados son el  $\text{FeCl}_3$  o el persulfato de amonio en medio ácido sulfúrico. Sin embargo, la vía química de síntesis implica también la obtención de subproductos y la generación de desechos químicos variados.

Afortunadamente, la oxidación por la vía electroquímica ha resultado muy eficiente ya que es posible controlar la cantidad y la estructura morfológica del polímero formado, el cual al adherirse al electrodo permite separarlo de la disolución simplemente al retirar el electrodo. Aprovechando esto, se ha demostrado que la anilina es capaz de polimerizar sobre la superficie de materiales muy diversos, tales como la pasta de carbón o membranas selectivas.

En la literatura se pueden encontrar una gran variedad de trabajos en los que se emplean diferentes técnicas electroquímicas para obtener este polímero, entre las cuales sobresalen los métodos a potencial o corriente constante y los de barrido de potencial (voltamperometría cíclica).

Una ventaja de la síntesis electroquímica de la polianilina u otros polímeros conductores con respecto a la síntesis química radica en la posibilidad de controlar la cantidad, el tamaño y la estructura del polímero.

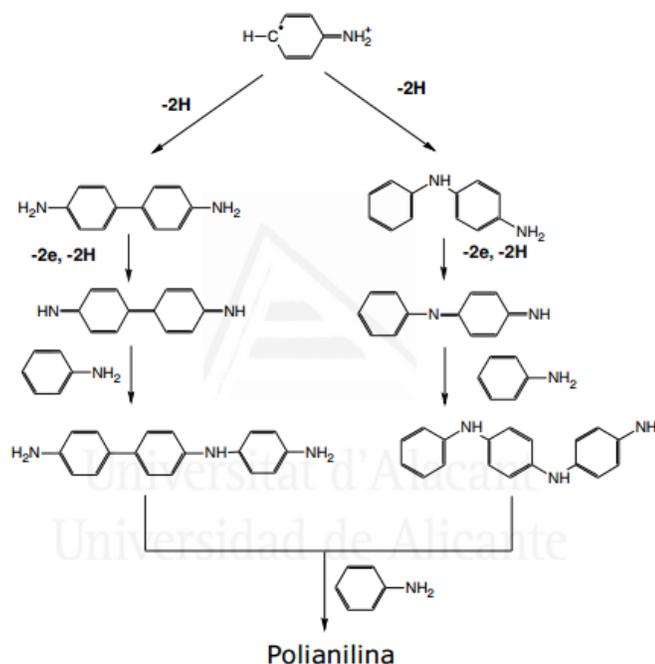
Independientemente del método de síntesis de la polianilina, el primer paso del mecanismo de polimerización es la formación de un radical catión, **Figura 14**.



**Figura 14.** Formación de un radical catión.

Este radical catión presenta estructuras en resonancia, las cuales reaccionan para dar lugar a un dímero, quien se estabiliza perdiendo a dos H<sup>+</sup> y generar un dímero neutro.

El dímero formado puede oxidarse de nuevo y reaccionar con otros radicales, haciendo crecer a la cadena, **Figura 15**.



**Figura 15.** Esquema del mecanismo de polimerización de la polianilina propuesto por Bard y col [].

### 2.3. Síntesis de la película de PANi sobre las membranas de intercambio iónico.

Tal y como se mencionó en el apartado anterior, la PANi puede ser sintetizada o bien utilizando el método químico o bien utilizando el método electroquímico

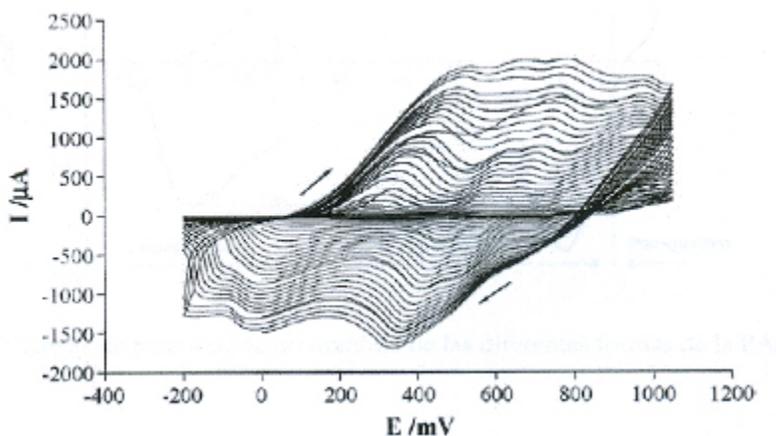
En nuestro caso, utilizaremos el método electroquímico para llevar a cabo la síntesis de películas de PANi en nuestras membranas de intercambio iónico.

El principal limitante que presenta este método para llevar a cabo la modificación de las membranas, es hacer el contacto entre la membrana y el electrodo de trabajo. Sin embargo, en la literatura se muestran diferentes ejemplos para tratar de superar este limitante, como por ejemplo, P. Sivaraman et al [], propuso la modificación de membranas catiónicas utilizando una tela de grafito como electrodo, sobre el cual se adhiere la membrana e impone una corriente constante para llevar a cabo la electropolimerización. Sin embargo, Montes et al [], propuso un método mucho más sencillo, el cual consistió en adherir la membrana a un electrodo de pasta de carbón y hacer un barrido de potencial para llevar a cabo la electropolimerización de la anilina.

Esta metodología presenta la ventaja de que la membrana no es dañada durante el proceso y además, pueden limpiarse los restos de pasta utilizando un solvente adecuado.

El resultado de estas metodologías, es la obtención de películas superficiales de PANi sobre la membrana.

En la **Figura 16**, se muestra la electropolimerización de la PANi con la metodología de Montes et al.



**Figura 16.** Respuesta voltamperometrica de la polimerización de la anilina obtenida durante el barrido de potencial a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Con este método se puede controlar con más precisión el espesor de la película depositada sobre la membrana, ya que esta crece con cada ciclo de barrido de potencial.

Estos autores, concluyeron en sus estudios que el número ideal de ciclos para obtener películas superficiales era de 40 ciclos, ya que vieron que al aplicar un barrido de potencial por 60 ciclos o más, el polímero penetraba a través de la membrana atravesando los microcanales de esta hasta alcanzar el otro lado de la membrana.

Además, otra ventaja que presenta el utilizar esta metodología para llevar a cabo la modificación de nuestras membranas es la posibilidad de controlar el carácter redox de la película de PANi.

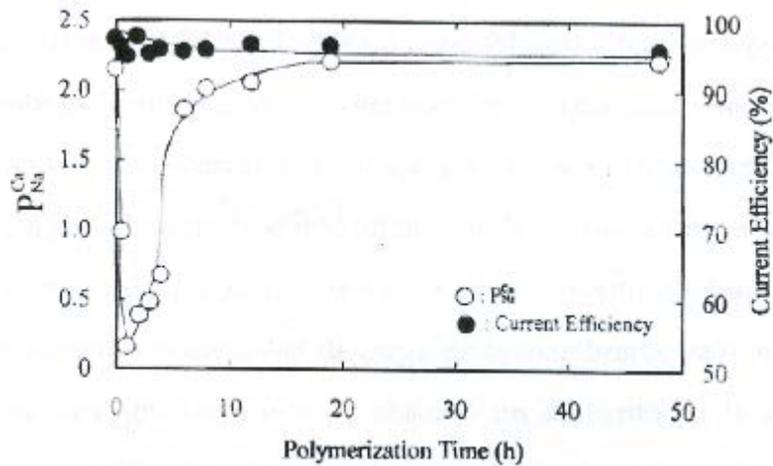
En la zona de potenciales entre -100 y 350 mV predomina la forma totalmente reducida de la PANi, mientras que en potenciales mayores que 1000mV, se tiene la forma totalmente oxidada. Esto quiere decir que la imposición de potencial a la película puede dar lugar a la transición de una forma química a otra según convenga.

#### **2.4. Propiedades de las membranas de intercambio iónico modificadas con PANi.**

Tras modificar una membrana con películas de PANi, éstas adquieren nuevas propiedades.

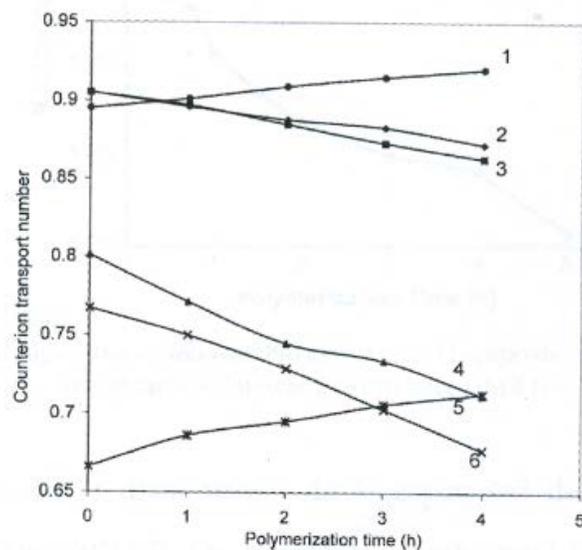
T.Sata et al [], encontraron que la conductividad de una membrana de intercambio catiónico con una película superficial de PANi aumentaba con el tiempo de polimerización hasta un máximo de  $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  en una hora y que después esta empezaba a bajar conforme el tiempo de polimerización aumentaba, **Figura 17**. Además, también encontraron que la selectividad hacia el ion  $\text{Na}^+$  había mejorado como consecuencia de este aumento de conductividad.

Esto es debido a que en estas condiciones, la PANi presenta cargas positivas que repelen con menor intensidad a los iones  $\text{Na}^+$  debido a su menor carga.



**Figura 17.** Cambio en la conductividad y en la selectividad en los iones  $Ca^{+2}$  relativo a los iones de  $Na^+$  en función del tiempo de la polimerización de la PANi sobre una membrana catiónica.

R.K.Nagarale et al [], modificaron membranas de intercambio anionico y catiónico con películas de PANi y reportaron una disminución en la selectividad de la membrana catiónica y un aumento en la selectividad de la membrana aniónica después de ser modificadas a diferentes tiempos de polimerización, **Figura 18**.

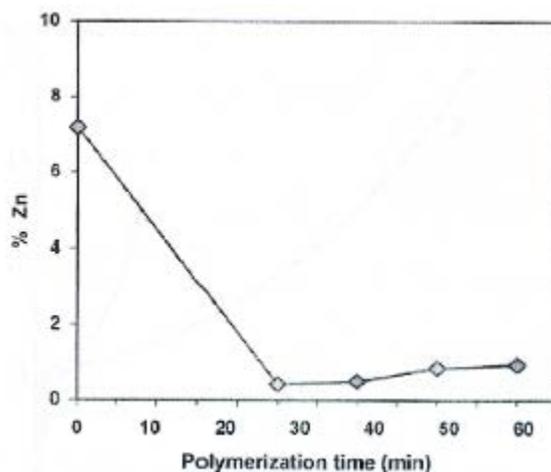


**Figura 18.** Números de transporte del contraión en la membrana en función del tiempo de polarización de la PANi en diferentes soluciones electrolíticas.

Según estos autores, la pérdida en la selectividad de la membrana catiónica se debe a que la PANi incorpora grupos base débil los cuales alteran la densidad de carga en la superficie de la membrana catiónica ya que esta posee grupos ácido fuerte, dando lugar a una disminución de la capacidad de intercambio iónico.. En el caso de las membranas aniónicas se observó el caso contrario.

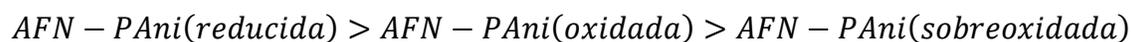
Además, la PANi cambia la hidrofiliidad de la membrana, aumentando su selectividad hacia los iones menormente hidratados.

Otros trabajos [], reportan que la modificación de una membrana catiónica con una película superficial de PANi aumenta la selectividad hacia los protones respecto a cationes metálicos como  $Zn^{+2}$  y  $Cu^{+2}$ , debido a que la película protonada de PANi actúa como una barrera electrostática que repele con mayor fuerza estos cationes, **Figura 19**.



**Figura 19.** Porcentaje de paso del ion  $Zn^{+2}$  en función del tiempo de polimerización de la PANi sobre la membrana catiónica.

Por otra parte, cuando se modifica una membrana de intercambio anionico con películas de PANi imponiéndoles un cierto carácter redox empleando la metodología propuesta por Montes y col [], la permeabilidad de las membranas sigue el siguiente orden:



Lo cual indica que el carácter redox de la película de PANi afecta a las propiedades de transporte de la membrana modificada.

### **3. Justificación y objetivos.**

#### **3.1. Justificación.**

Las membranas de intercambio iónico son poderosas herramientas que se utilizan en numerosas aplicaciones industriales de desarrollo tecnológico. En estos casos se requieren de membranas con características específicas que las membranas comerciales actuales no poseen.

Entre las diferentes opciones que se ofrecen para superar esta limitante se cuenta con la modificación de las propiedades selectivas de las membranas de intercambio iónico mediante películas de polímeros conductores electrónicos (PCE).

La polianilina (PANi) es un polímero conductor electrónico que posee diferentes propiedades que la hacen un candidato idóneo para este propósito. Entre sus características sobresalen la facilidad relativa para obtenerla, su alta resistencia eléctrica, sus propiedades redox y sobre todo, las propiedades asociadas a las diversas formas químicas en las que puede existir.

Particularmente, en las investigaciones que se han llevado a cabo hasta ahora, se ha empleado la polianilina PANi para maximizar las propiedades de transporte de las membranas selectivas, pero aún no es clara la función que desempeñan sus diferentes formas químicas en dichas propiedades.

#### **3.2. Objetivo.**

El objetivo que se ha propuesto en este trabajo es modificar membranas comerciales AFX mediante la deposición electroquímica de películas superficiales de PANi y estudiar las diferentes propiedades de transporte que adquieren estas al aplicarles diferentes estados redox.

### **4. Materiales y metodología experimental.**

Los materiales y métodos empleados en este trabajo se presentan a continuación empezando con las características de la membrana, la naturaleza de las soluciones y materiales utilizados para la modificación superficial de las membranas con la película de PANi y los métodos experimentales utilizados para obtener los parámetros que permitirán cuantificar el efecto de estas modificaciones.

#### 4.1. Membrana

La deposición de las películas de PANi se realizó sobre una membrana de intercambio anionico AFX (Tokuyama Soda Co. Ltd. Japan). Esta membrana es homogénea y contiene grupos NR3+ como cargas fijas. Algunas de las principales características de este tipo de membranas se muestran en la **Tabla 1**.

*Tabla1. Principales características de la membrana AFX.*

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Tipo	Permeable a aniones, fuertemente básica
Característica	Alto coeficiente de difusión del ácido
Resistencia eléctrica	1.0 $\Omega\text{cm}^2$
Resistencia al estallido	3.0 $\geq$ 0.25 MPa
Espesor	0.17 mm
Aplicaciones	Diálisis por difusión

De acuerdo a las indicaciones del fabricante la membrana AFX debe ser conservada en una solución de NaCl al 3 %, así como en un lugar oscuro y fresco [1]. Por lo cual se decidió recortar la membrana en tramos de 26 x 26 cm, los cuales se introdujeron en bolsas Ziploc, que se llenaron con solución de NaCl al 3 % y se sellaron. Posteriormente éstas fueron guardadas en una gaveta en donde se encuentran en ausencia de luz y la temperatura se mantiene fresca. Sin embargo, antes de ser utilizada, debido al tiempo de almacenamiento de esta, fue necesario aplicarle un pretratamiento con el fin de restablecer su hidratación. Para ello, los cortes de la membrana se pusieron en una disolución de H2SO4 1 M por al menos 24 h antes de ser modificadas.

#### 4.2. Electrodo de trabajo.

La modificación de las membranas se realizó empleando un electrodo de pasta de carbón que fue preparado con polvo de grafito ( $<50\ \mu\text{m}$ , Merck) y nujol (Alfa Aesar) como aglomerante, en una relación en masa de 63:37 respectivamente. La pasta generada se colocó en un tubo para permitir un mejor manejo al adherir sobre ella la membrana de estudio, **Figura 20**.



*Figura 20. Electrodo de pasta de carbón.*

#### 4.3. Disoluciones.

La solución de anilina utilizada para la modificación de las membranas se preparó a partir de anilina grado reactivo marca SIGMA, la cual fue destilada y guardada en refrigeración antes de usarse, y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 97% de pureza marca Fermont. Para modificar las membranas con películas puras de PANi se utilizó una solución de anilina 0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.

#### 4.4. Modificación de las membranas de intercambio anionico AFX con películas de PANi.

La modificación superficial de las membranas se realizó utilizando un procedimiento de naturaleza electroquímica optimizado en el Laboratorio de Electroquímica del CIEP. Éste consiste en obtener las películas de polianilina (PANi), empleando una solución de anilina en medio ácido, con ayuda del método galvanostático o cronopotenciometro, que consiste en imponer una corriente controlada constante entre el electrodo de trabajo y el auxiliar por medio

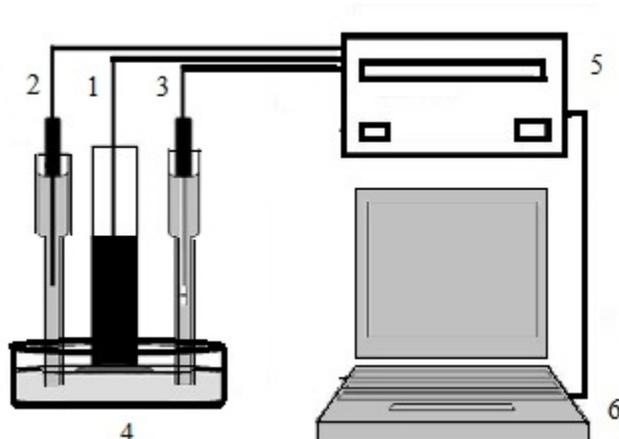
de un galvanostato, obteniendo así el potencial que se forma entre ambos electrodos. Todo esto es posible gracias a que la membrana de interés se adhiere sobre un electrodo de pasta de polvo de grafito, el cual posee propiedades conductoras de un metal y ofrece la posibilidad de realizar la electropolimerización de la polianilina (PAni) sobre su superficie.

En la **Figura 21** podemos observar el esquema del montaje experimental que se emplea para la modificación de las membranas con películas de PAni. Este sistema está constituido por una celda de vidrio la cual es llenada con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M y con soluciones electrolíticas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M las cuales contienen monómero de anilina en una concentración 0.1 M. Esta celda de vidrio puede alojar a tres electrodos:

- Electrodo de trabajo: electrodo de pasta de carbón, el cual sirve de soporte para adherir la membrana y poder depositar electroquímicamente la película de PAni. Este electrodo se preparó realizando una mezcla de 60 % de grafito en polvo (Merck) y 40 % de nujol (Alfa Aesar).
- Electrodo de referencia: Electrodo de Ag/AgCl marca Bass.
- Electrodo auxiliar: Electrodo de alambre de platino en forma de espiral marca Bass.

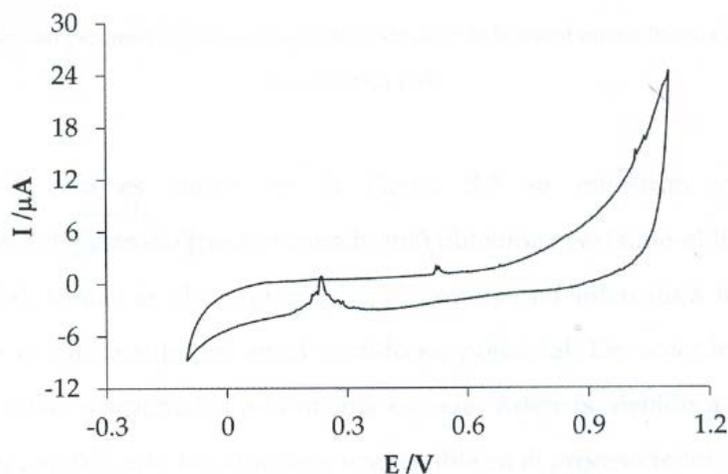
Los tres electrodos se conectan a un potenciostato galvanostato PAR 273A, el cual es controlado por una PC.

Antes de realizar la modificación de los cortes de la membrana, estos se deben introducir en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M por 24 horas, ya que se ha visto que la inmersión de las membranas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M previo a su modificación mejora la adherencia de las membranas al electrodo de pasta de carbón y genera la obtención de películas de PAni mas homogéneas.



**Figura 21.** Montaje del sistema para la modificación de las membranas con películas de PANi por voltamperometría cíclica, (1) Electrodo de pasta de carbón con la membrana adherida, (2) Electrodo de Platino con extensión de vidrio llenada con solución de  $H_2SO_4$  1 M, (3) Electrodo de Ag/AgCl con extensión de vidrio llenada con solución de  $H_2SO_4$  1 M, (4) Celda de vidrio, (5) potenciostato galvanostato, (6) PC.

Como siguiente paso se obtiene la respuesta voltamperométrica del electrodo de pasta sin la membrana en  $H_2SO_4$  1 M (barriendo en un rango de potencial desde -100 hasta 1000 mV) para comprobar que este esté libre de contaminación, **Figura 22**, de modo que no afecte en el proceso de polimerización de la anilina sobre la membrana.

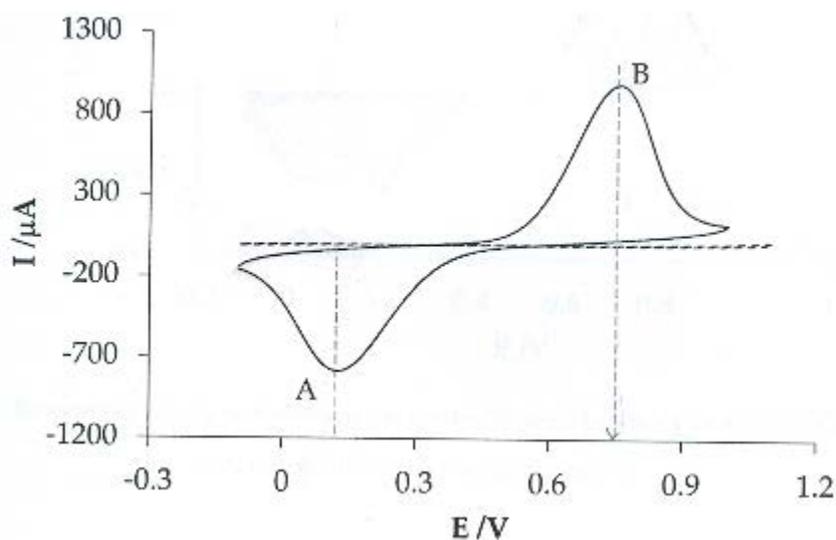


**Figura 22.** Respuesta voltamperométrica del electrodo de pasta en  $H_2SO_4$  1M a  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

De acuerdo con esta curva, no se presenta ningún pico de corriente relacionado a un proceso faradaico en una amplia zona de potencial, a excepción de las corrientes de oxidación y reducción del oxígeno a partir de potenciales más positivos que +900 mV o más negativos que -100 mV.

Esto indica que el electrodo está libre de impurezas que pudieran afectar en el proceso de polimerización.

Una vez que se comprobó que el electrodo de pasta está limpio, se procede a pegar la membrana AFX al electrodo de pasta y se obtiene la respuesta voltamperométrica del conjunto electrodo de pasta/membrana en  $H_2SO_4$  1 M (empleando el mismo rango de potencial que el usado para el electrodo de pasta) con la finalidad de comprobar su carácter inerte, **Figura 23**.



*Figura 23. Respuesta voltamperométrica del electrodo de pasta y de la membrana adherida al electrodo de pasta en  $H_2SO_4$  1M.*

De acuerdo con la figura, se puede observar claramente que la respuesta voltamperométrica cambia drásticamente al momento de adherir la membrana al electrodo de pasta. En ella se observan dos picos de corriente situados a +800 (pico A) y 100 mV (pico B), los cuales parecen estar relacionados a la misma especie.

Después se cambia la solución de  $H_2SO_4$  1 M de la celda de vidrio, por la solución electrolítica que contiene monómero de anilina, cuidando que únicamente una de las caras de la membrana haga contacto superficial con la solución. Una vez armado el sistema con la técnica de cronopotenciometría se realiza la electrodeposición de la película de PANi sobre la membrana imponiendo un pulso de corriente constante de 0.4 mA durante un tiempo de 5 min.

Estos valores de intensidad y tiempo aplicados para la llevar a cabo la electropolimerización de la PANi en la membrana fueron escogidos basándonos un estudio de investigación realizado por el alumno en doctorado Gerardo Avila Rodríguez, en el cual se obtuvo que a dichos valores de intensidad y tiempo se obtiene una deposición de la PANi sobre las membranas más homogénea.

Una vez que se realiza la electrodeposición de la película de PANi se desprende la membrana del electrodo de pasta y se enjuaga con cloroformo, y con la ayuda de un ultrasonido se eliminan de ésta los últimos vestigios de pasta de carbón y subproductos de la electrosíntesis. Después de esto la membrana se enjuaga con agua desionizada y se seca.

Con la finalidad de verificar si la película de PANi se adhirió a la membrana, ésta se pega nuevamente al electrodo de pasta (cuidando que el lado de la membrana que está en contacto con el electrodo de pasta sea el mismo que estuvo en contacto cuando se realizó la electrosíntesis) para obtener la respuesta voltamperométrica de las dos caras de la membrana aplicando diferentes velocidades de barrido (50, 75, 100, 125, 150 y 200  $\text{mVs}^{-1}$ ) en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M libre de monómero. Después la membrana se desprenderá del electrodo de pasta y se volverá a enjuagar con cloroformo con la ayuda del ultrasonido, para finalmente conservarla en solución de NaCl 0.1 M.

Solo en una de las caras de la membrana aparecerá la respuesta típica de la PANi, mientras que en la otra, deberá presentarse la respuesta de la membrana sola ya que si no fuera ese el caso, nuestra membrana no serviría porque parte de la PANi que se ha sintetizado en una de las caras de la membrana habría traspasado esta.

#### **4.5. Asignación del carácter redox a las películas superficiales de PANi.**

La asignación de la condición redox de los depósitos de PANi depositadas sobre las membranas se realizó al imponerle durante 20 minutos un pulso de potencial ( $E_{\text{apl}}$ ) entre -200 mV y 900 mV. Dependiendo del potencial que se aplicó al conjunto membrana/PAni el estado redox de los depósitos de PANi variará de un estado reducido a más oxidado.

Para llevar a cabo esto, se procedió a adherir la membrana por la cara modificada al electrodo de pasta. Posteriormente, el conjunto electrodo/membrana/PAni fue inmerso en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M libre de monómero y se le impuso un valor de potencial. En la **Tabla 2** se especifican

los valores de potencial impuesto a diferentes membranas modificadas así como su denominación.

**Tabla 2.** Valores de potencial aplicados ( $E_{apl}$ ) a las diferentes membranas modificadas con PANi.

Membrana	$E_{apl}/mV$
R1	-200
R2	150
R3	400
R4	550
R5	750
R6	900

Una vez terminado este paso, se procedió a separar la membrana del electrodo y a enjuagarla con cloroformo en un baño ultrasónico para eliminar los vestigios de pasta. Finalmente, los cortes de membrana fueron guardadas en una solución de NaCl 0.1 M antes de caracterizarlas.

#### **4.6. Caracterización de las membranas selectivas modificadas a diferentes estados redox.**

Para caracterizar las membranas modificadas de diferente condición redox se obtuvieron los siguientes parámetros: número de transporte aparente ( $t_a$ ) del contraión, capacidad de intercambio iónico (IEC) y el porcentaje de agua en la membrana (WC). Las metodologías empleadas para obtener dichos parámetros se describen brevemente en los siguientes párrafos.

##### **4.6.1. Determinación de la capacidad de intercambio iónico.**

La capacidad de intercambio iónico determina la capacidad que tiene la membrana para retener o liberar iones positivos.

El equipo utilizado para llevar a cabo la determinación de este parámetro es un espectrofotómetro GENESIS 10S UV-VIS.

Es un parámetro relacionado con la concentración de los grupos fijos y el principio de su metodología se basa en aprovechar las propiedades ácido-base de los grupos fijos.

Para ello, la membrana fue equilibrada en 100 ml de solución normalizada de  $\text{KNO}_3$  1M durante 24 horas. Después, la membrana se enjuago con agua desionizada y se equilibró en 500 ml de solución normalizada de  $\text{NaCl}$  0.1M también durante 24 horas.

La capacidad de intercambio iónico fue determinada por el aumento de la basicidad de la solución de  $\text{KNO}_3$ .

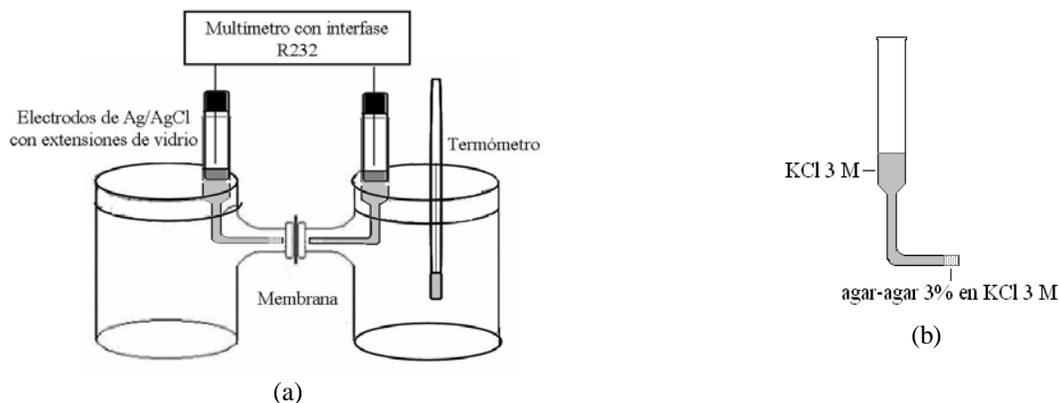
$$IEC = \frac{VC}{w_s}$$

donde V representa el volumen empleado de valorante empleado, C su concentración y  $w_s$  es el peso seco de la membrana.

#### 4.6.2. Determinación del número de transporte aparente.

En la **Figura 24** se puede observar el montaje experimental empleado para la determinación del número de transporte aparente por el método de las celdas de concentración. El dispositivo está compuesto por dos celdas de vidrio las cuales poseen un canal circular especial de un centímetro de diámetro. Entre los canales de ambas celdas se coloca la membrana de estudio. Adicionalmente en cada celda se coloca un electrodo de  $\text{Ag} | \text{AgCl}$  en una extensión de vidrio en forma de “L” la cual en su punta contiene un tapón hecho con una mezcla de agar y solución de  $\text{NaCl}$  3 M, y el resto de la extensión es llenada con  $\text{NaCl}$  3 M. Los electrodos de referencia se conectan a un multímetro para realizar las mediciones de los potenciales de membrana ( $E_m$ ) generados en función del tiempo. En virtud a que no se puede utilizar directamente esta metodología para obtener el número de transporte del contraión ( $\text{NO}_3^-$ ) empleando dos soluciones de igual concentración, una de las celdas fue llenada con soluciones de  $\text{NaNO}_3$  de diferente concentración que dependía del valor de la concentración de interés, manteniendo constante (concentración de interés) la concentración de  $\text{NaNO}_3$  en la otra celda [2]. El valor de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  variable fue se escogió de tal modo que fuera inferior al valor de interés. El par de soluciones empleado para determinar el número de transporte aparente a una concentración de  $\text{NaNO}_3$  0.1 M. fue:





**Figura 24.** (a) Dispositivo utilizado para determinar el número de transporte aparente de las membranas. (b) Esquema de las extensiones de vidrio preparadas para alojar a los electrodos de referencia que permitieron medir el potencial de membrana.

Para la obtención del número de transporte aparente de las membranas a una concentración de interés se emplearán los valores de potencial obtenidos con los diferentes pares de concentraciones y de acuerdo con la siguiente ecuación se trazaran gráficos de  $E_m$  vs  $\ln(a_1/a_2)$ .

$$E_m = (2t_{ap(i)} - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

La determinación numérica de los números de transporte a la concentración de concentración ( $\text{NO}_3^-$ ) deseada se realizara empleando las pendientes de las curvas  $E_m$  vs  $\ln(a_1/a_2)$  y con ayuda de la ecuación (1) se tiene:

$$m = (2t_{ap(i)} - 1) \frac{RT}{F} \quad (2)$$

de la cual, el número de transporte aparente del contraión,  $t_{ap(i)}$  es

$$t_{ap(i)} = \left( \frac{mF}{RT} + 1 \right) \frac{1}{2} \quad (3)$$

#### 4.6.3. Determinación del porcentaje de agua en la membrana.

El contenido de agua de la membrana depende de diferentes parámetros, como la naturaleza del polímero, la naturaleza de los grupos fijos y su concentración en la membrana, los contraiones en la membrana, el grado de entrecruce y la homogeneidad de la membrana.

En la membrana una parte del agua se encuentra libre, otra esta débilmente unida a la base polimérica y otra está relacionada a la esfera de solvatación de las cargas fijas y los contraiones.

El principio para determinar el contenido de agua en la membrana, consiste en evaporar el agua contenida en esta mediante un secado a temperatura constante. Para esto, se dejó la membrana en agua desionizada por 24 horas.

Una vez transcurridas las 24 horas, los cortes de membrana se extrajeron del agua y se colocaron entre dos pedazos de papel absorbente especial con la finalidad de secar el agua que escurría. Después de esto se registró el peso de las membranas secas y se colocaron en crisoles para introducir las a una estufa a una temperatura de 65° C durante 8 horas. Cabe señalar que cada dos horas se sacaban los recortes de la estufa para monitorear su peso y observar la variación de este en función del tiempo.

El porcentaje de humedad de la membrana ser calculado a partir de la siguiente ecuación.

$$\%H = \frac{w_0 - w_8}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

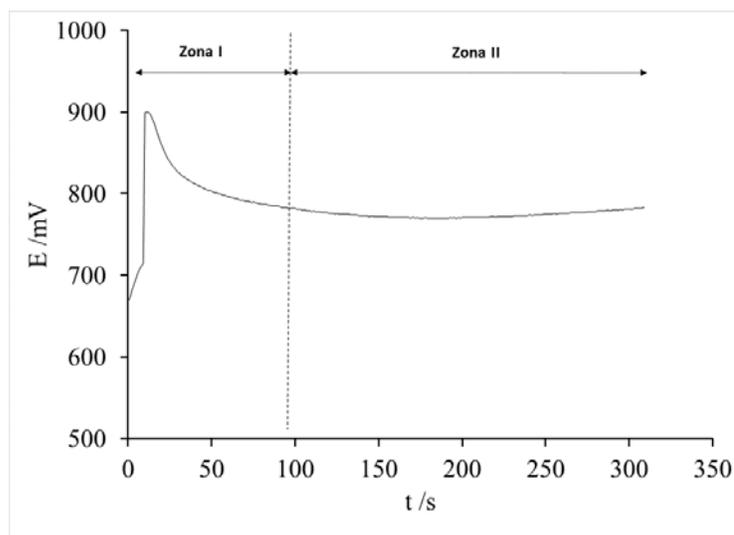
En esta ecuación %H representa el porcentaje de Humedad,  $w_0$  y  $w_8$  representan el peso inicial así como el peso después de 8 horas de secado en la estufa a 65° C de los recortes de membrana respectivamente.

## 5. Resultados y discusión.

Los resultados obtenidos en este trabajo serán mostrados y discutidos en diferentes partes. Se iniciara con la selección de las membranas que se van a emplear para la caracterización de las mismas. Posteriormente se mostrara el efecto del potencial aplicado a las películas de PANi evaluando la capacidad de intercambio iónico, el número de transporte aparente y el porcentaje de agua en la membrana.

### 5.1. Electrosíntesis de las películas de PANi sobre las membranas.

La modificación con depósitos de PANi obtenidos a corriente constante de las membranas, generó un perfil típico de potencial del conjunto pasta/membrana (electrodo de trabajo) en función del tiempo, como el que se muestra a continuación en la **Figura 25**.



*Figura 25. Perfil típico de la evolución del potencial del electrodo (pasta/membrana) en función del tiempo de pulso de corriente. Membrana RI.*

Como se puede ver, el perfil E-t puede dividirse en dos zonas según el comportamiento del potencial:

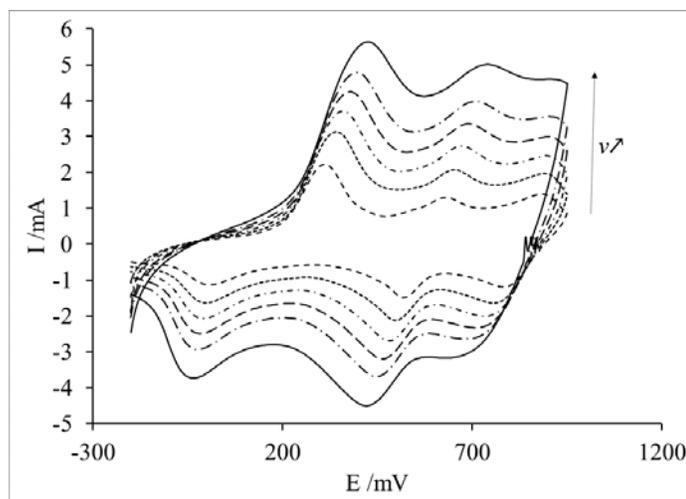
Zona I. El potencial se incrementa drásticamente en los primeros instantes del pulso de corriente para luego disminuir asintóticamente hasta un valor constante.

Zona II. El potencial mantiene un valor prácticamente constante entre 770 y 780 mV durante todo el tiempo restante del pulso de corriente.

El comportamiento del potencial en ambas zonas está asociado a procesos particulares que se desarrollan en la interface pasta/membrana/solución: En primer lugar en los primeros instantes del pulso, la corriente suministrada al sistema se invierte en cargar a la interface electroquímica, por lo que el potencial aumenta drásticamente. Una vez ocurrido este proceso la corriente suministrada se invierte en formar gérmenes de polianilina, los cuales constituyen las primeras etapas de formación del depósito de PANi. Esta etapa, al igual que en los depósitos metálicos, implica una variación asintótica del potencial del electrodo. Una vez que los gérmenes son estables, éstos aumentan a un tamaño tal que dos gérmenes se traslapan para formar uno más grande. Este proceso continua hasta que se a cierto tiempo la corriente suministrada se utiliza exclusivamente para incrementar la cantidad de PANi formada. Este proceso se caracteriza por la constancia del potencial de electrodo.

## 5.2. Características electroquímicas de las películas de PANi adheridas a las membranas.

Una vez modificadas las membranas se procedió a identificar el estado de las películas utilizando voltamperometría cíclica en medio de ácido sulfúrico libre de monómero. En la **Figura 26** se muestra una serie típica de voltamperogramas obtenidas a diferentes velocidades de barrido.

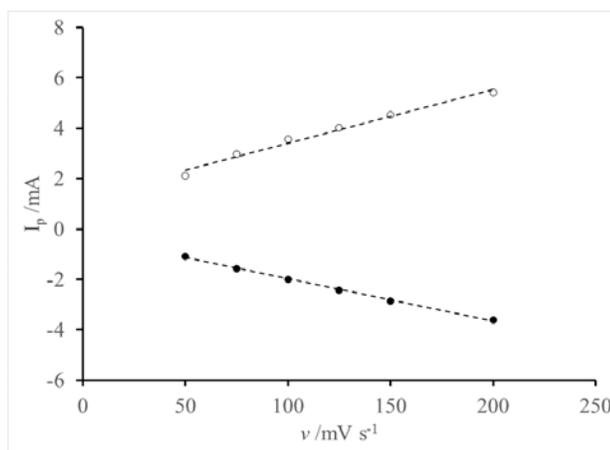


**Figura 26.** Respuestas voltamperométrica de una membrana modificada con PANi a diferentes velocidades de barrido (50, 75, 100, 125, 150 y 200  $\text{mVs}^{-1}$ )

De acuerdo con estas curvas, se puede apreciar en primer lugar que todos los voltamperogramas obtenidos corresponden a la respuesta típica de la PANi en medio ácido [7]; es decir, las respuestas voltamperométricas poseen tres picos de corriente tanto en el cuadrante de corrientes anódicas como en el de corrientes catódicas. En el caso de los picos anódicos situados entre 850 mV y 900 mV y 250 mV y 400 mV, reflejan el proceso oxidorreducción de la polianilina en los que se involucran dos etapas de transferencia de carga. La primera etapa de oxidación produce la transformación de la leucoemeraldina al estado emeraldina protonada y corresponde al pico de oxidación en el voltamperograma situado entre 250 mV y 400 mV. La segunda etapa es la oxidación progresiva pero incompleta de la emeraldina en pernigranilina entre 850 mV y 900 mV. En el caso de los picos de corriente que se sitúan entre estos dos pares de picos se atribuyen generalmente a la reacción redox de la p-benzoquinona y su intensidad indica el grado de sobreoxidación del polímero.

Estos voltamperogramas muestran también que a medida que la velocidad de barrido se incrementa, toda la respuesta en corriente se incrementa.

En la **Figura 27**, se muestran las corrientes de uno de los picos (el situado a potenciales más catódicos) a diferentes velocidades de barrido.



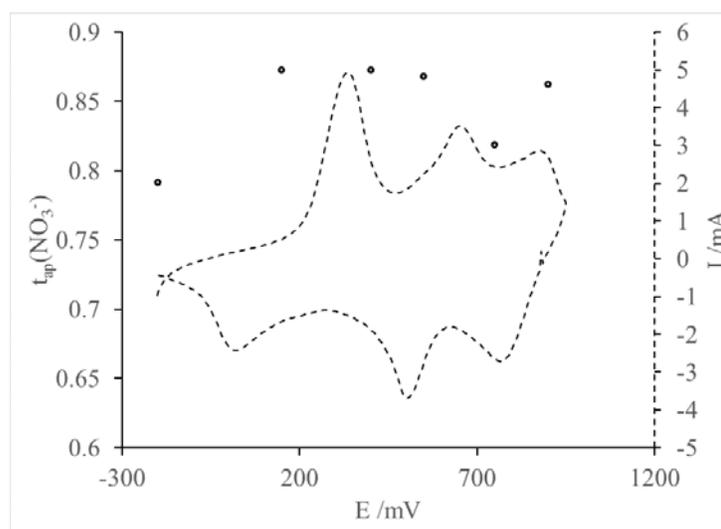
**Figura 27.** Curvas de la corriente del pico A ( $I_{pa}$ ) en términos de la velocidad de barrido ( $v$ ) para las películas de polianilina depositadas sobre una membrana de intercambio aniónico..

Según lo reportado en la bibliografía [7], el comportamiento proporcional observado en la **Figura 27** de la corriente de pico ( $I_p$ ) en términos de la velocidad de barrido ( $v$ ) es característico de un material electroactivo adsorbido sobre el electrodo pasta/membrana, por lo tanto, se asegura que PANi se encuentra adherida en todas las membranas y que posee propiedades oxidorreducción activadas.

### 5.3. Número de transporte aparente del ion nitrato en función de la condición redox de los depósitos de PANi.

En la **Figura 28**, se presentan los valores del número de transporte aparente del contraión en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi sobre las membranas de intercambio iónico.

De acuerdo con estos datos se puede observar claramente una influencia sobre el número de transporte del potencial aplicado al depósito y por consecuencia de su condición redox. Así, cuando se aplica un potencial negativo el número de transporte de la membrana modificada es próximo a 0.8. Por otra parte si el pulso de potencial se sitúa en las proximidades del pico menos anódico (entre +200 y +650 mV, el número de transporte se mantiene prácticamente constante y próximo a 0.9.



**Figura 28.** Número de transporte aparente del nitrato ( $t_{ap}(\text{NO}_3^-)$ ) en función del potencial aplicado al depósito presente sobre la membrana de intercambio iónico. (La línea discontinua corresponde a un voltamperograma del depósito de PANi presente sobre la membrana).

Por último si el pulso se sitúa en la zona del pico más anódico, entonces el número de transporte pasa de un valor bajo cuando el pulso es muy cercano al pico intermedio (próximo a 0.75 para cuando el pulso es de +700 mV) a un valor alto al aplicar un pulso de potencial alejado al pico anódico intermedio (próximo a 0.875 cuando el pulso es de +900 mV).

Este comportamiento del número de transporte ilustra claramente el efecto del carácter redox de la PANi sobre la selectividad de las membranas modificadas, ya que si se retoma lo mencionado en el párrafo 4.2, dependiendo de la zona de potencial en el voltamperograma la PANi presentará diferente. De acuerdo con esto, se observa que la condición redox es la responsable del

comportamiento obtenido del  $t_{ap}$  sobre la selectividad de la membrana, ya que cada forma química posee diferentes propiedades.

Por una parte, es del conocimiento general que los depósitos de la PANi cuando se encuentran en la forma reducida (leucoemeraldina) poseen una superficie más ondulada y nodulosa, en virtud a las interacciones entre los grupos R–NH–R presentes. Estas características hacen que el depósito posea poros más amplios en los que se pueda alojar solución y por lo tanto más coiones ( $\text{Na}^+$ ) pueden atravesar a la membrana. Esta es la situación cuando se le aplica un pulso de potencial a la PANi de -200 mV, lo que lleva a un número de transporte del nitrato próximo a 0.8.

Si el pulso de potencial aplicado al depósito de PANi se localiza en los alrededores del pico menos anódico, entonces se está produciendo la transición entre la leucoemeraldina y la emeraldina protonada (ver Figura 2). Esto lleva a que los depósitos sean más lisos y más compactos debido a las repulsiones entre las cargas desarrolladas en el polímero; sin embargo, debe señalarse que el depósito no forma una pared positiva, debido a que la cantidad de cargas positivas desarrolladas es baja ya que se puede dar la formación de la emeraldina base (la cual no está protonada). Estas características de los depósitos son las que producen poros más cerrados en ellos y por tanto a una mayor y más efectiva exclusión de los coiones, lo que se refleja en números de transporte entre 0.85 y 0.90.

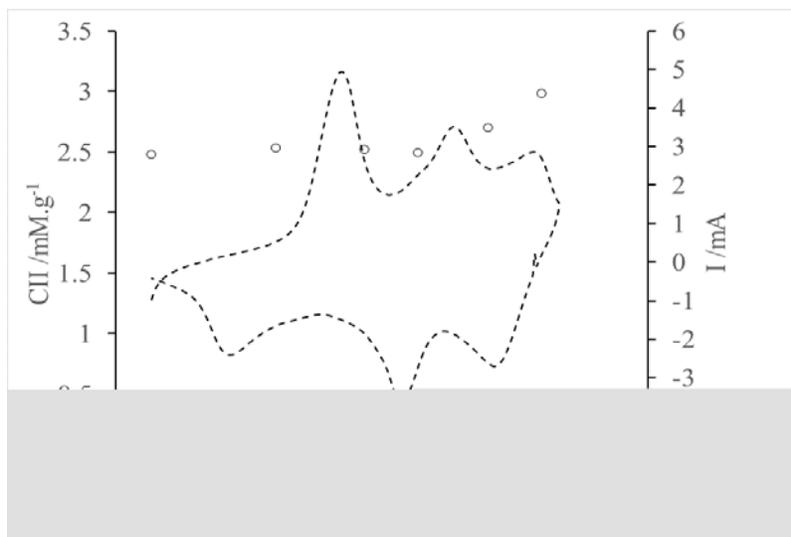
En el caso en que el pulso de potencial aplicado a la PANi se encuentre en las cercanías del pico más anódico, entonces se está produciendo la oxidación progresiva pero incompleta de la emeraldina en pernigranilina. Esto lleva a más creación de cargas positivas y por consecuencia a depósitos más compactos con canales más cerrados. Esto traería que la exclusión del coion fuese más efectiva respecto a todos los casos de potenciales más negativos aplicados; sin embargo no se observa este comportamiento cuando se aplica el pulso de 750 mV. Tal parece que los datos obtenidos de  $t_{ap}$  en esta sección de membrana no son adecuados debido posiblemente a que ese corte de la membrana no posee las mismas características que los otros cortes.

Se puede obtener una mayor información de esto a través del análisis de los parámetros determinados en la caracterización como por ejemplo de la capacidad de intercambio iónico (CII) y del porcentaje de humedad en la membrana (%Humedad).

#### 4.4 Determinación de la capacidad de intercambio iónico (CII).

Un análisis detallado de los valores de CII, **Figura 29**, muestra que cuando se impone un potencial de -200 mV la CII de la membrana es de 2.48 mM/g y que cuando el pulso de potencial ronda la zona del pico menos anódico, los valores de CII tienen un ligero incremento para situarse en valores prácticamente constantes: 2.53 (150 mV), 2.52 (400 mV) y 2.50 (600 mV).

Por otra parte si el pulso de potencial se sitúa en la zona de potencial del pico más anódico, entonces la CII aumenta progresivamente conforme el pulso de potencial aplicado es más positivo: 2.70 (700 mV) y 2.98 (900 mV).

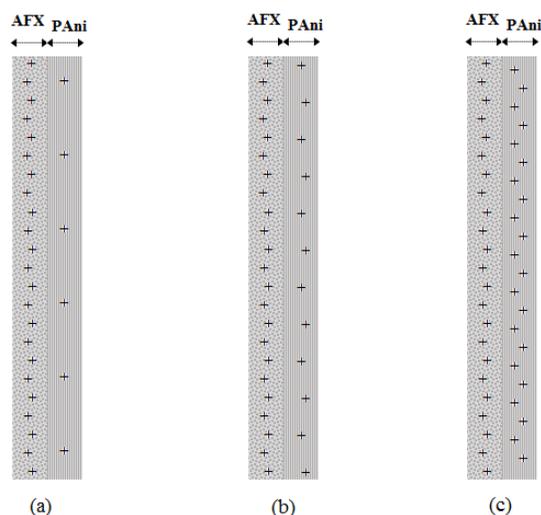


**Figura 29.** Capacidad de intercambio iónico (CII) en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi presentes sobre las membranas de intercambio iónico.

Este comportamiento sin duda tiene relación con lo que se mencionó en el párrafo anterior, ya que la forma química de la PANi debe de afectar la CII en virtud a la generación de especies protonadas en diferente proporción. En este contexto se tiene que al aplicar un pulso de potencial

situado en la zona del pico menos anódico, el depósito de PANi desarrolla cargas positivas debido a la generación de la emeraldina protonada. No obstante esta especie no está presente en gran cantidad en esta zona de potencial. Eso se traduce en que la CII en esta zona aumenta ligeramente respecto al valor de CII cuando se aplica un pulso muy catódico.

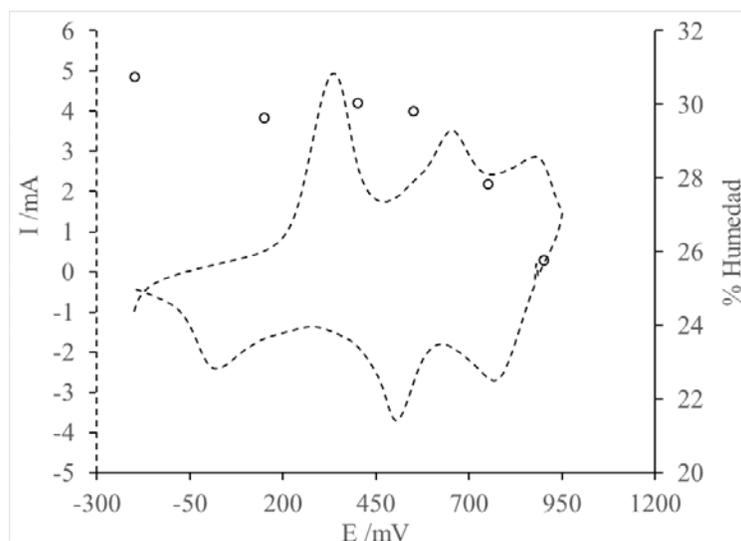
En este sentido el incremento en el valor de CII conforme el pulso de potencial es más positivo (en la zona del pico más anódico) está relacionado sin duda al incremento de la cantidad de pernigranilina en el depósito de PANi presente sobre la membrana. En la **Figura 30**, se muestra la evolución de la proporción de cargas positivas en el depósito de PANi presentes sobre la membrana cuando se le aplica un potencial cada vez más positivo:



**Figura 30.** Representación esquemática de la generación de cargas positivas del depósito de PANi presente sobre la membrana en función del pulso de potencial aplicado: (a) -200 mV, (b) entre 250 y 400 mV y (c) entre 700 y 900 mV.

#### 4.5 Determinación del porcentaje de humedad.

Las consideraciones descritas anteriormente también son válidas cuando se analizan los datos de porcentaje de humedad en las membranas modificadas por depósitos de PANi de diferente carácter redox, **Figura 31**.



**Figura 31.** Porcentaje de humedad (%Humedad) en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi presentes sobre las membranas de intercambio iónico.

Como se aprecia claramente, a medida que se le impone un potencial más anódico al depósito de PANi el carácter oxidado va incrementándose lo que trae una disminución marcada del porcentaje de humedad. Este comportamiento es un poco sorprendente debido a que si la membrana/PAni desarrolla más cargas a medida que se le impone un potencial cada vez más anódico, debido a que se dopa a los depósitos, y que se refleja en el incremento de la IEC, su porcentaje de agua debería ser más alto que el de las membranas a las que se les impone un potencial menos anódico; sin embargo, parece que existe otro efecto que invierte este comportamiento. Efectivamente, este efecto podría ser la alta rugosidad de la superficie de la película de polianilina reducida, la cual afecta el balance hidrofobicidad/hidrofilicidad. El análisis de la literatura sugiere que existen dos factores principales que afectan el balance hidrofóbico/hidrofílico de la superficie. El primero es la naturaleza química de los grupos funcionales en la superficie: grupos polares son hidrofílicos mientras que grupos no polares son hidrofóbicos. El segundo factor es el micro y nanorelieve de la superficie. De acuerdo con Wenzel [8], la rugosidad puede incrementar la hidrofobicidad si el ángulo de contacto sobre una superficie de un material dado es más grande que  $90^\circ$ , mientras que un efecto contrario se produce si el ángulo de contacto es inferior a  $90^\circ$ , entonces la rugosidad incrementa la hidrofilicidad.

En el caso de las membranas modificadas efectivamente las superficies deberían de tener diferente balance hidrofóbico/hdrofílico, pues poseen rugosidades diferentes y grupos funcionales de diferente polaridad (grupos N-H, C=N). Por ejemplo, la membrana modificada con el depósito reducido (con el pulso de -200 mV) posee una superficie de características hidrofóbicas variadas pero es más ondulada y menos lisa que las membranas modificadas a las que se les impone un pulso cada vez más anódico. Esto genera que la membrana modificada con la película de PANi reducida aloje agua en las microcavidades en las que se encuentran las regiones de leucoemeraldina (alta hidrofobicidad) y por lo tanto se vea reflejado en el valor total de la cantidad de agua.

## 6. Conclusiones

Como conclusión a este trajo de investigación se puede decir que se obtuvieron de forma reproducible membranas modificadas con depósitos de PANi de diferente condición redox.

En cuanto a la caracterización de estas membranas, se puede decir que la PANi que posee un carácter reducido presenta la más baja selectividad, posiblemente debido a que la leucoemeraldina (forma reducida de la PANi) poseen canales más amplios, mientras que a medida que posee un carácter más oxidado, la PANi evoluciona de la leucoemeraldina a la emeraldina protonada y si su carácter es más anódico entonces pasa de emeraldina en pernigranilina. Estas últimas formas de la PANi poseen canales más angostos, los cuales excluyen más efectivamente al coión y por lo tanto ven incrementada su selectividad.

## 7. Referencias.

- [1] V. Kochkodan, N. Hilalpara, *Desalination* 356 (2015) 187–207.
- [2] M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, p. 27, Springer, 2008.
- [4] C. Klaysom, S.-H. Moon, B. P. Ladewig, G.Q. Max Lu, L. Wang, *J. Membr. Sci.*, 371 (2011) 37–44.
- [5] J. Alan Quezada, *Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UASLP* (2014).
- [6] J.G. Avila, *Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UASLP* (2012).
- [7] M. Ramírez, *Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UASLP* (2009).
- [8] Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 988–994.