



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias Químicas

Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas.

Tesis que para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencias Químicas

Presenta:

Luis Manuel Alvarez Cerda

Director de Tesis:

Dr. Antonio Montes Rojas

Codirectora de Tesis:

Dra. Luz María Torres Rodríguez



UASLP-Sistema de Bibliotecas

Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas. © 2026 por Luis Manuel Álvarez Cerda se distribuye bajo una licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Electroquímica adscrito al Centro de Investigación y Estudios de Posgrados de la Facultad de Ciencias Químicas, en el periodo comprendido entre enero de 2018 y julio de 2026, bajo la dirección del Dr. Antonio Montes Rojas y fue apoyado por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación correspondiente a la beca 175898 de donde se obtuvieron recursos para la realización del trabajo.

El programa de Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000520. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 175898 con el mismo Número de CVU.

Los datos del trabajo titulado Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias Químicas
Programa de Doctorado

Formato D15

Solicitud de Registro de Tesis Doctorado

San Luis Potosí SLP a junio /
19 /2026

Comité Académico

En atención a: Dr. Fidel Martínez Gutiérrez

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de título de tesis de Doctorado, el cual quedo definido de la siguiente manera: Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas que desarrollará el/la estudiante: Luis Manuel Alvarez Cerda bajo la dirección del Dr. Antonio Montes Rojas y Co-dirección de la Dra. Luz María Torrez Rodríguez.
Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

Luis Manuel Alvarez Cerda

Dr. Antonio Montes Rojas

Anexar documento de aprobación de un Comité de Ética en caso de haberlo requerido.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Posgrado en Ciencias en Ciencias Químicas

Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas.

Tesis que para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencias Químicas

Presenta:

Nombre del Alumno Alvarez Cerda Luis Manuel

SINODALES:

Presidente:

Dra. Guadalupe Vázquez Rodríguez

Secretario:

Dr. Israel Rodríguez Torres

Vocal:

Dra. Saraí Vega Rodríguez

Vocal:

Dra. Luz María Torres Rodríguez

Vocal:

Dr. Antonio Montes Rojas.

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

Julio 2026

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dr. Antonio Montes Rojas: Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Luz María Torres Rodríguez: Codirector de tesis. Adscrita al Posgrado en XXX de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Saraí Vega Rodríguez. Adscrito al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Israel Rodríguez Torres. Adscrito al posgrado en Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Guadalupe Vázquez Rodríguez. Adscrito a la Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica y Materiales de la Universidad de Guanajuato, Gto.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias Químicas
Programa de Doctorado

Formato D5

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a junio/ 17 /2026

En la ciudad de San Luis Potosí el día 17_ del mes de junio del año 2026 El que suscribe Luis Manuel Alvarez Cerda Alumno del programa de posgrado en Ciencias Químicas adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dr. Antonio Montes Rojas y cede los derechos del trabajo titulado Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección luis.alvarez@uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Luis Manuel Alvarez Cerda



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias Químicas
Programa de Doctorado

Formato D28

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí, S.L.P. a 1 de julio del 2026

L.B. Reyna Nayeli Ortíz Quintero
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ittenticate para la tesis titulada "Caracterización de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas" presentada por el autor Luis Manuel Alvarez Cerda. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias Químicas. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 29 % excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE:

Dr. Fidel Martínez Gutiérrez
Coordinador Académico del Posgrado
en Ciencias Químicas

Dedico esta tesis doctoral, con profunda gratitud y amor, a las personas que han sido el fundamento de mi vida y la fuerza que me impulsó a alcanzar este sueño.

A mi esposa y a mi hija, por ser la luz que ilumina cada uno de mis pasos, por su amor incondicional, su paciencia infinita y por inspirarme cada día a ser una mejor persona y un mejor profesional. Cada sacrificio realizado durante este camino cobra sentido al compartir este logro con ustedes.

A mi madre, por ser el ejemplo más grande de fortaleza, perseverancia y entrega. Gracias por creer siempre en mí, por tu apoyo incondicional y por enseñarme, con tu ejemplo, que el esfuerzo, la honestidad y el trabajo constante son el camino para alcanzar las metas más altas.

A mi hermano, por su cariño, confianza y palabras de aliento, que en los momentos más difíciles me recordaron la importancia de seguir adelante y nunca dejar de crecer.

En el ámbito académico, expreso mi más sincero y profundo agradecimiento a mi asesor, el Dr. Antonio Montes Rojas, cuya confianza, dedicación, paciencia y extraordinaria guía hicieron posible la culminación de este trabajo. Su rigor científico, compromiso con la investigación y generosidad para compartir su conocimiento marcaron de manera trascendental mi formación como investigador. Sin su invaluable apoyo, esta tesis jamás habría sido una realidad.

Mi más profundo reconocimiento también a la Dra. Luz María Torres Rodríguez por su acompañamiento, sus valiosas observaciones y sus acertados consejos, los cuales enriquecieron significativamente el desarrollo de esta investigación y contribuyeron a mi crecimiento profesional.

Finalmente, expreso mi más sincero agradecimiento a mis compañeros y amigos del Laboratorio de Electroquímica. Su apoyo, compañerismo, disposición para compartir conocimientos y amistad hicieron de este largo recorrido una experiencia profundamente enriquecedora. Con ustedes compartí desafíos, aprendizajes, momentos de incertidumbre y también grandes satisfacciones, dejando recuerdos que permanecerán conmigo mucho más allá de la culminación de esta tesis.

Este trabajo representa mucho más que un logro académico; es el reflejo del amor, la confianza, el esfuerzo compartido y el respaldo de todas las personas que caminaron conmigo a lo largo de este proceso.

Resumen

Los fenómenos asociados a una membrana de intercambio iónico (MII) en contacto con una solución iónica, tales como su selectividad y el transporte de iones, ocurren comúnmente cuando un ion se aproxima a la superficie de la membrana. Debido a ello, si se produce un cambio en la región interfacial MII/Solución, es de esperarse que estos procesos se vean afectados. Por ejemplo, si la superficie de la MII se modifica con un polímero conductor electrónico (PCE), entonces su selectividad y los fenómenos asociados al transporte iónico cambiarán.

Estos cambios pueden cuantificarse mediante parámetros como la permselectividad, el ángulo de contacto y otros, los cuales están relacionados con el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico de su superficie. En este trabajo se reporta la caracterización de muestras de una membrana comercial de intercambio aniónico modificadas voltamétricamente con polianilina (PAni) obtenida a diferentes temperaturas (10, 15 y 20 °C).

Entre los principales resultados obtenidos, se encontró que al aumentar la temperatura de síntesis de la PAni, la permselectividad de la membrana aumenta de 0.757 a 0.782 y posteriormente a 0.808. En contraste, se observó un comportamiento opuesto en el caso del ángulo de contacto, ya que un incremento en la temperatura de síntesis provoca un mayor carácter hidrofílico, disminuyendo dicho ángulo de 67° a 53° y posteriormente a 50°.

De acuerdo con este trabajo, estas tendencias en las propiedades de las membranas modificadas están relacionadas con las características morfológicas de los depósitos de PAni, las cuales son conferidas por la variación de la temperatura de síntesis.

Palabras clave: membrana de intercambio aniónico, polianilina, voltamperometría cíclica, cronopotenciometría, curvas corriente–potencial.

Abstract

Phenomena associated with an ion-exchange membrane (IEM) in contact with an ionic solution, such as its selectivity and ionic transport, commonly occur when an ion approaches the membrane surface. Because of this, if a change occurs in the IEM/Solution interfacial region, then it is expected that these processes will be affected. For example, if the IEM surface is modified with an electronic conducting polymer (ECP), then its selectivity and the phenomena associated with ionic transport will change. These changes can be quantified by parameters such as the permselectivity, the contact angle, and others, and are associated with the hydrophilic/hydrophobic balance of its surface. This work reports the characterization of commercial anion-exchange membrane samples modified voltammetrically with polyaniline (PAni) obtained at different temperatures (10, 15, and 20 °C). Among the main results obtained, it was found that with an increase in synthesis temperature of the PAni, the membrane's permselectivity will increase from 0.757 to 0.782 to 0.808. While contrary behavior is observed in the case of the contact angle, since an increase in the synthesis temperature will cause a greater hydrophilic character when going from 67° to 53° to 50°. According to this work, these trends in the properties of the modified membranes are related to the morphological characteristics of PAni deposits conferred by the variation in the synthesis temperature.

Keywords: anion-exchange membrane, polyaniline, cyclic voltammetry, chronopotentiometry, current–potential curve

Índice General

Introducción.....	1
Antecedentes	4
1.1 Generalidades de las Membranas de intercambio iónico.....	4
1.2 Selectividad de las membranas de intercambio iónico.....	5
1.3 Polímero conductor electrónico: Polianilina.....	10
1.4 Estado del arte de la modificación de membranas de intercambio iónico con polímeros conductores electrónicos	18
1.5 Resultados obtenidos en el Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP	19
1.6 Resultados obtenidos por otros grupos de investigación ajenos al Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP	28
Justificación.....	40
Hipótesis.....	42
Objetivo general	43
Objetivos específicos	43
Versión previa del manuscrito enviado a publicación.....	44
Conclusión.....	100
Referencias	102
Glosario de símbolos.....	110

Índice de figuras

Figura 1. Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio iónico. Figura adaptada de Fan et al. (2023)	4
Figura 2. Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio iónico. Figura adaptada de Fan et al. (2023)	5
Figura 3. Cantidad de grupos fijos en la membrana vs concentracion de coiones en la misma membrana.....	7
Figura 4. Representación esquemática del esqueleto conjugado de un ICP con alternancia entre enlaces sencillos y dobles. Adaptada de la referencia (Balint et al. 2014).	12

Figura 5. Esquema del mecanismo de formación de polarones a partir de unidades quinona-imina protonada y su deslocalización en la estructura para dar lugar a la estructura polarónica. Figura adaptada de la referencia (Silva et al., 2014).	13
Figura 6. Evolución de la estructura de bandas del PANi en sus diferentes formas químicas. Adaptada de la referencia (Syed & Dinesan, 1991).	14
Figura 7. Estados de oxidation de la PANi, a) completamente reducido, leucoemeraldina base, b) completamente oxidado, pernigranilina base, c) mitad oxidado mitad reducido, emeraldina base y d) forma conductora de emeraldina base, emeraldina sal. Adaptada de la referencia (Jaramillo — Tabares et al., 2012).	15
Figura 8. Radical catiónico de anilina (anilinio), a) formación, b) estructuras de resonancia. Adaptada de la referencia (Sayed & Dinesan, 1991).	16
Figura 9. Mecanismo de polimerización de polianilina. Adaptada de la referencia (Kerileng et al., 2012).	17
Figura 10. Evolución de la respuesta electroquímica de la PANi en el proceso de polimerización desde el primer ciclo al cuadragésimo ciclo. 100 mV/s.	18
Figura 11. Número de publicaciones en función del tiempo en diferentes buscadores de referencias bibliográficas. www.scopus.com, www.sciencedirect.com, búsqueda en octubre 2020.	19
Figura 12. Respuestas voltamperométricas de las películas de PANi después de haberles asignado un carácter reducido (a), oxidado (b) y sobreoxidado durante 30 minutos en una solución de H ₂ SO ₄ libre de monómero. Figura adaptada de la referencia (Avila, 2009).	20
Figura 13. Respuestas voltamperométricas de las películas de PANi depositadas sobre las membranas después de diferentes números de ciclos de barrido de potencial obtenidas en una solución de ácido sulfúrico 0.5M a 100 mV /s. Figura adaptada de la referencia (Machorro, 2011).	21
Figura 14. a) Numero de transporte y b) % de agua en función de los diferentes ciclos empleados para modificar a las MIA. Figura adaptada de la referencia (Machorro, 2011).	21

Figura 15. Gráfica de los valores del flujo de agua evaporada J (H ₂ O) en función del número de ciclos de barrido empleados para modificar a las membranas (Díaz, 2017).....	22
Figura 16. Voltamperograma cíclico de una película de PAni donde se señalan las zonas de potencial en las que predominan sus diferentes estructuras químicas (Pelayo, 2015).	23
Figura 17. Número de transporte del nitrato en función del potencial aplicado a los depósitos de PAni presentes sobre la membrana comercial (Pelayo, 2015).....	24
Figura 18. Capacidad de intercambio iónico (CII) en función del potencial aplicado a los depósitos de PAni presentes sobre las membranas de intercambio iónico (Pelayo, 2015).	25
Figura 19. Gráfica de capacidad de intercambio (CI) de las membranas modificadas electroquímicamente con (□) PAni pura y con (o) PAni-PESNa y (--) la membrana sin modificar en función del tiempo transcurrido desde la modificación de la membrana (Jiménez, 2016).	25
Figura 20. Curva de la corriente de pico (I _p), del pico anódico localizado entre 0 y 200 mV, en función del número de ciclos de barrido empleado para modificar a las membranas a diferente temperatura (Rodríguez, 2020).	26
Figura 21. Caracterización de las membranas modificadas a diferentes ciclos de barrido y dos temperaturas diferentes en función de: a) número de transporte, b) capacidad de intercambio iónico, c) porcentaje de agua y d) corriente límite. Figura adaptada de la referencia (Rodríguez, 2020).	27
Figura 22. Comportamiento de la conductividad de las membranas modificadas y sin modificar en función de la concentración estudiando dos tipos de especies iónicas. Figura adaptada de la referencia (Berezina & Kubaisi, 2006).	29
Figura 23. Curvas de polarización de la membrana sin modificar y modificada con PAni en 0.05 M NaCl. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2007). .	30
Figura 24. a) Membrana sin polimerización, b) polimerizada por 5 horas y c) polimerizada por 24 horas. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2007).	30

Figura 25. Comportamiento de a) conductividad, b) permeabilidad y c) espesor de las membranas modificadas en función del tiempo de polimerización. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2007).....	31
Figura 26. Microscopias de las MIC a) sin modificar, b) modificadas por 5 horas y c) modificadas 30 días con PANi. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2008).	32
Figura 27. Microscopía de fuerza atómica de las MIC, a) sin modificar, b) modificadas por 5 horas y c) modificadas 30 días con PANi. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2009).	32
Figura 28. a) Permeabilidad y b) conductividad a diferentes concentraciones de HCl para 1) MIC, y MIC modificada con PANi a 2) 10, 3) 20, 4) 30 y 5) 40 minutos. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2013).	33
Figura 29. % de fuga de Zn a través de la MIC modificada con PANi. Figura adaptada de la referencia (Samui et al., 2007).....	34
Figura 30. Porcentaje de remoción de dos diferentes cationes utilizando diferentes membranas sin modificar y modificadas con PANi-agente dopante. Figura adaptada de la referencia (Van Der Bruggen et. al., 2015).	34
Figura 31. Ángulo de contacto y retención de agua de las membranas modificadas. Figura adaptada de la referencia (Van Der Bruggen et. al., 2015)..	35
Figura 32. Porcentaje de remoción de las diferentes MIC modificadas con diferentes cantidades de PANi después de 2 h. Figura adaptada de la referencia (Van Der Bruggen et. al., 2015).....	36
Figura 33. Curvas de polarización de la MIA y MIA/PANi. Figura adaptada de la referencia (Melnikov & Shkirskaya, 2019).	37
Figura 34. Velocidad de formación del polímero a diferentes temperaturas. Figura adaptada de la referencia (Gholamian & Contractor, 1988).	38

Introducción

Las membranas de intercambio iónico (MII) son materiales sintéticos delgados de naturaleza polimérica que han encontrado aplicación en diversos dominios de la técnica, como por ejemplo para obtener agua potable (electrodialisis), energía (gradientes de concentración, celdas de litio), hidrógeno (electrolisis del agua) o para concentrar compuestos de interés (electrodeionización capacitiva). Esta versatilidad de las MII es posible en virtud de que poseen en su seno, entre otros componentes, a especies químicas ionizables fijadas a una matriz polimérica, cuando se ponen en contacto con una solución iónica, que funcionan como una barrera que obstruye el paso a iones de igual signo de carga, en tanto que a iones de signo contrario de carga la atraviesan sin enfrentar oposición alguna. Así, de acuerdo con esto, en algunos de los diversos dominios de la técnica en la que son utilizadas, una de las propiedades que se requiere de las MII es la de permitir el paso solo a ciertas especies con características bien definidas de carga y de tamaño (propiedad denominada en algunos casos selectividad o permselectividad) de entre todas las especies iónicas que se encuentran en solución. Cabe señalar que el proceso de selectividad está constituido de diferentes etapas entre las cuales se encuentran algunas que poseen una naturaleza puramente interfacial. Por ejemplo, cuando un ion pasa de la fase solución, en la que se encuentra inicialmente, a la fase sólida de la membrana, este proceso se va a ver afectado por las propiedades de la membrana y por la composición de la solución con la que se encuentra en contacto. En el caso de las propiedades de la membrana que pueden influir en la selectividad se encuentra el tipo y cantidad de grupos ionizables, así como el entretendido de la red polimérica que le da soporte mecánico, denominado grado de entrecruce. En cuanto a la solución que está en contacto con la membrana, es importante considerar como factores influyentes en su selectividad a la cantidad, carga, grado de solvatación y tamaño de las especies que están autorizadas a atravesarla. Así, si se cambia alguna de las propiedades mencionadas de la membrana o de la solución entonces se impactará en el proceso de selectividad. En este sentido, existen diversos trabajos que muestran las variadas estrategias existentes para mejorar la selectividad de una membrana de

intercambio iónico jugando precisamente con los factores señalados anteriormente. Un ejemplo es el uso de la polianilina (PAni) para inducir cambios en las propiedades de transporte iónico en la membrana. Para que esto sea posible la PAni cuenta con diversas propiedades, las cuales son función del método de preparación y de las condiciones de síntesis. Por ejemplo, si se utiliza un método electroquímico como la voltamperometría cíclica (CV) para preparar depósitos de PAni sobre electrodo metálico se obtienen cantidades controlables de material en el que cada una de las formas químicas estables del polímero, como la sal de emeraldina, la cual posee cargas positivas en todo el esqueleto del polímero en virtud de los grupos $=\text{NH}^+ -$, es identificable en un intervalo de potencial bien específico. Además, si la temperatura de la solución de síntesis se baja, entonces el material poseerá una estructura más ordenada y por consiguiente un grado de entrecruce mayor. No obstante, la interrogante que se genera en este tipo de líneas de investigación es de saber si se pueden extender estas propiedades de la PAni a depósitos presentes en las membranas de intercambio iónico y en qué medida impactan a los diferentes parámetros que expresan su selectividad.

Para responder a estas y otras preguntas, en la literatura se han reportado diversos trabajos en los que se explora el efecto de estas propiedades de la PAni en la selectividad de una membrana de intercambio iónico comercial, los cuales han podido demostrar que las cargas desarrolladas por el polímero funcionan como una barrera electrostática a los iones de alta valencia; sin embargo, en estos casos la metodología utilizada para preparar al polímero es de naturaleza química y a temperatura constante, por lo que sus propiedades morfológicas como su cristalinidad son muy difíciles de controlar. Por otra parte, existen esfuerzos en utilizar metodologías electroquímicas para controlar mejor a las características de los depósitos de PAni presentes en una membrana comercial; sin embargo, según nuestro conocimiento, no existen reportes en los que se hayan podido controlar rigurosamente las propiedades de la PAni depositada.

Por lo tanto, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos al estudiar muestras de una membrana de intercambio aniónico comercial modificadas con depósitos de polianilina obtenidos voltamperométricamente con diferentes valores de temperatura. A estas muestras de membrana se les determinaron diferentes

propiedades para evaluar el efecto de la temperatura de síntesis de los depósitos de PANi.

Antecedentes

1.1 Generalidades de las Membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico (MII) son materiales generalmente en forma de láminas, cuya composición consiste de una red de cadenas poliméricas que contienen grupos funcionales iónicos cargados fijos y contraiones móviles que contrarrestan la carga eléctrica de los grupos fijos. Si la membrana contiene grupos fijos que portan un mismo tipo de carga, las MII se pueden clasificar en dos grupos: (a) membranas de intercambio aniónico (MIA), cuando los grupos fijos portan cargas positivas, o (b) membranas de intercambio catiónico (MIC), cuando la membrana contiene grupos fijos cargados negativamente. En ambos casos cuando la membrana se encuentre en contacto con una solución, solo permitirá el paso a especies que porten una carga de signo opuesto a la de las cargas fijas, denominados como contraiones. En tanto que las especie con igual signo de carga a la de las cargas fijas, denominados coiones, serán rechazados en su intento por atravesar a la membrana (Strathmann, 1981), (Cornell, 2010). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestra un esquema de la estructura polimérica de una membrana de intercambio catiónico.

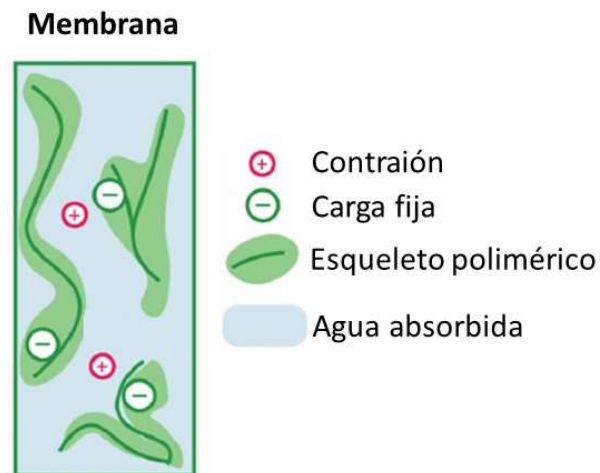


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio iónico. Figura adaptada de Fan et al. (2023)

Debido a esta propiedad a las membranas de intercambio iónico también se les conoce como selectivas. Cabe señalar que el proceso de selectividad es complejo dado que intervienen diversos factores, tanto de la membrana como de la solución que se encuentra en contacto con ella. Sin embargo, una membrana selectiva ideal excluye completamente a los coiones de la membrana dando lugar al fenómeno de exclusión de Donnan.

1.2 Selectividad de las membranas de intercambio iónico

En la literatura se ha documentado que la selectividad de una membrana de intercambio iónico puede deberse a diferentes causas, como por ejemplo por la carga eléctrica que portan, pero también por la magnitud de la carga que portan, por ejemplo entre iones mono y divalentes con igual signo de carga (entre Li^+ y Mg^{2+}).

Para entender este concepto más fácilmente se va a considerar que una membrana de intercambio catiónico se encuentra en contacto con una solución de un electrolito 1:1 monovalente, por ejemplo NaCl

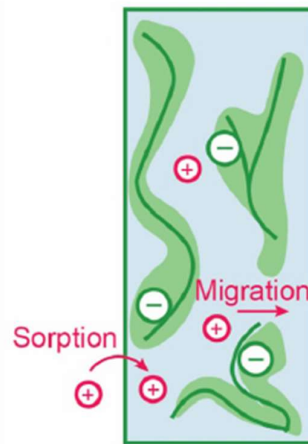
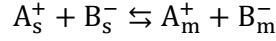


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio iónico. Figura adaptada de Fan et al. (2023)

Así, cuando un ion pasa de un lado al otro de una membrana, el proceso se divide en dos partes: el ingreso de un ion (contraión o coión) desde la solución próxima a la membrana hacia la membrana, conocido como sorción, el cual puede estar

influido por diferentes efectos (Lu et al., 2022) como su tamaño, su carga o su afinidad a la matriz polimérica. Este proceso se constituye en un equilibrio al considerar la salida de la membrana de esas especies hacia la solución,



En el que los subíndices s y m corresponde a la fase solución y membrana respectivamente. De acuerdo con esto, el equilibrio tiene asociada una constante de equilibrio k dada por

$$k = \frac{c_{(m)}^+ c_{(m)}^-}{c_{(s)}^+ c_{(s)}^-}$$

La condición de electroneutralidad en la membrana implica

$$c_{(m)}^+ = c_{(m)}^- + c_{R^-(m)}$$

En tanto que para electrolitos monovalente completamente disociados se tiene

$$c_{(s)} = c_{(s)}^+ = c_{(s)}^-$$

Combinando estas tres ecuaciones se tiene

$$\frac{c_{(m)}^+}{c_{(m)}^-} = \frac{[c_{(m)}^- + c_{R^-(m)}]^2}{k(c_{(s)})^2}$$

Debido a que la membrana es de intercambio catiónico (cargas fijas aniónicas) la concentración de los coiones en la membrana $c_{(m)}^-$ va a ser muy pequeña comparada con la concentración de las cargas fijas $c_{R^-(m)}$, por lo que

$$c_{R^-(m)} \gg c_{(m)}^-$$

Llevando a

$$c_{(m)}^- + c_{R^-(m)} \approx c_{R^-(m)}$$

De modo que

$$\frac{c_{(m)}^+}{c_{(m)}^-} = \frac{1}{k} \left[\frac{c_{R^-(m)}}{c_{(s)}} \right]^2$$

Esta expresión puede graficarse en la forma

$$\frac{c_{(m)}^+}{c_{(m)}^-} = \frac{[c_{R^-(m)}]^2}{k} \left[\frac{1}{c_{(s)}} \right]^2$$

En la que el termino $\frac{[c_{R^-(m)}]^2}{k}$ incluye a cantidades constantes como la concentración de grupos fijos $c_{R^-(m)}$ y la constante k (posiblemente desconocida). Así, se traza la curva $\frac{c_{(m)}^+}{c_{(m)}^-} \times \frac{k}{[c_{R^-(m)}]^2}$ vs $\left[\frac{1}{c_{(s)}}\right]^2$, que se observa en la Figura 3.

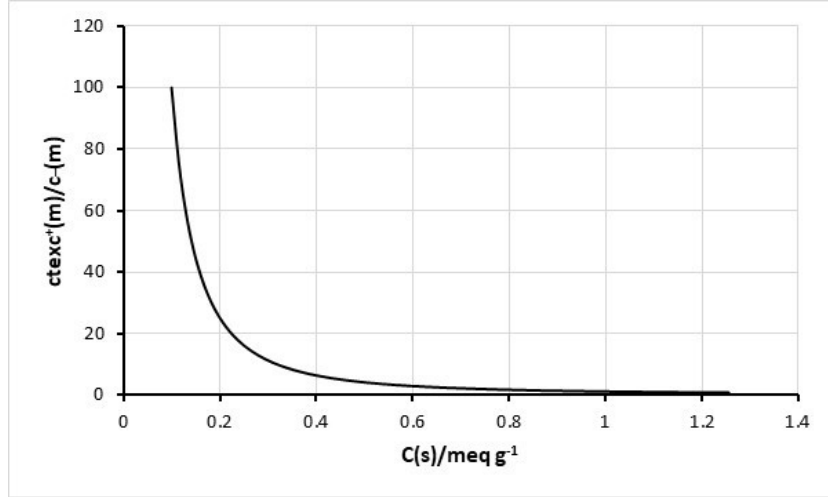


Figura 3. Cantidad de grupos fijos en la membrana vs concentración de coiones en la misma membrana.

Esta grafica muestra que si la concentración de la sal en la solución es menor a 0.2 meq/g (~ 1 % en peso de cloruro de sodio), entonces el cociente $\frac{c_{(m)}^+}{c_{(m)}^-}$ es superior a 20 unidades, por lo que la concentración de iones sodio se encuentra en una relación superior a 20 respecto a 1 con los iones cloruro, lo que implica que los iones cloruro se encuentran casi completamente excluidos de la membrana de intercambio iónico en este intervalo de concentración.

Adicionalmente este proceso de exclusión puede caracterizarse por el potencial desarrollado entre la membrana y la solución adyacente conocido como potencial de Donnan.

La deducción de la expresión matemática del potencial de Donnan se obtiene del concepto de potencial electroquímico, $\bar{\mu}_i$, de cada una de las especies presentes en ambos lados de la interface membrana/solución:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi \quad (1)$$

donde μ_i es el potencial químico de las especies i móviles, μ_i^0 su potencial químico estándar y ϕ el potencial eléctrico de la fase en que se encuentre la especie i , z es su carga, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases ideales, a es la actividad y T es la temperatura. Si la especie i en la membrana y en la solución está en equilibrio termodinámico (equilibrio local, es la aproximación básica del equilibrio Donnan) cuando la temperatura y los potenciales electroquímicos de todas las especies capaces de difundir son iguales en ambas fases:

$$\mu_i^{0(m)} + RT \ln a_i^{(m)} + z_i F \phi_m = \mu_i^{0(s)} + RT \ln a_i^{(s)} + z_i F \phi_s \quad (2)$$

donde se ha supuesto que las presiones son iguales a cada lado. Los superíndices m y s representan las especies en la membrana y en la solución respectivamente. Así, la ecuación anterior se puede arreglar para dar:

$$\Delta \phi_D = \phi_s - \phi_m = \frac{(\mu_i^{0(m)} - \mu_i^{0(s)})}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^{(m)}}{a_i^{(s)}} \right) \quad (3)$$

Si se admite que el potencial estándar de i es el mismo en ambas fases, entonces $\mu_i^{0(1)} = \mu_i^{0(2)}$, además, si se sustituyen las actividades por concentraciones, se tiene finalmente:

$$\Delta \phi_D = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{C_i^{(m)}}{C_i^{(s)}} \right) \quad (4)$$

Para cualquier especie i , que participa en el equilibrio (contra-iones y co-iones) y que puede encontrarse en cualquiera de las dos fases en contacto, una vez alcanzado el equilibrio se cumplirá, suponiendo un comportamiento ideal

$$\left[\frac{C_i^{(m)}}{C_i^{(s)}} \right]^{1/z_i} = \exp \left[\frac{F(\phi_s - \phi_m)}{RT} \right] = \text{cte} \quad (5)$$

Para iones monovalentes ($i: 1$ y 2 ; $z_1 = +1$, $z_2 = -1$) se generan dos ecuaciones las cuales al tener un término constante se igualan:

$$\frac{C_1^s}{C_1^m} = \frac{C_2^m}{C_2^s} \quad (6)$$

Por lo que

$$C_1^s C_2^s = C_1^m C_2^m$$

Y aunado a la condición de electroneutralidad para cada una de las fases del sistema, se establece:

$$[C^-]^s = [C^+]^s$$

y (7)

$$[C^-]^m + [C^-]^{fm} = [C^+]^m$$

Donde se expresa que la concentración de los contra-iones en la membrana equivale a la suma de la concentración de las cargas fijas en la membrana ($[C^-]^{fm}$) más la concentración de las co-iones, permitiendo explicar el efecto denominado exclusión de Donnan, característico de las membranas cargadas. Combinando la ecuación 7 se tiene que:

$$([C^-]^s)^2 = [C^-]^m ([C^-]^m + [C^-]^{fm})$$

o (8)

$$[C^-]^m = \frac{([C^-]^s)^2}{([C^-]^m + [C^-]^{fm})}$$

Para membranas con una alta concentración de cargas fijas en su interior $[C^-]^{fm} \gg [C^-]^m$ la ecuación anterior se simplifica a:

$$[C^-]^m = \frac{([C^-]^s)^2}{[C^-]^{fm}} \quad (9)$$

En esta última ecuación se puede apreciar que mientras la concentración de las cargas fijas en la membrana aumenta, la concentración de co-iones en la membrana disminuye.

El fenómeno del potencial de Donnan es elevado, esto se logra cuando:

- a) La concentración de la solución en contacto con la membrana decrece. Esto se corrobora al observar la ecuación 3 para determinar el potencial de Donnan ya que son inversamente proporcionales.
- b) La capacidad de intercambio iónico aumenta. Esto se puede constatar en la última ecuación en donde se observa que a medida que la concentración de

cargas fijas aumenta la concentración de co-iones en la membrana disminuye, aumentando su selectividad.

- c) No se produce la formación de pares iónicos entre las cargas fijas y los contra-iones. Esto disminuye la concentración de cargas fijas y por lo tanto aumenta la concentración de co-iones en la membrana lo cual se puede observar también en la última ecuación.
- d) El grado de entrecruce de la membrana aumenta. Por un lado, la concentración de cargas fijas aumenta y por otro lado la cercanía entre ellas aumenta creando una mayor repulsión electrostática.
- e) La valencia de los co-iones aumenta y la de los contra-iones disminuye en la solución. De igual forma, la carga es inversamente proporcional al potencial de Donnan.
- f) El electrolito presente en la solución es fuerte. Esto es debido a que se generan una mayor cantidad de cargas en solución al ionizarse completamente. Estos iones serán transportados o repelidos de la membrana al aumentar el potencial de Donnan.

1.3 Polímero conductor electrónico: Polianilina

Los polímeros conductores electrónicos (PCE) presentan un sistema de enlaces π altamente conjugados a lo largo de toda la cadena polimérica. Esto les confiere inusuales propiedades electrónicas como conductividad eléctrica, transiciones ópticas de baja energía, bajo potencial de ionización y alta electroafinidad (Guiseppe-Elie et al., 2010), las cuales se pueden controlar y modificar mediante estímulos de diferente naturaleza como, por ejemplo, electricidad, luz y cambios de pH (Huang et al., 2008). Actualmente, la polianilina (PAni), el polipirrol (PPy) y el politiofeno (PTh) se encuentran entre los ICP de mayor interés científico dentro de esta familia de polímeros (Guimard et al., 2009).

En un polímero, la interacción entre los electrones de átomos vecinos conduce a la formación de bandas electrónicas. Los niveles electrónicos ocupados más altos constituyen la banda de valencia (BV) y los niveles más bajos no ocupados, la banda de conducción (BC). El espacio de energía entre la banda de valencia y la

banda de conducción se denomina banda prohibida o band gap. La anchura del band gap determina las propiedades eléctricas intrínsecas del material (Bredas et al., 1984),(Bredas et al., 1985). En la mayoría de los PCE, el valor de energía del band gap es mayor a 1.5 eV; por ejemplo, para la PAni 3.8 eV (McCall et al., 1990).

Para explicar la conductividad eléctrica en los PCE es necesario recurrir a la teoría de bandas. Esta teoría menciona que los átomos de un sólido se encuentran tan estrechamente empaquetados que sus niveles electrónicos forman un continuo de estados energéticos, denominado bandas. Los niveles que contienen los electrones de valencia forman la BV mientras que los niveles energéticos superiores no ocupados forman la BC, el band gap, es el espacio entre BV y BC. Para que la conducción se lleve a cabo, ambas bandas deben estar parcialmente ocupadas por electrones. Cuando el intervalo de bandas es muy pequeño, la conducción es del tipo metálico y se puede dar a temperatura ambiente. Cuando la separación entre ambas bandas es mayor ($> 5\text{eV}$), el material se comporta como un aislante. En casos intermedios se habla de materiales semiconductores, donde las transiciones entre ambas bandas, requiere energía moderada (1-2 eV). En los PCE, la conductividad se produce debido a la facilidad con la que electrones saltan dentro y entre las cadenas poliméricas, por la combinación de varios factores, como la presencia de un esqueleto conjugado (Figura 4), lo que significa que la columna vertebral está formada por una serie alternada de enlaces sencillos (enlaces σ) y dobles enlaces (enlaces π) (Ghasemi–Mobarakeh et al., 2011). En los enlaces π , los orbitales p se solapan entre sí permitiendo la deslocalización de electrones (los electrones ya no pertenecen a un solo átomo, sino a un grupo de átomos) y pueden moverse libremente entre ellos (Kim et al., 2007). Como se mencionó anteriormente, en su estado fundamental presentan una separación entre la BV (π) y la BC (π^*), que son el resultado de la combinación de estados de enlace y anti-enlace de los orbitales p de los átomos que conforman el esqueleto polimérico (Bredas et al., 1984),(Bredas et al., 1985).

El mecanismo que activa la conducción en los PCE es el dopaje, proceso donde se introducen cargas móviles en el sistema π conjugado, lo cual se logra mediante un proceso de oxidación o reducción del polímero (Ghasemi–Mobarakeh et al., 2011),

(Ravichandran et al., 2010). Generalmente, el polímero se sintetiza en presencia de una molécula dopante (especie iónica de carga contraria a la generada en la cadena), lo que estabiliza la carga de la cadena polimérica (Wong et al., 1994).

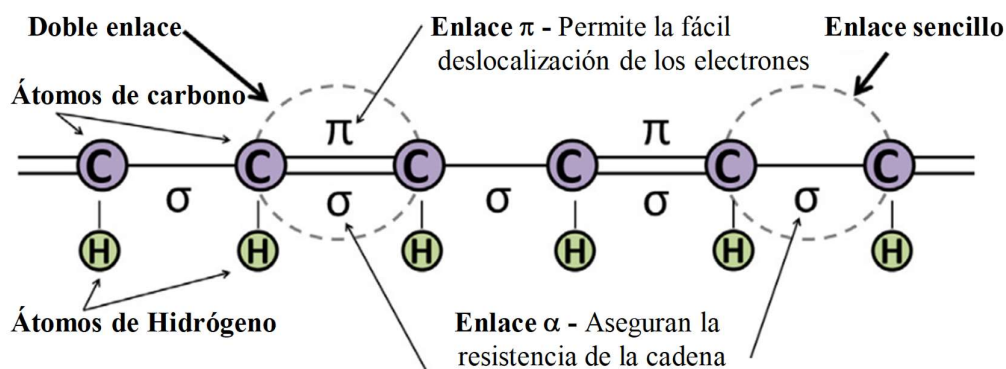


Figura 4. Representación esquemática del esqueleto conjugado de un ICP con alternancia entre enlaces sencillos y dobles. Adaptada de la referencia (Balint et al. 2014).

El proceso de dopaje implica la introducción de portadores de carga en el sistema mediante la eliminación o la adición de electrones desde la cadena polimérica y la relocalización de estos sobre segmentos de la cadena, creando distorsiones electrónicas conocidas como polarones o bipolarones. La Figura 5 describe el mecanismo de la formación de polarones para la PANi. Se trata de una redistribución de las cargas en la unidad de quinona-imina protonada, que da lugar a la recuperación de la aromaticidad y la aparición de dos cationes radicales (polarones) situados en el nitrógeno adyacente, los cuales se estabilizan por deslocalización a lo largo de varios anillos. La repulsión electrónica entre las cargas iguales de los polarones es contrarrestada por el dopante, además la introducción de cargas móviles en el sistema π conjugado, distorsiona la geometría de las unidades monoméricas adyacentes, lo que también contribuye a estabilizar las cargas. A medida que la oxidación avanza, estos portadores de carga se acumulan en la estructura hasta un máximo teórico de 2 polarones por cada 4 unidades. Bajo estas condiciones, los polarones forman una estructura totalmente conjugada conocida como estructura polarónica. La formación de polarones o bipolarones se

refleja en la aparición de estados electrónicos discretos en el band gap, como se representa en la Figura 6. La introducción de pocos portadores de carga no modifica sustancialmente la conductividad del material, para alcanzar el estado conductor se requiere un alto grado de dopaje (Epstein et al., 1983).

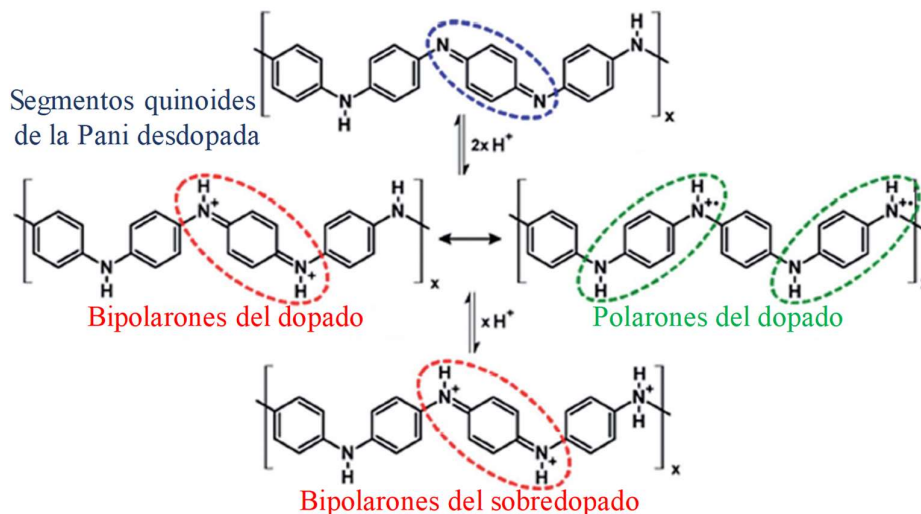


Figura 5. Esquema del mecanismo de formación de polarones a partir de unidades quinona-imina protonada y su deslocalización en la estructura para dar lugar a la estructura polarónica. Figura adaptada de la referencia (Silva et al., 2014).

Tomando como ejemplo la Leucoemeraldina (band gap de 3.9 eV) para analizar el efecto del dopaje sobre la conductividad, a niveles bajos de dopaje, extrayendo un electrón de la cadena se forma un polarón que se extiende sobre la estructura quinoides relajada de cuatro anillos de la de PANi. El nivel del polarón se encuentra alrededor de 0.4 eV por encima de la BV (Kwon & McKee, 2000). A un nivel alto de dopaje, el aumento de polares en la cadena polimérica conduce la formación de una banda dentro del band gap, denominada banda polarónica, que permiten la promoción de electrones con energía suficiente para funcionar como portadores de carga como en el caso de la Emeraldina Salt.

La PANi existe en diversas formas en función de su nivel de oxidación. En su forma completamente oxidada se conoce como pernigranilina, en su estado totalmente reducido se denomina leucoemeraldina y en el estado intermedio de oxidación se nombra emeraldina base (EB) (Balint et al., 2014) (Figura 6).

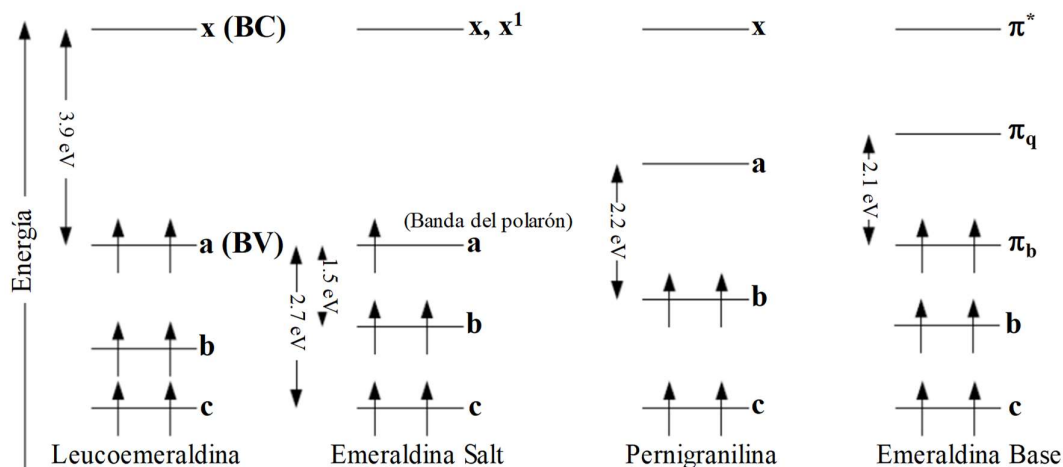


Figura 6. Evolución de la estructura de bandas del PANi en sus diferentes formas químicas. Adaptada de la referencia (Syed & Dinesan, 1991).

Los cambios entre estas estructuras son reversibles y pueden realizarse mediante métodos químicos y electroquímicos. De los tres estados en los que podemos encontrar a la PANi, sólo cuando se encuentra en forma de Emeraldina, el polímero puede alcanzar propiedades de conductividad eléctrica mediante un proceso de dopaje, forma protonada conocida como Emeraldina Sal (ES). En la transición de la EB a ES, existen dos tipos de nitrógeno susceptibles de ser protonados; los nitrógenos de tipo amina y los de tipo imino. En principio, se consideraría más sencilla la protonación de los nitrógenos amina debido a su mayor basicidad. Sin embargo, según la estructura propuesta por MacDiarmid et al. (1986), se protonan los nitrógenos imina para formar una estructura en la que la carga positiva puede localizarse en cualquiera de los nitrógenos, lográndose simultáneamente la estabilización energética por la deslocalización de las cargas a lo largo de la cadena (Figura 7). De esta manera se favorece la movilidad de las cargas y se obtiene una alta conductividad eléctrica.

En cambio, la estructura de la Figura 7, no puede formar estructuras de resonancia debido a la presencia de nitrógenos cuaternarios con hibridación sp^3 .

La polimerización electroquímica de la anilina procede en pasos, mediante una polimerización radical-catiónica.

El primer paso más probable corresponde a la oxidación del monómero para formar un radical catiónico por transferencia de electrones desde el nivel de energía 2s del átomo de nitrógeno, tal como se muestra en la Figura 8a.

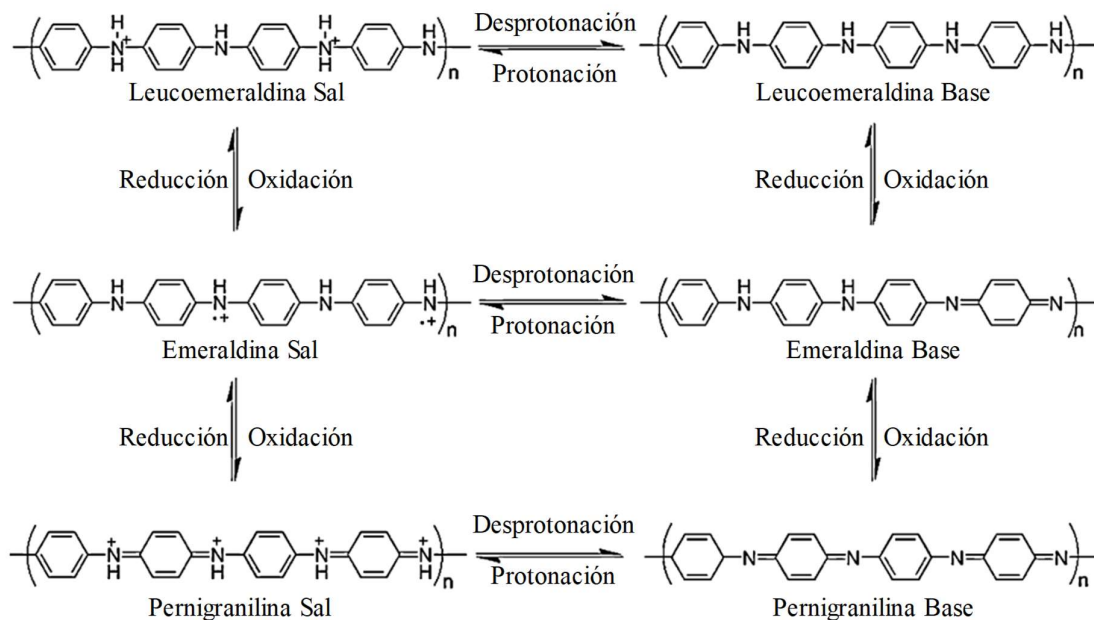


Figura 7. Estados de oxidación de la PANi, a) completamente reducido, leucoemeraldina base, b) completamente oxidado, pernigranilina base, c) mitad oxidado mitad reducido, emeraldina base y d) forma conductora de emeraldina base, emeraldina sal. Adaptada de la referencia (Jaramillo — Tabares et al., 2012).

Este paso se favorece en medio ácido, aunque se ha reportado también en medios alcalinos (Sayed & Dinesan, 1991). Se considera el paso lento de la reacción, debido a que el potencial de oxidación de la anilina es mayor que el de los dímeros, que subsecuentemente formarán oligómeros y el polímero (Gospodinova & Terlemezyan, 1998).

El radical-catiónico se encuentra estabilizado por la deslocalización electrónica del anillo, presentando las 3 estructuras de resonancia que se muestran en la Figura 8b. Entre estas tres formas de resonancia, la forma 2 es la más reactiva por el efecto inductivo del sustituyente y por la ausencia de impedimento estérico (Kerileng et al., 2012).

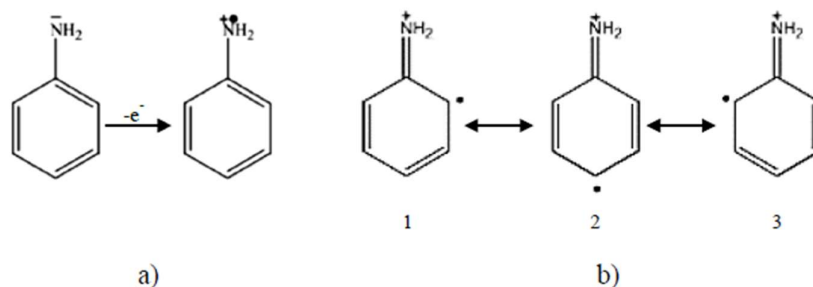


Figura 8. Radical catiónico de anilina (anilinio), a) formación, b) estructuras de resonancia. Adaptada de la referencia (Sayed & Dinesan, 1991).

En medio ácido, el siguiente paso es la reacción entre el radical catiónico y la forma de resonancia 2, formándose la especie aminodifenilamina (ADPA), dímero dicatiónico resultante de la reacción cabeza-cola por acoplamiento de los radicales (Sapurina & Stejskal, 2008). En este dímero se produce un proceso de re-aromatización que lo lleva a su estado neutro, produciendo un intermediario denominado p-aminodifenilamina (PADPA). El proceso descrito está acompañado por la eliminación de dos protones (Kerileng et al., 2012). Tras la formación de los dímeros, estos son inmediatamente oxidados para formar un nuevo radical catiónico, este radical reacciona con un monómero radical catiónico de anilina o con el dímero radical-catiónico, a través de una sustitución electrofílica aromática, seguida de la posterior desprotonación y oxidación. De esta manera, se forma un trímero o un tetrámero de acuerdo con el mecanismo propuesto anteriormente, que continúa hasta la formación de la cadena del polímero (Figura 9).

En el caso de realizar la polimerización por medio de la voltamperometría cíclica es fácil observar las diferentes formas químicas electroquímicamente a través del análisis de las respuestas electroquímicas en medio ácido, Figura 10.

En la Figura 10 se aprecian tres pares de picos. El primer par de picos aparece entre los potenciales de 0 y 400 mV generado por el proceso de oxidación/reducción de la Emeraldina (IA-IC) mientras que el tercer par de picos aparece entre 750 y 900 mV debido al proceso de reducción/oxidación de la Leucoemeraldina y Pernigranilina (IIIA-IIIB) (Mathebe et al., 2004).

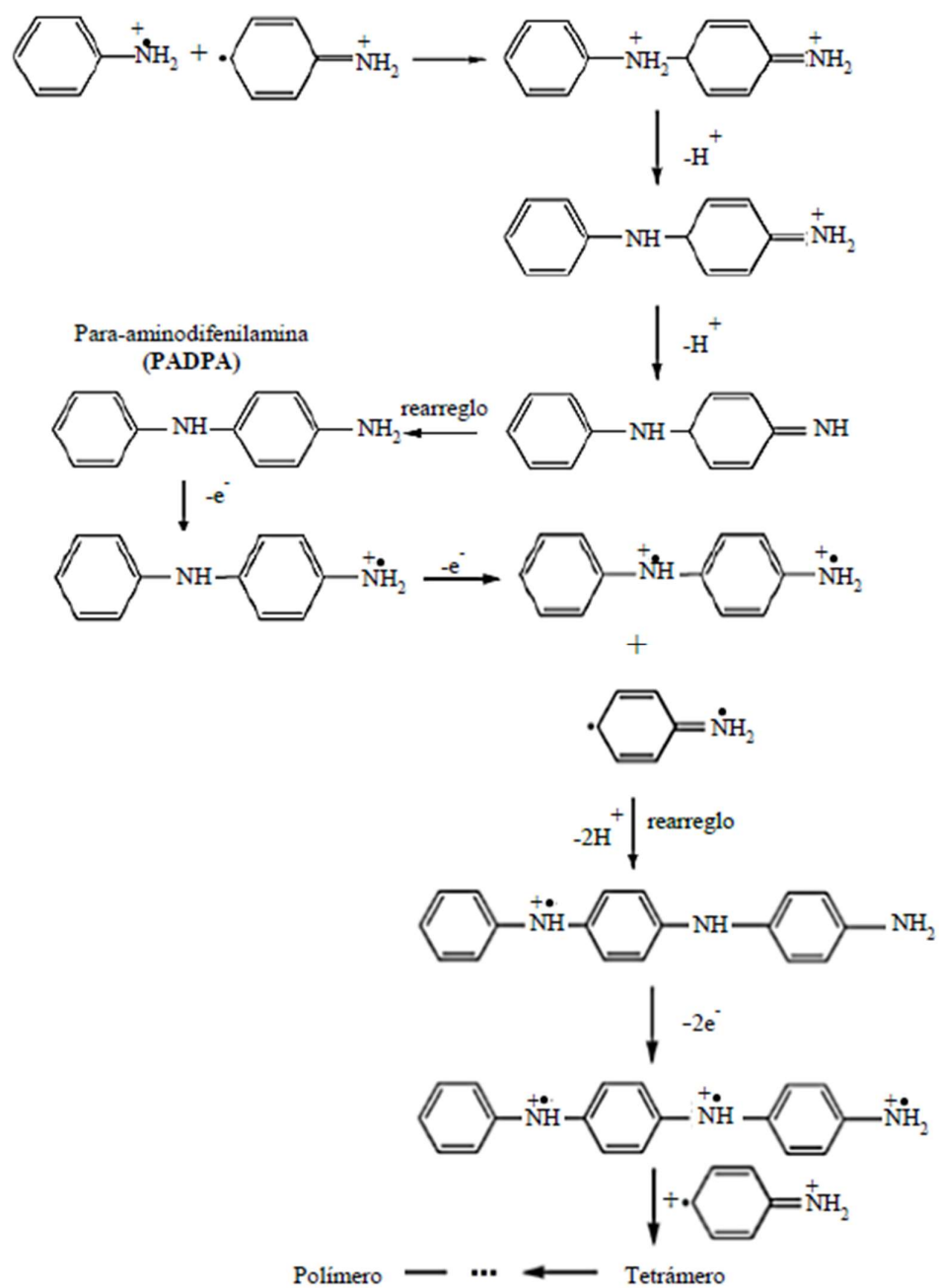


Figura 9. Mecanismo de polimerización de polianilina. Adaptada de la referencia (Kerileng et al., 2012).

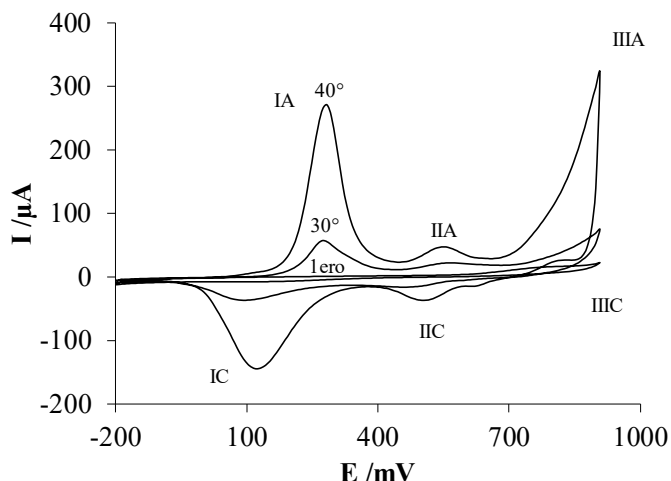


Figura 10. Evolución de la respuesta electroquímica de la PANi en el proceso de polimerización desde el primer ciclo al cuadragésimo ciclo. 100 mV/s.

El par de picos que aparecen entre 450 y 700 mV es atribuido a productos de la sobreoxidación de la Emeraldina (IIA-IIC). Al realizar continuos ciclos de barrido de potencial los picos evolucionan en magnitud de corriente. Este incremento de respuesta de corriente nos indica de forma indirecta una mayor cantidad de material electroactivo generado a partir de la anilina en solución. En este caso, la Emeraldina salt es la especie conductora e hidrófila. Mientras que la Leucoemeraldina y la Pernigranilina presentan características aislantes.

1.4 Estado del arte de la modificación de membranas de intercambio iónico con polímeros conductores electrónicos

De forma general, el interés en la modificación de las membranas de intercambio iónico con polímeros conductores electrónicos, particularmente con polianilina, sigue presentando un comportamiento ascendente con el paso del tiempo, Figura 11.

En la Figura 11 se puede apreciar que tanto en Scopus como en Science Direct, dos de las bases de trabajos especializados en ciencia, cuando se realiza la búsqueda de las palabras clave “ion Exchange membrane modification” el número de publicaciones se incrementa en función del tiempo.

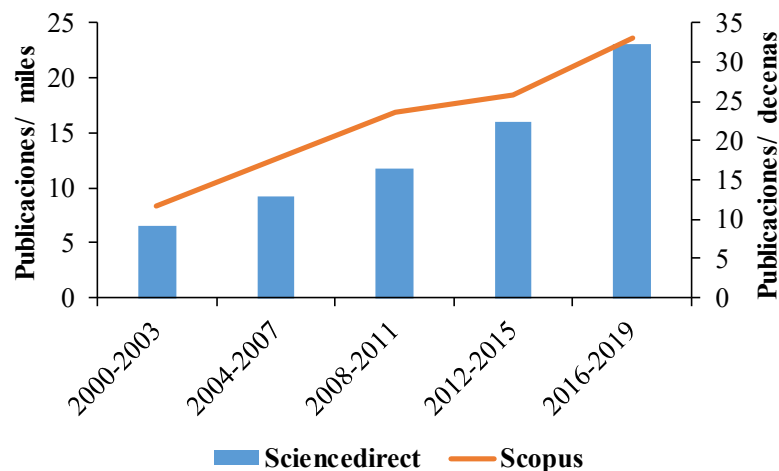


Figura 11. Número de publicaciones en función del tiempo en diferentes buscadores de referencias bibliográficas. www.scopus.com, www.sciencedirect.com, búsqueda en octubre 2020.

En este caso se abordarán los antecedentes de los trabajos relacionados con modificación de membranas de intercambio iónico solo con polianilina en dos partes. La primera, son los trabajos realizados en el laboratorio de electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. La segunda parte consta de las investigaciones encontradas en la literatura especializada.

1.5 Resultados obtenidos en el Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP

Anterior a la propuesta de desarrollo del actual proyecto, en el laboratorio de electroquímica de la UASLP, se ha generado información diversa relacionada con las propiedades y caracterización de las membranas de intercambio iónico comerciales con modificaciones superficiales.

Uno de los primeros resultados fue, la modificación de una de las caras de la membrana de intercambio anionico (MIA) comercial ACS empleando un electrodo de trabajo de pasta de carbono voltamperométricamente. En este desarrollo se evidenció que la cara de la MIA que está en contacto con la pasta se modifica con la PANi (Rojas et Al., 2007).

Posteriormente, se evaluó la reproducibilidad del método, así como someter a estrés a las membranas modificadas a 40 ciclos aplicando dos potenciales, el primero reductor de -100 mV y el segundo oxidante de 800 mV. Resulta interesante el comportamiento que se menciona en el trabajo ya que se muestra en las respuestas electroquímicas de las membranas modificadas voltamperométricamente que, al aplicarle el potencial reductor, la intensidad de los picos disminuye y se menciona que el depósito de PANi se mantiene reducido en su forma Leucoemeraldina, Figura 12a. Por otro lado, se presentan los resultados al aplicarle un potencial oxidante por 30 minutos, en donde el voltamperograma no presenta los picos de una película recién sintetizada y su forma es característica de una película muy resistiva (dada su alta corriente capacitiva), por lo que mencionan que es prácticamente seguro que la película de PANi esté constituida principalmente por pernigranilina y una pequeña proporción de emeraldina, Figura 12b (Avila, 2009).

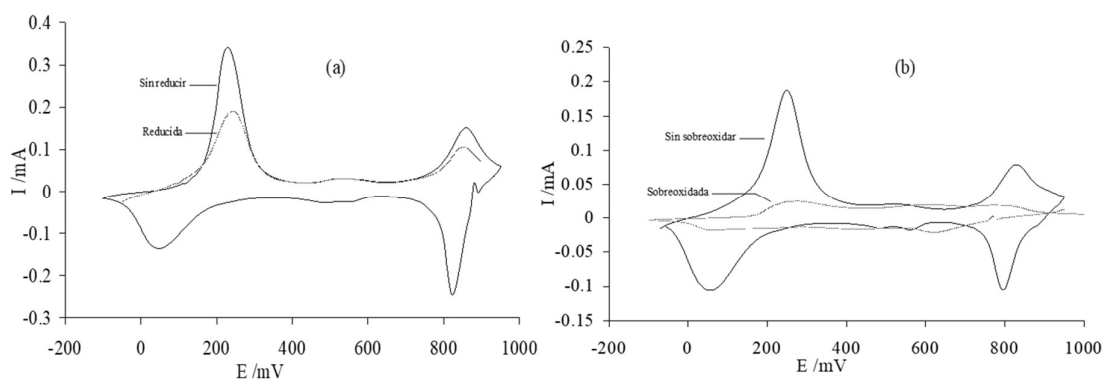


Figura 12. Respuestas voltamperométricas de las películas de PANi después de haberles asignado un carácter reducido (a), oxidado (b) y sobreoxidado durante 30 minutos en una solución de H_2SO_4 libre de monómero. Figura adaptada de la referencia (Avila, 2009).

Partiendo de estos resultados, el siguiente paso que se dio fue la obtención de los depósitos de PANi a diferentes espesores para evaluar las propiedades de transporte de las membranas modificadas y posteriormente generar un estrés aplicando un potencial (Machorro, 2011). Dentro de los resultados más relevantes se menciona que se logró controlar la cantidad de depósito de la PANi sobre la membrana en base a los ciclos de barrido tal como se muestra en la Figura 13.

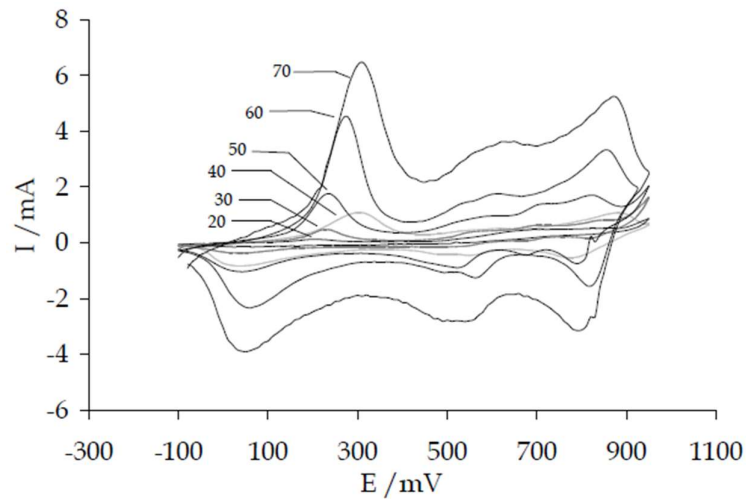


Figura 13. Respuestas voltamperométricas de las películas de PANi depositadas sobre las membranas después de diferentes números de ciclos de barrido de potencial obtenidas en una solución de ácido sulfúrico 0.5M a 100 mV /s. Figura adaptada de la referencia (Machorro, 2011).

De la misma forma, en este trabajo se caracterizó a las membranas modificadas en base al número de transporte y el porcentaje de agua. Los resultados se aprecian en la Figura 14.

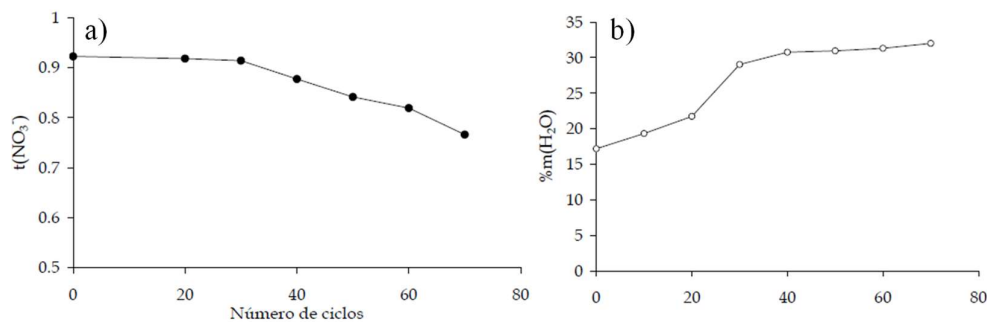


Figura 14. a) Numero de transporte y b) % de agua en función de los diferentes ciclos empleados para modificar a las MIA. Figura adaptada de la referencia (Machorro, 2011).

El número de transporte disminuye a medida que aumentan los ciclos. Este comportamiento lo atribuyen a dos factores, a) los depósitos difunden al seno de la membrana y b) los poros superficiales de la membrana se hacen más estrechos. Finalmente, mencionan que puede darse un efecto conjunto de estas dos

situaciones. También, se menciona que la pérdida de selectividad reflejada en la disminución del número de transporte se puede dar debido a que se produce una sobre oxidación del depósito. Por otro lado, el porcentaje de agua aumenta a medida que aumentan los ciclos de barrido. Este comportamiento lo atribuyen a que se presenta un mayor contenido de cargas a medida que aumenta la cantidad de depósito las cuales se pueden solvatar reteniendo una mayor cantidad de agua. En este mismo tenor, se evaluó la permeabilidad (J) de las membranas modificadas con diferentes cantidades de PANi (Díaz, 2017), Figura 15.

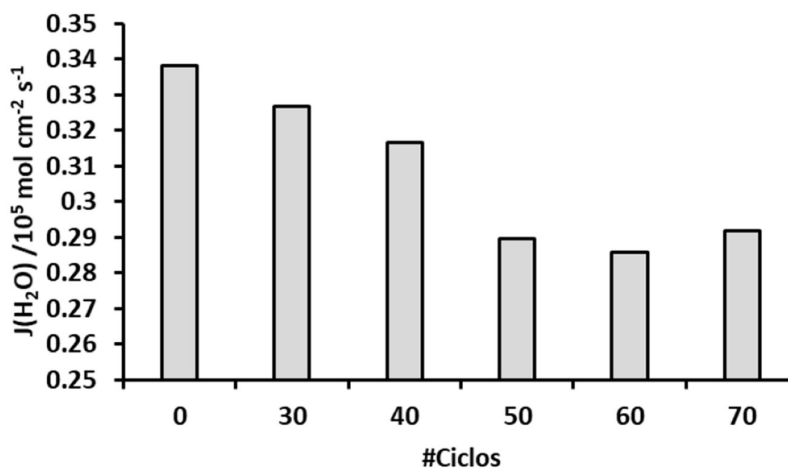


Figura 15. Gráfica de los valores del flujo de agua evaporada $J(H_2O)$ en función del número de ciclos de barrido empleados para modificar a las membranas (Díaz, 2017).

De acuerdo con estos datos, se menciona que entre 0 y 50 ciclos, el flujo es menor a medida que el número de ciclos aumenta. Por otro lado, si el número de ciclos utilizado para modificar a las membranas es superior a 50 entonces, el flujo de agua evaporada se mantiene más o menos constante. Se describen que, este comportamiento se entiende si se considera que al ir aumentando la cantidad de polianilina en la membrana, proporcionalmente con el número de ciclos de barrido de potencial, disminuye el diámetro de los microcanales presentes en el seno de la membrana por los que circulan los iones y el disolvente debido al material añadido polimérico. De este modo, el flujo de agua a través de las membranas va a ir disminuyendo conforme haya más material polimérico depositado, hasta alcanzar un mínimo entre 60 y 70 ciclos de barrido.

Para establecer que efectivamente se tienen las especies químicas de la PAni descritas en las respuestas de los voltamperogramas están presentes, se procedió, en otro trabajo (Pelayo, 2015), a modificar a membranas de intercambio con una misma cantidad de PAni pero aplicándole un pulso de potencial seleccionado de un amplio intervalo de potencial con el propósito de conocer su efecto. En la Figura 16 se muestra algunos de los resultados obtenidos.

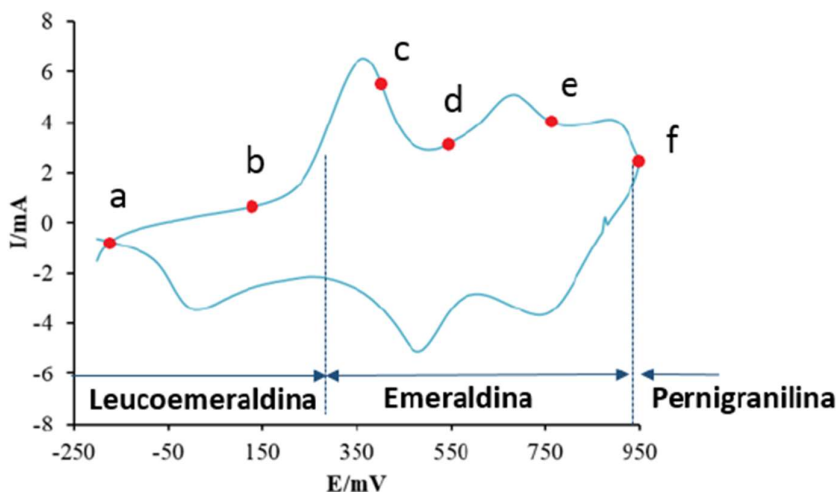


Figura 16. Voltamperograma cíclico de una película de PAni donde se señalan las zonas de potencial en las que predominan sus diferentes estructuras químicas (Pelayo, 2015).

Como se menciona anteriormente, se puede identificar la naturaleza química de la PAni según el intervalo de potencial impuesto a un depósito de este polímero. Así se decidió emplear diferentes potenciales según se muestra en el voltamperograma de la Figura 15, con el supuesto de variar la naturaleza química de los depósitos de PAni sobre las membranas comerciales al pasar de la leucoemeraldina hasta la emeraldina. A las membranas preparadas con estas características se les obtuvo diferentes parámetros como el número de transporte o la capacidad de intercambio iónico (CII), las cuales se muestran en la Figura 17 y Figura 18).

Según la Figura 17, los números de transporte de las membranas modificadas permite agruparlas en dos: (a) aquellas que adquieren solo valores de 0.9 o (b) aquellas cuyo $t(\text{NO}_3^-)$ cae alrededor de 0.85, lo cual confirma que los depósitos de PAni solo pueden encontrarse en dos formas químicas: leucoemeraldina y

emeraldina. Esto es posible debido a que los potenciales seleccionados se encuentran en la zona de estas dos formas químicas de la PANi.

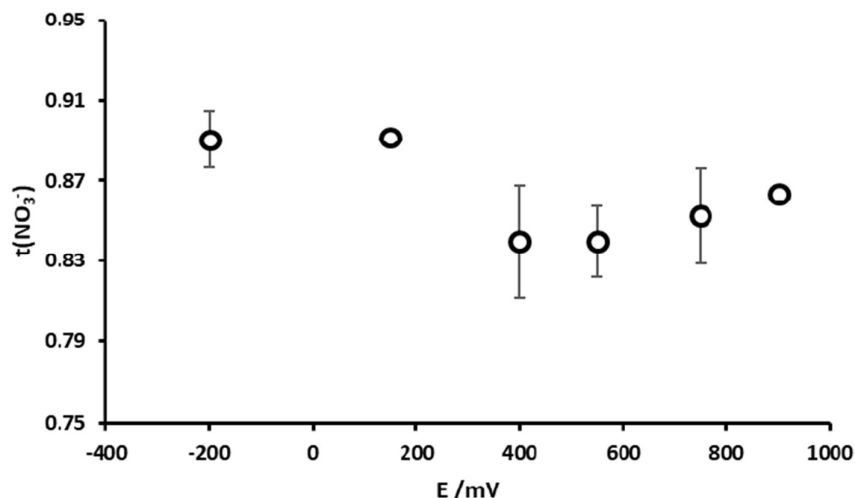


Figura 17. Número de transporte del nitrato en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi presentes sobre la membrana comercial (Pelayo, 2015).

Otros resultados obtenidos de estas membranas son los valores de la CII (Figura 18), los cuales parecen confirmar este supuesto, ya que los valores obtenidos de este parámetro prácticamente son los mismos cuando los potenciales aplicados a las membranas son inferiores a +750 mV, zona en la que predomina la leucoemeraldina. Solo se observa un ligero aumento de la CII cuando el potencial impuesto es cercano a la zona en donde se encontraría mayoritariamente la emeraldina. Esto último debido a la presencia mayoritaria de la forma emeraldina dopada, la cual presenta cargas positivas que son detectadas en la determinación de CII.

Para corroborar que las propiedades que presentan las membranas modificadas se mantengan constantes en función del tiempo se realizó, en un trabajo posterior (Jiménez, 2016), la evaluación de la capacidad de intercambio iónico (CII), Figura 19.

Una primera observación es que la membrana modificada posee un CII más alto que la membrana sin modificar (línea punteada en la Figura 19). Este incremento de dicha propiedad en las membranas modificadas, es debido a que el depósito de

polímero aporta más cargas fijas por la presencia de los grupos amino en la polianilina preparada.

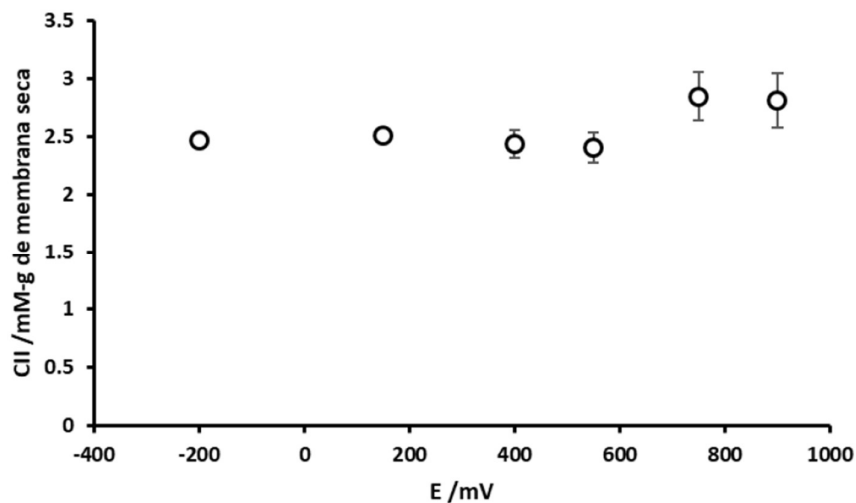


Figura 18. Capacidad de intercambio iónico (CII) en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi presentes sobre las membranas de intercambio iónico (Pelayo, 2015).

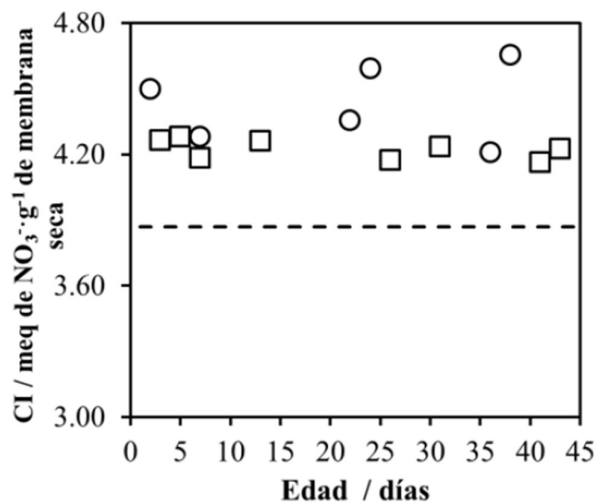


Figura 19. Gráfica de capacidad de intercambio (CI) de las membranas modificadas electroquímicamente con ($\square$) PANi pura y con ($\circ$) PANi-PESNa y (--) la membrana sin modificar en función del tiempo transcurrido desde la modificación de la membrana (Jiménez, 2016).

En resultados más recientes, se estudió la modificación de las MII con PAni estudiando dos temperaturas de electrosíntesis, 20 y 40 °C obteniendo diferente cantidad de depósito para observar el impacto que tiene este parámetro sobre las propiedades de transporte de la membrana (Rodríguez, 2020). El motivo que generó este trabajo es lo reportado con anterioridad obteniendo depósitos de PAni sobre electrodos sólidos. En este caso, se presentan las mejores propiedades cristalinas, hidrófilas y conductoras cuando son sintetizados a bajas temperaturas debido a que la velocidad de reacción es más lenta generando depósitos más uniformes y viceversa a altas temperaturas (Gholamian & Contractor, 1988). Dentro de los resultados más relevantes se observa que la corriente de pico anódico disminuye en todo el espectro de modificaciones realizadas al pasar de 20°C a 40°C, como se observa en la Figura 20.

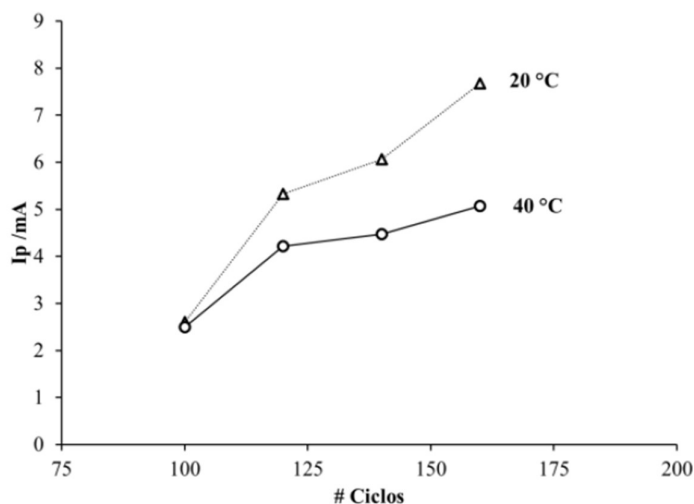


Figura 20. Curva de la corriente de pico (I_p), del pico anódico localizado entre 0 y 200 mV, en función del número de ciclos de barrido empleado para modificar a las membranas a diferente temperatura (Rodríguez, 2020).

Este comportamiento lo atribuyen a que la polimerización es dependiente de las propiedades de conducción del depósito previamente formado en las primeras etapas; así, si el depósito es pobre conductor, como parece ser el caso a 40 °C, el crecimiento del polímero se ve afectado negativamente y crece menos a medida que se incrementa el número de ciclos de barrido. También, se reporta la caracterización de las membranas modificadas en base a el número de transporte

($t(\text{Cl}^-)$), la capacidad de intercambio iónico (CII), el porcentaje de agua (%H₂O) y la corriente límite (I_{lim}) como se puede observar en la Figura 21.

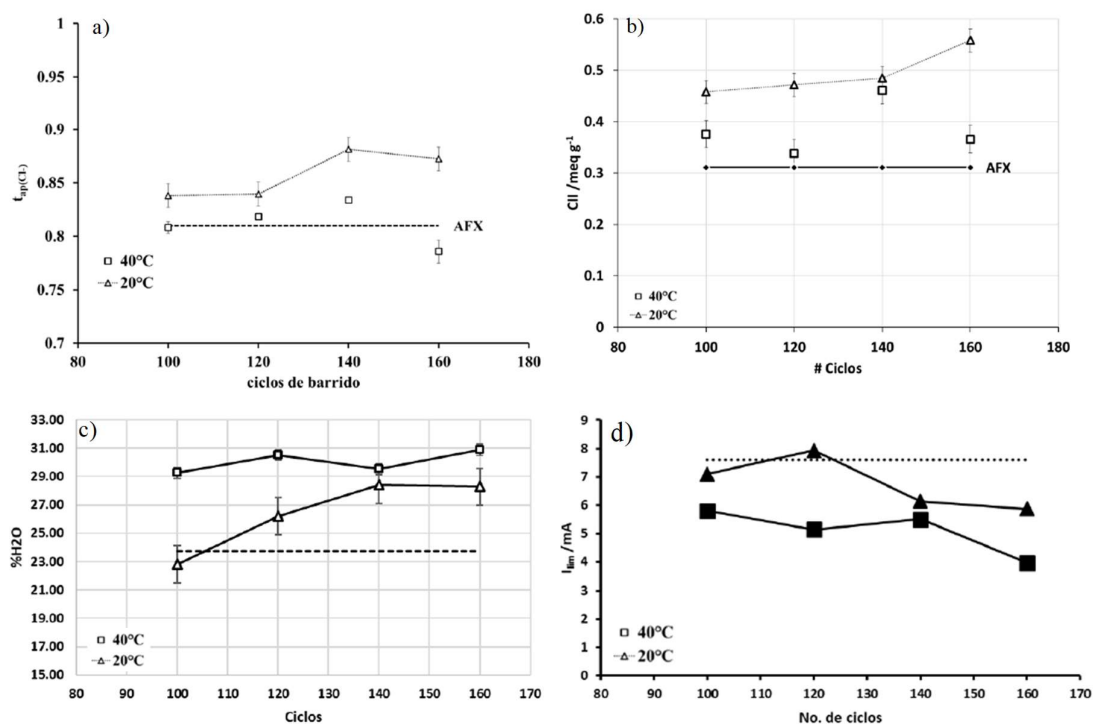


Figura 21. Caracterización de las membranas modificadas a diferentes ciclos de barrido y dos temperaturas diferentes en función de: a) número de transporte, b) capacidad de intercambio iónico, c) porcentaje de agua y d) corriente límite.

Figura adaptada de la referencia (Rodríguez, 2020).

Con respecto al comportamiento que se presenta en la Figura 21, en donde para el $t(\text{Cl}^-)$, la CII y la I_{lim} presenta las mismas características, obteniendo los valores más altos a 20°C que a 40°C en todo el intervalo de ciclos de barrido, mencionan que los depósitos obtenidos a baja temperatura contribuyen en mayor grado a la selectividad de la membrana debido a que se deposita una mayor cantidad de material y este se encuentra en su forma protonada (Emeraldina Salt) y por lo tanto se obtiene un mayor valor de CII. Por otro lado, el comportamiento de la corriente límite lo atribuyen a que el espesor de la capa de difusión se incrementa reduciendo los valores obtenidos a 40°C en donde se tiene una superficie muy rugosa o altamente heterogénea que provocaría que la capa de difusión se extendiera debido a los vórtices originados por el transporte iónico tangencial. Finalmente, el

comportamiento del % de agua observado en este trabajo es diferente ya que los valores más altos se obtienen a 40°C en todo el rango de ciclos de barrido. Esto lo atribuyen a que la morfología del depósito influye directamente a 40°C mientras que, a 20°C, al incrementarse el número de cargas adicionadas, se incrementa el % de agua.

1.6 Resultados obtenidos por otros grupos de investigación ajenos al Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP

De acuerdo a la revisión bibliográfica que se realizó, el número de trabajos en donde se enfocan en modificar a las MII con PAni es relativamente poco. Sin embargo, el grupo de investigación liderado por Ninel P. Berezina el cual desde 2002 a 2014 realizó diversas publicaciones utilizando una membrana de intercambio catiónico para su modificación, incluso, publicó en 2008 un resumen en donde presenta algunos métodos de caracterización de las MII (Berezina et al., 2008). Inicialmente estudiaron la electrosíntesis de la PAni en donde encontraron que la morfología de los depósitos del polímero son mayoritariamente del tipo hojuela (Alpatova et al., 2002). Después, por síntesis química de la PAni, evaluaron sus propiedades de absorción y conducción (Berezina et al., 2004) en donde refieren que la formación de nano cavidades entre los enlaces nitrogenados de la PAni y la matriz polimérica alojan moléculas de agua alterando la permeabilidad de la membrana y sus propiedades electro osmóticas. Sin embargo, en trabajo posterior en donde hace la comparativa entre la MIC modificada y sin modificar químicamente (Berezina & Kubaisi, 2006), refiere que la modificación no impacta sobre la propiedad de conductividad como se puede observar en la Figura 22, pero, al comparar los resultados entre los diferentes iones evaluados se observa que los valores de conductividad son más altos para el H_2SO_4 que para el NaCl y esto lo atribuyen a un mayor grado de inmovilización de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua hidratada en los dipolos asociados al grupo sulfónico en donde la energía de escisión del enlace de hidrógeno en estos sistemas es diez veces mayor que la energía electrostática de la escisión del enlace en un par iónico (NaCl). Para la permeabilidad se presenta un comportamiento igual al anteriormente descrito.

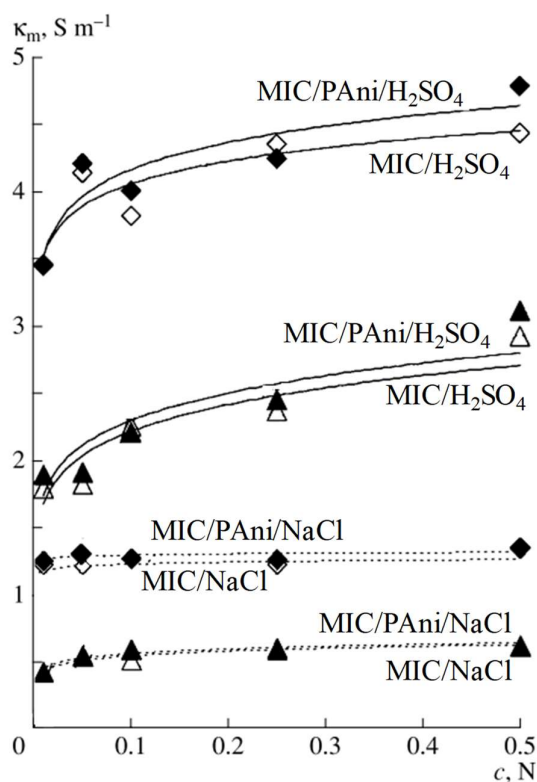


Figura 22. Comportamiento de la conductividad de las membranas modificadas y sin modificar en función de la concentración estudiando dos tipos de especies iónicas. Figura adaptada de la referencia (Berezina & Kubaisi, 2006).

En 2007 el grupo de Ninel Berezina realizaron un estudio voltamperométrico para evaluar la correlación entre la morfología de las MIC modificadas por métodos químicos y su comportamiento electroquímico en base a las curvas de polarización (Berezina et al., 2007). Dentro de los resultados más relevantes mencionan el tratamiento de los datos se realizó en base a un modelo de una membrana heterogénea. La modificación con PAni genera un aumento en la fracción de solución en la membrana de 0.05 a 0.40 incrementando la corriente límite en un 15%. De igual manera, la meseta característica de la corriente límite de la membrana modificada tiene un incremento de 2V con respecto a la sin modificar como se puede observar en la Figura 23.

En ese mismo año, Berezina et. al. variaron el tiempo de modificación de la MIC con PAni y evaluaron las propiedades de conductividad, permeabilidad, espesor de la membrana (Berezina et al., 2007). Uno de los primeros resultados que

encontraron fue que a medida que aumenta el tiempo de polimerización el depósito de PANi es mayor al igual que la rugosidad que se genera como se puede apreciar en la Figura 24.

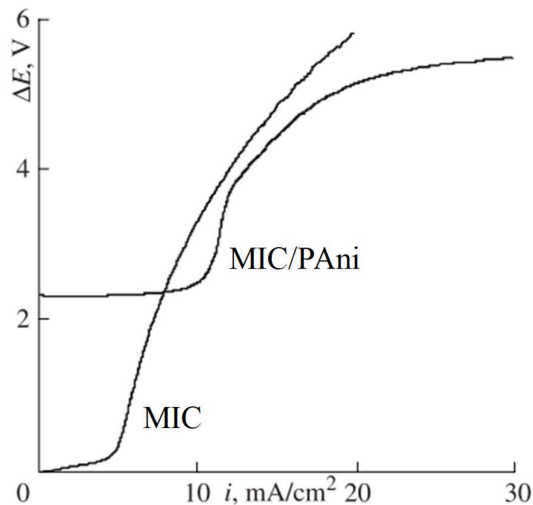


Figura 23. Curvas de polarización de la membrana sin modificar y modificada con PANi en 0.05 M NaCl. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2007).

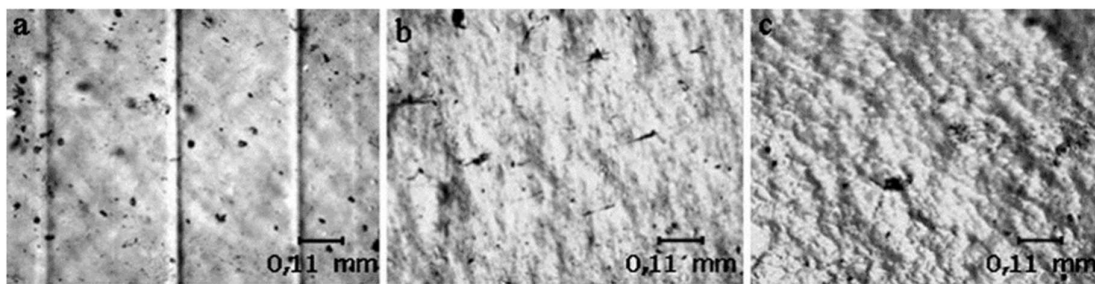


Figura 24. a) Membrana sin polimerización, b) polimerizada por 5 horas y c) polimerizada por 24 horas. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2007).

Por parte de la caracterización los resultados de permeabilidad y espesor presentan el mismo comportamiento ascendente hasta las 15 horas de polimerización, manteniéndose constante la permeabilidad después de este valor y en ascendente en el espesor. Comportamiento opuesto se observa en la conductividad puesto que los valores descienden hasta las 15 horas Figura 25. Cabe resaltar que los valores de permeabilidad de las membranas modificadas son menores a los que presenta la membrana sin modificar.

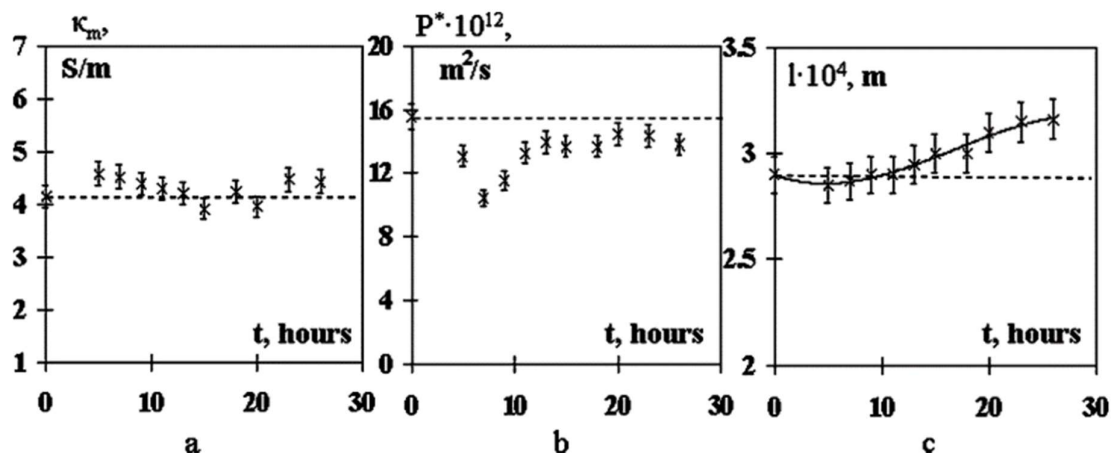


Figura 25. Comportamiento de a) conductividad, b) permeabilidad y c) espesor de las membranas modificadas en función del tiempo de polimerización. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2007).

Este comportamiento lo atribuyen a dos cosas, la primera es que el depósito bloquea los canales de la membrana disminuyendo la permeabilidad en comparación con la membrana sin modificar. La segunda razón es el re-arreglo estructural de las cadenas aromáticas de la polianilina en el interior de la membrana.

En 2008, continuaron su investigación con dos publicaciones, en donde nuevamente estudian el tiempo de polimerización (Berezina et al., 2008), (Berezina et al., 2008), extendiéndolo hasta 30 días, en donde observan que la conductividad disminuye hasta 3 veces comparando la membrana modificada con 5 horas contra la de 30 días, en donde por medio de la microscopía refieren que un cambio estructural en los depósitos de PANi influye en las propiedades de conducción de los depósitos como se observa en la Figura 26.

Además, mencionan que la modificación con PANi a 5 horas presenta un bajo flujo electroosmótico, lo cual, impacta directamente sobre la permeabilidad. Este comportamiento lo atribuyen directamente a la disminución de los sitios cargados en la membrana en donde esta tiene cargas fijas negativas que pueden ser neutralizadas por las cargas positivas que aporta la PANi al incrementar su presencia conforme transcurre el tiempo.

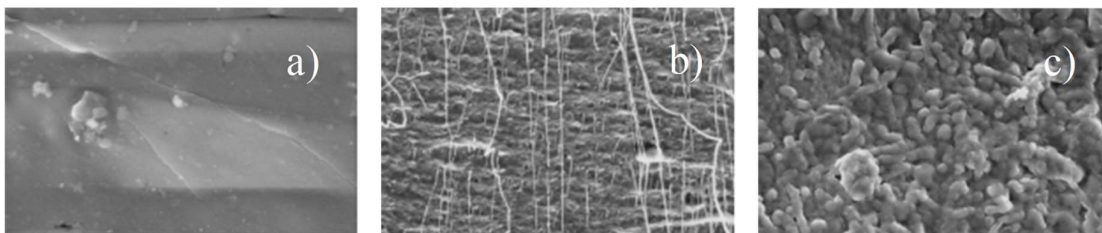


Figura 26. Microscopías de las MIC a) sin modificar, b) modificadas por 5 horas y c) modificadas 30 días con PANi. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2008).

Continuando con la idea de que la morfología impacta directamente en las propiedades de transporte de la MIC, en 2009 Berezina y sus colaboradores se centraron en evaluar este fenómeno. Dentro de los resultados más interesantes (Berezina et al., 2009), se muestra la microscopía de fuerza atómica realizada a las muestras descritas en la Figura 26, en donde se clarifica que la PANi crece en zonas localizadas de la membrana, Figura 27.

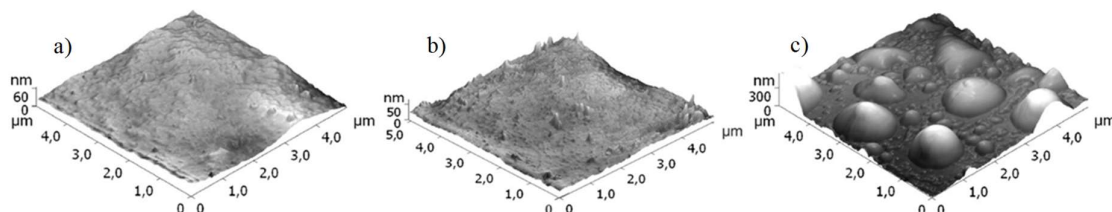


Figura 27. Microscopía de fuerza atómica de las MIC, a) sin modificar, b) modificadas por 5 horas y c) modificadas 30 días con PANi. Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2009).

Finalmente, el equipo de trabajo liderado por Berezina publicó en 2013 un artículo sobre la modificación de la MIC con PANi modulando el espesor del depósito, con la ayuda del tiempo de síntesis, con la finalidad de evaluar la permeabilidad y la conductividad de las membranas modificadas, tratándolas como una membrana bicapa (Berezina et al., 2013). Dentro de los resultados más relevantes destaca que tanto la permeabilidad como la conductividad disminuyen a medida que aumenta el espesor del depósito como se puede observar en la Figura 28.

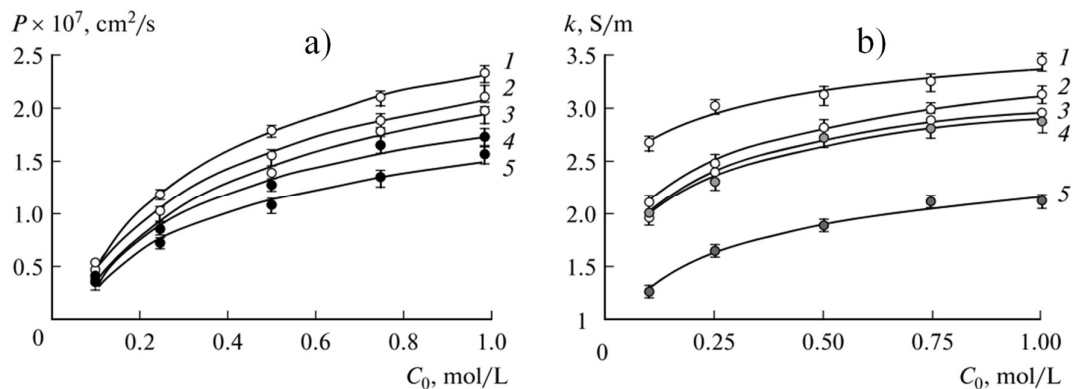


Figura 28. a) Permeabilidad y b) conductividad a diferentes concentraciones de HCl para 1) MIC, y MIC modificada con PANi a 2) 10, 3) 20, 4) 30 y 5) 40 minutos.

Figura adaptada de la referencia (Berezina et al., 2013).

Este comportamiento lo atribuyen primero al incremento del espesor, el cual, dificulta el paso de las especies iónicas y segundo, al comportamiento menos conductor del depósito más grueso.

Otro grupo de investigación que reporta modificaciones de MIC con PANi es el que lidera A. B. Samui en donde por medio de técnicas electroquímicas (Voltamperometría cíclica) modifican al material con el objetivo de mejorar sus propiedades selectivas (Samui et al., 2007). Dentro de los resultados más relevantes refieren que el método de modificación es eficiente. La modificación es superficial inicialmente y después difunde al interior de la membrana. Al evaluar las diferentes modificaciones aplicándolas en un proceso de electrodiálisis exponen que la membrana modificada a 25 minutos es la que presenta la mejor remoción de zinc, Figura 29.

Este fenómeno lo atribuyen a que la modificación con PANi presenta un obstáculo al paso de los iones multivalentes.

Por otra parte, Van Der Bruggen et. al. realizaron dos publicaciones direccionados en la modificación de MIC con PANi en 2015. En el primero de ellos, el propósito de la modificación fue obtener una membrana modificada selectiva a iones monovalentes y divalentes. También, evaluaron los depósitos de PANi con diferentes agentes dopantes (Van Der Bruggen et. al., 2015). Dentro de los resultados más relevantes mencionan que cuando la membrana fue modificada en

medio de ácido para-toluensulfónico (p-TSA), Figura 30, la selectividad a iones monovalentes es mejor.

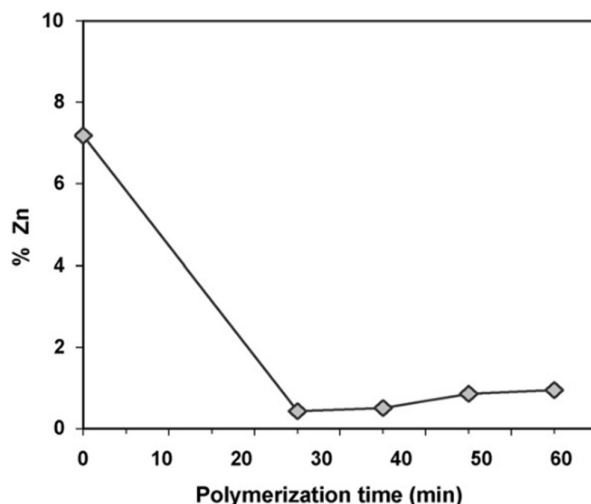


Figura 29. % de fuga de Zn a través de la MIC modificada con PANi. Figura adaptada de la referencia (Samui et al., 2007)

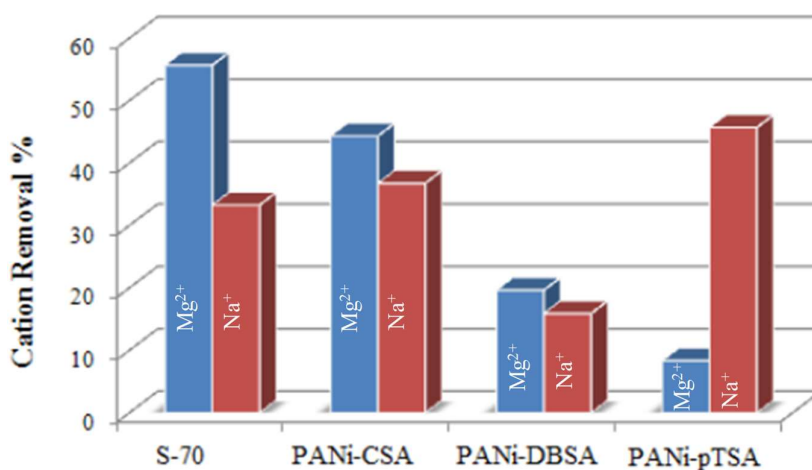


Figura 30. Porcentaje de remoción de dos diferentes cationes utilizando diferentes membranas sin modificar y modificadas con PANi-agente dopante. Figura adaptada de la referencia (Van Der Bruggen et. al., 2015).

Si se considera que los iones Na⁺ y Mg²⁺ poseen diferente grado de hidratación, el ión monovalente es el menos hidratado cuando intenta atravesar la membrana, pierde más fácilmente su esfera de hidratación debido a la fricción con la matriz

polimérica de la membrana; mientras que la eliminación de la esfera de hidratación del divalente es más difícil y este ión atraviesa la membrana en su estado hidratado. En el segundo trabajo presentado por Van Der Bruggen et. al., el objetivo fue modificar una MIC obteniendo diferentes pesos moleculares de PANi y evaluar sus propiedades de transporte en base a su capacidad de intercambio iónico, selectividad, ángulo de contacto, retención de agua, resistividad de celda, eficiencia de corriente y electrodiálisis (Van Der Bruggen et. al., 2015). Dentro de los resultados más destacados se menciona que al aumentar la cantidad de PANi, disminuye el ángulo de contacto y la retención de agua aumenta, Figura 31.

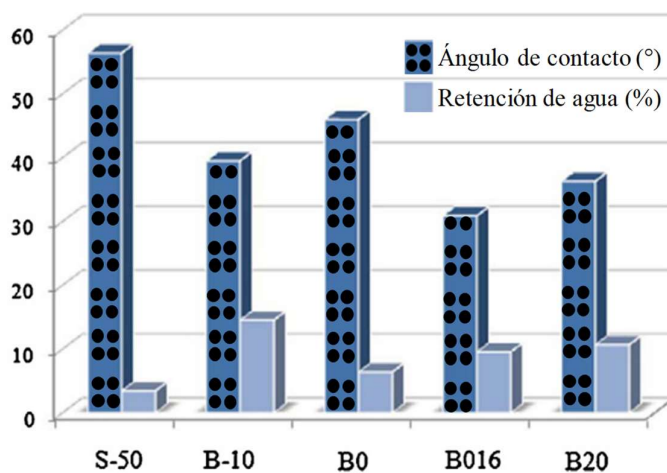


Figura 31. Ángulo de contacto y retención de agua de las membranas modificadas. Figura adaptada de la referencia (Van Der Bruggen et. al., 2015).

Este comportamiento lo atribuyen a la naturaleza hidrófila de la PANi en su forma de Emeraldina Salt. Por otra parte, mencionan que otros dos parámetros están desempeñando un papel en la hidrofiliidad de la membrana de los compuestos que contienen PANi: el primero es la presencia del agente dopante, que puede formar enlaces de hidrógeno entre los grupos amina de las cadenas PANi y sus átomos de oxígeno en donde este fenómeno inactiva la interacción hidrófila del grupo amina de PANi. El segundo es la estructura de membrana, donde la estructura más compacta y cristalina absorbe menos agua. B0, con una gran cantidad de agente dopante y una estructura compacta, tiene la menor absorción de agua. B-10 y B20 tienen una mayor absorción de agua, ya que contienen menos cantidad de agente dopante. B016 también tiene una mayor absorción de agua que

B0 debido a su estructura abierta, aunque contiene una gran cantidad de agente dopante. De igual manera, mencionan que la capacidad de intercambio iónico se incrementa a medida que aumenta la cantidad de PANi. Finalmente, estas membranas mostraron diferente selectividad hacia los iones divalentes, Figura 32, en donde la remoción de las especies divalentes resulta mejor en prácticamente todos los casos.

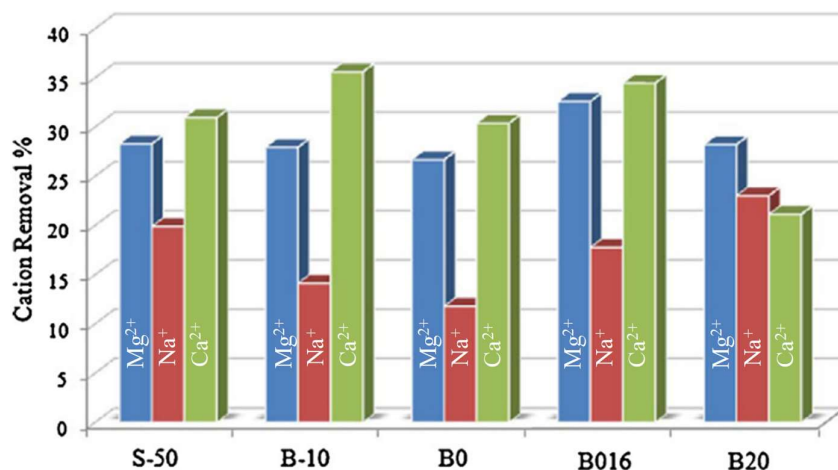


Figura 32. Porcentaje de remoción de las diferentes MIC modificadas con diferentes cantidades de PANi después de 2 h. Figura adaptada de la referencia (Van Der Bruggen et. al., 2015).

Este comportamiento lo atribuyen a que la difusión de los cationes divalentes a través de la red macromolecular de la membrana de intercambio iónico está controlada por la fuerte afinidad por los sitios de intercambio negativo de la membrana.

Por último, lo más reciente es el trabajo publicado por el grupo de trabajo de Melnikov et. al. en el cual modificó químicamente una MIA comercial con PANi a temperatura ambiente y evaluó los cambios en las propiedades de transporte y electroquímicas (Melnikov & Shkirskaia, 2019). Dentro de los resultados más relevantes se observó que la capacidad de intercambio iónico se incrementa con la modificación y lo atribuye a la adición de cargas positivas en la superficie. Por otro lado, también observó que la membrana modificada presenta mayor corriente límite que la MIA sin modificar, Figura 33, y este fenómeno lo atribuyen a la morfología rugosa que se genera con el depósito.

Las membranas de intercambio iónico (MII) son materiales complejos que están constituidas por diferentes componentes dentro de los cuales las cargas fijas en su matriz polimérica le aportan propiedades selectivas. Esta selectividad es un fenómeno interfacial, membrana/solución, en la que entran en juego efectos estéricos y efectos electrostáticos. Los efectos estéricos están asociados con el tamaño del ión que intenta atravesarla y el grado de entrecruce de la membrana reflejado en el tamaño del poro o los canales de la misma.

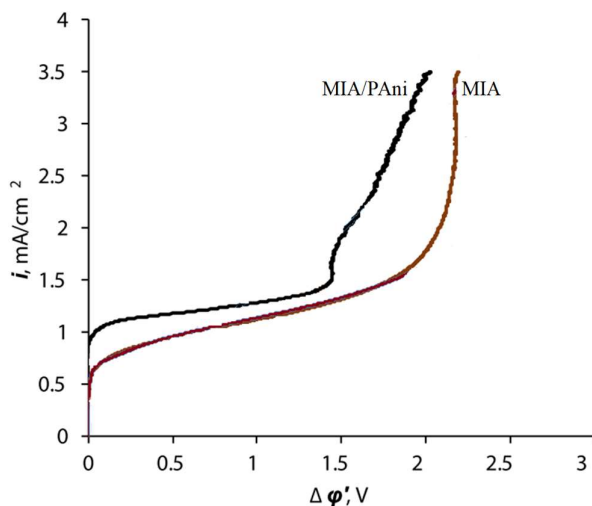


Figura 33. Curvas de polarización de la MIA y MIA/PAni. Figura adaptada de la referencia (Melnikov & Shkirskaya, 2019).

En cuanto a los efectos electrostáticos, en donde las interacciones si son atractivas dejaran pasar y, si son repulsivas, evitaran el paso de las especies. Como es un fenómeno interfacial, si se cambia la composición de esta interfaz se espera que esa selectividad cambie. Es conocido que para alterar esta selectividad se utilizan polímeros conductores electrónicos entre los cuales están la polianilina y el polipirrol sin embargo, en el caso de la polianilina esta presenta ciertas características interesantes como una relativa facilidad para obtener el polímero, una alta conductividad similar a los metales y poseer diferentes formas químicas. Las diferentes formas químicas se pueden evidenciar electroquímicamente a través del análisis de las respuestas voltamperométricas observándose en ellas los picos característicos de las transiciones de las formas Leucoemeraldina, Pernigranilina y Emeraldina Salt. Tanto la Leucoemeraldina como la Pernigranilina presentan

propiedades aislantes e hidrófobas mientras que la Emeraldina Salt es la especie conductora e hidrófila por lo que en este trabajo resulta de interés la obtención de esta última.

La mejora de las propiedades de las MII modificándolas con polianilina es un tema vigente tanto en el laboratorio de electroquímica como de manera general en los trabajos reportados en la literatura especializada. Como ha quedado evidenciado, en la literatura no hemos encontrado estudios del efecto de la temperatura sobre las propiedades de la membrana modificadas con PAni, lo más reciente es el trabajo de Melnikov et. al. (Melnikov & Shkirskaia, 2019) el cual modificó químicamente una membrana comercial con PAni a temperatura ambiente. De igual manera, los trabajos realizados en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí dejan de manifiesto que el presente trabajo es una continuación del tema presentado por Gerardo Ávila en 2020 en donde modificó a las MIA comerciales a dos temperaturas 20 y 40°C encontrando los mejores resultados a 20°C. Esto parece tener una explicación si se analiza la curva reportada por Gholamian et. al. (Gholamian & Contractor, 1988) a diferentes temperaturas en función de la velocidad de reacción de polimerización de la polianilina sobre un electrodo sólido. En ella el encontró un incremento en la velocidad de reacción de polimerización a temperaturas por debajo de 30 °C cayendo drásticamente después de esta, Figura 34.

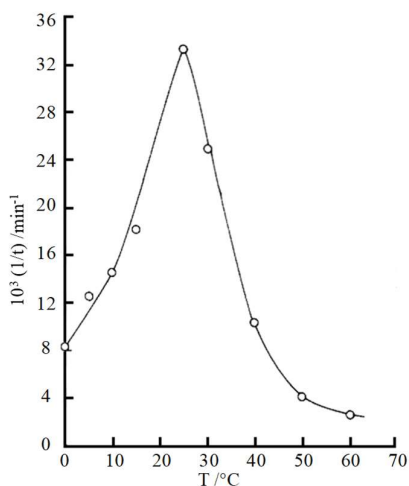


Figura 34. Velocidad de formación del polímero a diferentes temperaturas. Figura adaptada de la referencia (Gholamian & Contractor, 1988).

Este comportamiento lo atribuye a una baja conductividad y pobre electroactividad del depósito por encima de 30 °C. Se observa por lo tanto que a temperaturas por debajo de 30 °C la velocidad es más lenta al disminuir la temperatura y eso va a impactar en la calidad de los depósitos y en las características de transporte. Por lo tanto, en el presente trabajo se estudiarán las temperaturas de síntesis del polímero a 10, 15 y 20°C las cuales se ubican del lado izquierdo de la curva presentada por Gholamian et. al. y se evaluará el efecto sobre las propiedades de transporte, hidrófilas y morfológicas de la MIA modificada.

Justificación

Las membranas de intercambio iónico desempeñan un papel fundamental en una amplia variedad de procesos de separación electroquímica, tales como la electrodialisis, la desalinización selectiva, la recuperación de recursos y el tratamiento de aguas. El desempeño de estos sistemas depende en gran medida de propiedades como la selectividad iónica, la conductividad eléctrica, la estabilidad química y las características superficiales de las membranas. En este contexto, la modificación superficial mediante polímeros conductores, particularmente polianilina (PAni), ha surgido como una estrategia prometedora para optimizar dichas propiedades y ampliar las aplicaciones de estos materiales.

Sin embargo, aunque diversos estudios han demostrado que la incorporación de polianilina puede modificar significativamente el comportamiento electroquímico y de transporte de las membranas, aún existe información limitada acerca de la influencia que ejercen las condiciones de síntesis de este polímero sobre las propiedades finales del material modificado. Entre estas variables, la temperatura de electrosíntesis constituye un parámetro crítico debido a su efecto directo sobre la cinética de crecimiento del polímero, su organización estructural y la morfología de los depósitos formados sobre la superficie de la membrana.

Los resultados obtenidos en este trabajo evidencian que la temperatura de síntesis modifica significativamente las características topográficas, hidrofóbicas y electroquímicas de los depósitos de polianilina, influyendo directamente en la selectividad, el contenido de agua, la fracción conductora superficial y el comportamiento de polarización de las membranas. En particular, se observó que temperaturas más bajas favorecen la formación de estructuras más compactas y rugosas, las cuales alteran los mecanismos de transporte iónico y reducen la selectividad de las membranas modificadas. Por el contrario, temperaturas más elevadas generan depósitos menos compactos y superficies más homogéneas, favoreciendo un mejor desempeño selectivo.

Por lo anterior, resulta necesario profundizar en el estudio de la relación entre las condiciones de electrosíntesis de la polianilina y las propiedades funcionales de las membranas de intercambio aniónico. El conocimiento generado permitirá establecer criterios de diseño para la preparación controlada de membranas con

características específicas, contribuyendo al desarrollo de materiales más eficientes para aplicaciones de separación iónica y procesos electroquímicos avanzados. Asimismo, esta investigación aporta información fundamental para comprender los mecanismos mediante los cuales la estructura y morfología de los depósitos poliméricos afectan el transporte de especies iónicas, favoreciendo el diseño racional de membranas con mayor desempeño y selectividad.

Hipótesis

La temperatura empleada durante la electrosíntesis de polianilina sobre membranas de intercambio aniónico determina la morfología del polímero depositado y, en consecuencia, modifica las propiedades estructurales, de transporte y electroquímicas de las membranas obtenidas.

Objetivo general

Elucidar el efecto de la temperatura de electrosíntesis sobre la cinética de crecimiento, el orden estructural y la morfología de depósitos de polianilina, así como su impacto en las propiedades de transporte iónico y el comportamiento electroquímico de membranas de intercambio aniónico modificadas.

Objetivos específicos

1. Sintetizar depósitos de polianilina sobre membranas comerciales de intercambio aniónico mediante voltametría cíclica a diferentes temperaturas de síntesis (10, 15 y 20 °C).
2. Caracterizar la morfología y topografía superficial de las membranas modificadas para determinar el efecto de la temperatura de síntesis sobre la compactación, rugosidad y orden estructural de los depósitos de polianilina.
3. Evaluar las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de las membranas modificadas mediante la determinación de parámetros relacionados con la absorción y contenido de agua.
4. Determinar la influencia de la temperatura de síntesis sobre la distribución de regiones conductoras en la superficie de las membranas modificadas.
5. Analizar el efecto de las características morfológicas de los depósitos de polianilina sobre la selectividad iónica de las membranas de intercambio aniónico.
6. Estudiar el comportamiento electroquímico de las membranas modificadas mediante curvas densidad de corriente-potencial (j - E), identificando la influencia de la rugosidad superficial sobre la corriente límite y la transición hacia la región de sobrecorriente límite.
7. Correlacionar la cinética de crecimiento de la polianilina, controlada por la temperatura de síntesis, con las propiedades estructurales, de transporte y electroquímicas de las membranas modificadas.

Versión previa del manuscrito enviado a publicación.

Este trabajo fue publicado en la revista Membranes bajo la siguiente referencia:

Alvarez, L. M., Montes, A., & Torres, L. M. (2026). Characterization of a Commercial Anion-Exchange Membrane Modified with Electrosynthesized Polyaniline Deposits at Different Temperatures. *Membranes*, 16(53), 1–33. <https://doi.org/10.3390/membranes16020053>

Caracterización de una Membrana Comercial de Intercambio Aniónico Modificada con Depósitos de Polianilina Electrosintetizados a Diferentes Temperaturas

Luis Manuel Álvarez Cerda, Antonio Montes-Rojas* y Luz María Torres Rodríguez
Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí C.P. 78210, México. * Correspondencia: antonio.montes@uaslp.mx

Resumen

Los fenómenos asociados con una membrana de intercambio iónico (IEM) en contacto con una solución iónica, tales como su selectividad y transporte iónico, ocurren comúnmente cuando un ion se aproxima a la superficie de la membrana. Debido a esto, si ocurre un cambio en la región interfacial IEM/Solución, entonces se espera que estos procesos se vean afectados. Por ejemplo, si la superficie de la IEM es modificada con un polímero conductor electrónico (ECP), entonces su selectividad y los fenómenos asociados con el transporte iónico cambiarán. Estos cambios pueden cuantificarse mediante parámetros tales como la permselectividad, el ángulo de contacto y otros, y están asociados con el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico de su superficie. Este trabajo reporta la caracterización de muestras de una membrana comercial de intercambio aniónico modificadas voltamétricamente con polianilina (PAni) obtenida a diferentes temperaturas (10, 15 y 20 °C). Entre los principales resultados obtenidos, se encontró que, con un incremento en la temperatura de síntesis de la PAni, la permselectividad de la membrana aumenta de 0.757 a 0.782 y a 0.808. Mientras tanto, se observa un comportamiento contrario en el caso del ángulo de contacto, ya que un incremento

en la temperatura de síntesis provoca un mayor carácter hidrofílico al pasar de 67° a 53° y a 50°. De acuerdo con este trabajo, estas tendencias en las propiedades de las membranas modificadas están relacionadas con las características morfológicas de los depósitos de PANi conferidas por la variación en la temperatura de síntesis.

Palabras clave: membrana de intercambio aniónico; polianilina; Voltamperometría cíclica; cronopotenciometría; curva corriente–potencial; ángulo de contacto.

1. Introducción

Las membranas de intercambio iónico (IEMs) son materiales sintéticos delgados de naturaleza polimérica que han encontrado aplicación en diversos dominios técnicos, tales como la obtención de agua potable (electrodialisis), energía (gradientes de concentración, celdas de litio), hidrógeno (electrólisis del agua), compuestos concentrados de interés y la reutilización de efluentes generados en la industria. Esta versatilidad de las IEMs es posible porque poseen en su interior, entre otros componentes, especies químicas ionizables fijadas covalentemente a una matriz polimérica que, cuando se ponen en contacto con una solución iónica, actúan como una barrera que obstruye el paso de los iones del mismo signo de carga, mientras que los iones de signo de carga opuesto atraviesan la membrana sin enfrentar oposición. Así, una de las propiedades requeridas de las IEMs es permitir el paso únicamente de ciertas especies con características bien definidas de carga y tamaño (una propiedad a la que a veces se hace referencia como selectividad o permselectividad) [7] entre todas las especies iónicas presentes en la solución. Debe señalarse que el proceso de selectividad consiste en diferentes etapas, entre las cuales existen algunas que tienen una naturaleza puramente interfacial. Por ejemplo, cuando un ion pasa de la fase solución, en la que se encuentra inicialmente, a la fase sólida de la membrana, este proceso se ve afectado por las propiedades de la membrana y por la composición de la solución con la que está en contacto. En el caso de las propiedades de la membrana que pueden influir en la selectividad, se encuentran el tipo y la cantidad de grupos ionizables, así como el entrecruzamiento de la red polimérica que proporciona soporte mecánico, denominado grado de reticulación. Con respecto a la solución que está en contacto con la membrana, es importante considerar como factores

influyentes en su selectividad la cantidad, carga, grado de solvatación y tamaño de las especies que están autorizadas para atravesarla. Así, si cualquiera de las propiedades mencionadas de la membrana o de la solución cambia, entonces el proceso de selectividad se verá impactado. En este sentido, existen diversos trabajos que muestran los variados enfoques existentes para mejorar la selectividad de una membrana de intercambio iónico actuando precisamente sobre los factores indicados anteriormente. Un ejemplo de esta propuesta es la modificación superficial de la membrana mediante el uso de polímeros conductores electrónicos (ECPs), en virtud de diversas propiedades de estos materiales, como su característico equilibrio hidrofílico/hidrofóbico o su grado de reticulación, que pueden impactar favorablemente el fenómeno de selectividad [8–10]. Este interés se ha mantenido vigente desde el trabajo pionero publicado por el grupo de T. Sata y colaboradores en los años noventa del siglo pasado, hasta los informes más recientes de diversos grupos que han propuesto esclarecer el papel desempeñado por los ECPs en las nuevas propiedades de las membranas modificadas [11,12]. Uno de los miembros de esta familia de materiales que ha atraído atención para modificar las propiedades generales de las IEMs es la polianilina (PAni), por lo que diversos grupos de investigación, como el anteriormente mencionado liderado por Sata [8–10], el de R.K. Nagarale [11], y más recientemente el encabezado por N.D. Pismenskaya [12], junto con otros grupos, han contribuido a la comprensión de este tipo de modificación en las propiedades de transporte de membranas comerciales de intercambio iónico. De acuerdo con estos grupos de investigación, el interés en el uso de la PAni no radica en la propiedad de conductividad eléctrica que distingue a estos materiales, sino en su capacidad para desarrollar cargas en su interior, así como en su simplicidad y bajo costo de preparación mediante oxidación química o electroquímica [13]. Adicionalmente, la PAni posee otras propiedades que pueden impactar el proceso de selectividad de una IEM, tales como el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico o el grado de reticulación, características que dependen principalmente de las tres formas redox principales en las que puede encontrarse (emeraldina, pernigranilina o leucoemeraldina), las cuales presentan morfologías, estructuras y propiedades químicas claramente diferenciadas [13–16]. Así, entre los principales resultados obtenidos en estos estudios, destacan la prevalencia del

equilibrio hidrofílico/hidrofóbico y el grado de reticulación asociados con la modificación superficial mediante PANi como nuevas propiedades de las membranas modificadas, las cuales son función del método de preparación y de las condiciones de síntesis [16]. A pesar de estos resultados, las membranas modificadas han sido preparadas, sin considerar las diferencias metodológicas, mediante el uso de un agente oxidante químico para producir la polimerización del monómero en múltiples etapas, lo que dificulta modular rigurosamente las propiedades anteriormente mencionadas del polímero. Esta situación abre la posibilidad de utilizar otros tipos de metodologías que permitan una modulación más sencilla de las propiedades del polímero que impactan la selectividad de la IEM. En este sentido, existe suficiente información que destaca las ventajas de los métodos electroquímicos para controlar las propiedades del polímero en una sola etapa. Entre ellos, la Voltamperometría cíclica (CV) es una técnica versátil y relativamente fácil de implementar que ha sido utilizada para preparar depósitos de PANi sobre un electrodo metálico. Actualmente, existe una gran cantidad de información disponible que permite controlar no solo la cantidad de polímero formado en una sola etapa mediante el número de ciclos de barrido de potencial, sino también la identidad de la especie química predominante, las propiedades de afinidad por el agua y la morfología del depósito preparado pueden controlarse mediante el valor del potencial al final del barrido de potencial. Además, si se varía la temperatura de la solución de síntesis, es posible conferir al material polimérico sintetizado propiedades morfológicas y estructurales específicas. De acuerdo con diversos trabajos, si la temperatura se mantiene entre 0 y 20 °C, la conductividad eléctrica permanece prácticamente invariable y únicamente la morfología de los depósitos de PANi adquiere diversas composiciones granulares asociadas con una combinación de diferentes valores de peso molecular y cristalinidad [14–16]. Así, a medida que aumenta la temperatura de síntesis, tanto el peso molecular como la cristalinidad disminuyen, lo que genera un bajo grado de reticulación y una composición predominantemente granular de los depósitos. De manera similar, se ha demostrado que cada estructura química posee propiedades bien definidas relacionadas con el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico de su superficie [16–20]. Sin embargo, es precisamente en esta situación donde surgen algunas interrogantes

que el presente trabajo propone esclarecer. Por ejemplo, si un control más riguroso de las propiedades de la PANi sintetizada a diferentes temperaturas puede extenderse a los depósitos presentes en membranas de intercambio iónico para determinar si dichas propiedades impactan los diferentes parámetros que expresan su selectividad. Para responder a estas y otras preguntas, nuestro grupo de investigación ha implementado una metodología basada en el uso de un electrodo de pasta de carbono para adherir las muestras de membrana. En esta metodología, el conjunto pasta/membrana actúa como electrodo de trabajo, permitiendo el uso de cualquier técnica electroquímica y la correspondiente variación de las condiciones de síntesis de manera sencilla [16]. Por lo tanto, en este trabajo presentamos los resultados obtenidos al estudiar muestras de una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina obtenidos voltamétricamente a temperaturas de 10, 15 y 20 °C. Estas muestras fueron caracterizadas mediante la obtención de diversos parámetros relacionados con la selectividad, con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de síntesis sobre los depósitos de PANi.

2. Materiales y Métodos

2.1. Muestras de Membrana en Estudio

La membrana de intercambio iónico utilizada en este estudio fue una membrana de intercambio aniónico designada por el fabricante como AFX. La Tabla 1 muestra algunas propiedades de esta membrana de intercambio aniónico [21–23].

Tabla 1. Algunas propiedades características de la membrana en estudio [21–23].

Parámetro	AFX
Carga fija	$N(R_3)^+$
Resistencia eléctrica / $\Omega \cdot m^2$	1.5×10^{-4}
Espesor (mm)	0.14 – 0.30
Número de transporte (NO_3^-)	0.947
Contenido de agua (%)	25 – 35
g H ₂ O/g membrana seca ^a	0.202
Capacidad de intercambio iónico / meq g ⁻¹	1.5 – 2.0

(^a) Valores obtenidos en nuestro trabajo [24].

Es importante señalar que la membrana proporcionada por el proveedor consiste en una lámina de 1 m por lado, por lo que para este trabajo se utilizaron cortes circulares de aproximadamente 1.5 cm de diámetro ($A_m = 1.77 \text{ cm}^2$), con una marca para identificar cada una de sus caras.

2.2. Modificación Electroquímica de las Muestras de Membrana

2.2.1. Soluciones de Trabajo y Electrodo de Pasta de Carbono

Todas las soluciones de trabajo utilizadas en esta parte del estudio fueron preparadas a partir de sustancias grado reactivo. En el caso de la solución de anilina (SIGMA, Ciudad de México, México), ésta se preparó a partir de un reactivo previamente destilado para obtener una concentración de 0.1 M en H_2SO_4 1 M. Respecto a la preparación de la mezcla de pasta de carbono para formar el electrodo, se utilizó polvo de grafito ($<50 \text{ }\mu\text{m}$, Merck, Ciudad de México, México) y aceite mineral (Sigma-Aldrich, Ciudad de México, México) como aglutinante en una relación másica de 60:40, respectivamente.

2.2.2. Montaje Experimental y Técnica de Modificación de las Muestras de Membrana

El montaje experimental utilizado para la preparación de muestras de membrana modificadas con polianilina requirió una celda de tres electrodos especialmente diseñada para permitir el paso de agua a través de ella con el fin de controlar la temperatura de la solución de trabajo. Respecto a los electrodos utilizados, se empleó un tubo plástico lleno de pasta de carbono como electrodo de trabajo, en el cual uno de sus extremos sirvió como soporte para adherir la muestra de membrana en estudio. Como referencia se utilizó un electrodo $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}$ (3 M) y una varilla de Pt como electrodo auxiliar. En ambos casos, éstos se alojaron dentro de una extensión de vidrio llena únicamente con un electrolito soporte basado en H_2SO_4 1 M. La celda descrita anteriormente se conectó a un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm AG, St. Gallen, Suiza) para proceder con la modificación de las muestras de membrana en estudio. Los valores de temperatura de síntesis utilizados en este trabajo fueron seleccionados considerando los hallazgos de Yilmaz et al. [16]. De acuerdo con ello, entre 0 y 20 °C la PANi puede adquirir propiedades que influyen en sus características estructurales, por lo que se

eligieron los valores de 10, 15 y 20 °C. Para identificar las muestras de membrana, éstas fueron nombradas de acuerdo con la temperatura de interés como M-10, M-15 y M-20 cuando fueron modificadas a 10, 15 y 20 °C, respectivamente, mientras que la membrana sin modificar fue denominada no-M. Cabe señalar que el control de la temperatura de la solución de trabajo utilizada para la síntesis de polianilina fue posible gracias a un equipo de termorregulación LAUDA Alpha RA 8 (Lauda-Koenigshofen, Alemania), capaz de establecer temperaturas entre -25 °C y 100 °C. La modificación de las muestras de membrana comercial se llevó a cabo mediante Voltamperometría cíclica utilizando el número de ciclos de barrido para controlar la cantidad de material sintetizado. Para ello, la magnitud de la corriente pico anódica en los voltamperogramas, asociada con la transición leucoesmeraldina/esmeraldina [25–27], característica entre potenciales de 200 y 400 mV vs. Ag|AgCl(s)|Cl⁻ (3 M), fue monitoreada durante la síntesis del polímero para asegurar que fuera aproximadamente igual para las diferentes réplicas de las muestras de membrana modificadas a las temperaturas de estudio, con la intención de obtener la misma cantidad de polímero. Esto se verificó después de la modificación mediante la obtención de los voltamperogramas de los depósitos de PANi en las muestras y el cálculo de la carga bajo la curva del pico de corriente. Respecto al intervalo de potencial utilizado para realizar los diferentes ciclos de barrido, éstos se efectuaron entre -200 mV y 900 mV vs. Ag|AgCl(s)|Cl⁻ (3 M), con una velocidad de barrido de 100 mV/s. Finalmente, conviene señalar que, de acuerdo con resultados previamente publicados, este método conduce a la modificación superficial de la cara de la membrana directamente adherida a la pasta de carbono [11,28]. Debe señalarse que se obtuvieron al menos tres réplicas de las muestras de membrana modificadas, por lo que algunas de ellas se utilizaron para más de una prueba de caracterización en aquellas situaciones donde no existía riesgo de alterarlas.

2.2.3. Almacenamiento de las Muestras de Membrana Modificadas

Después de la modificación de las muestras de membrana en estudio, éstas fueron lavadas con etanol y/o agua desionizada con ayuda de un equipo ultrasónico BRANSON 1510 (New Carlisle, IN, EE. UU.). Las muestras se almacenaron inmediatamente en una solución de NaCl 0.1 M hasta su posterior caracterización.

2.3. Caracterización de las Propiedades de las Membranas Modificadas

2.3.1. Caracterización Voltamétrica de las Muestras de Membrana Modificadas

Las membranas modificadas fueron caracterizadas electroquímicamente mediante Voltamperometría cíclica en medio ácido. Para ello, se implementaron las condiciones experimentales descritas a continuación.

Soluciones de Trabajo

Las soluciones utilizadas para la caracterización voltamperométrica de las muestras de membrana en estudio fueron preparadas a partir de sustancias grado reactivo tal como fueron recibidas del proveedor. Así, la solución utilizada en este caso se preparó a partir de H_2SO_4 (Fermont, Monterrey, México), con una concentración de 1 M, y agua desionizada obtenida de un sistema Millipore (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) con una resistividad de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

Celda Electroquímica

La celda electroquímica consistió en un recipiente de vidrio con una tapa de teflón provista de tres orificios destinados a alojar tres electrodos. Estos fueron los mismos utilizados en la modificación electroquímica de la membrana comercial, previamente descritos. La temperatura no fue controlada y correspondió al valor de la temperatura ambiente.

Técnica y Parámetros

La caracterización voltamétrica de las muestras de membrana modificadas se llevó a cabo en un intervalo de potencial comprendido entre -200 mV y 900 mV . La velocidad de barrido del potencial se fijó en $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.3.2. Permselectividad

La permselectividad P de una membrana de intercambio iónico se define utilizando el número de transporte del contraión en los dos componentes de la interfaz membrana/solución, como se muestra en la Ecuación [29]:

$$P = \frac{t_i^m - t_i^{\text{sol}}}{1 - t_i^{\text{sol}}} \dots (1)$$

donde t_i^m y t_i^{sol} son los números de transporte de la especie i -ésima (contraión o coión) en la membrana y en la solución, respectivamente. t_i^{sol} se determinó a partir de las conductividades equivalentes en condiciones de dilución infinita de los iones mediante la ecuación:

$$t_i^{sol} = \frac{\lambda_i^{\infty}}{\lambda_i^{\infty} + \lambda_j^{\infty}} \dots (2)$$

donde i corresponde al contraión y j al coión, cuyos valores fueron $50.08 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$ y $71.42 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$ para los iones Na^+ y NO_3^- , respectivamente [30]. En el caso del número de transporte del contraión en la membrana de intercambio iónico, t_{mi} , éste se determinó mediante el método de celda de concentración o FEM (fuerza electromotriz) [31]. A continuación, se describen brevemente las consideraciones experimentales que permitieron obtener t_{mi}

Soluciones y Dispositivo de Trabajo

Las soluciones de trabajo utilizadas fueron preparadas con NaNO_3 grado reactivo (marca Fermont, Monterrey, México) para obtener concentraciones de 1 M y 0.1 M. Respecto al dispositivo de trabajo, éste fue construido en el laboratorio y consistió en dos compartimentos separados por la membrana en estudio. Cada compartimento fue llenado con soluciones de nitrato de diferente concentración (1 M y 0.1 M) y se colocó una hélice (Caframo LTD, El Crisol S.A. de C.V., San Luis Potosí, México, modelo BDC250) para asegurar la agitación continua necesaria durante el experimento. La cara modificada de la membrana fue orientada para tener contacto con la solución concentrada. Asimismo, al inicio y al final del experimento se determinó la temperatura en ambas soluciones y se midió la diferencia de potencial de membrana E_m mediante dos electrodos $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}$ (3 M) colocados a cada lado de la membrana [31].

Cálculo del Número de Transporte

La obtención del número de transporte del contraión en las diferentes muestras de membrana preparadas, mediante el potencial de membrana E_m , se llevó a cabo a través de la expresión:

$$E_m = (2t_{ct}^m - 1) \frac{RT}{z_{ct}F} \ln \frac{a_1}{a_2} \dots (3)$$

donde a_1 y a_2 corresponden a las actividades de las soluciones en contacto con la membrana, con $a_1 > a_2$, cuyos valores correspondieron a los sugeridos por Cha et al. para obtener un valor de t_{ct}^m lo más independiente posible de ellas ($a_2 = 0.1 \text{ M}$ y $a_1 = 1.0 \text{ M}$ [32]). R es la constante de los gases, T es la temperatura de las soluciones en Kelvin, z_{ct} representa el valor absoluto de la carga del contraión (en este caso el ion NO_3^-) y F es la constante de Faraday. Para calcular las actividades

de las soluciones en la celda de trabajo, se utilizó la ecuación extendida de Debye–Hückel para determinar el coeficiente de actividad $f_{\pm}$, la cual consiste en:

$$-\log f_{\pm} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{\mu}}{1+B\cdot a\cdot\sqrt{\mu}} \dots\dots(4)$$

donde $f_{\pm}$ es el coeficiente medio del electrolito que da origen al contraión y μ representa la fuerza iónica de la solución; a es la distancia mínima de aproximación (3 Å para NaNO_3 [33]); z_i es la carga del catión o del anión; y A y B son las constantes de Debye–Hückel, cuyos valores son 0.512 y 0.328 a 25 °C en escala molar.

2.3.3. Resistencia Iónica de las Muestras de Membrana Modificadas

Soluciones y Celda de Trabajo

La solución de trabajo utilizada en esta determinación se basó en cloruro de sodio marca Fermont grado reactivo a una concentración de 0.1 M. El agua utilizada se obtuvo de un equipo MilliPore (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) con una resistividad eléctrica de 18 MΩ·cm. El dispositivo experimental utilizado en esta determinación fue fabricado en el laboratorio y consistió en dos compartimentos para alojar un electrodo en cada uno de ellos. Estos electrodos fueron dos placas simétricas de Pt (área expuesta a la solución = 1 cm²) separadas por una distancia de 6 mm, entre las cuales se colocó la membrana de estudio. Ambos compartimentos fueron llenados con la misma solución de trabajo.

Cálculo de la Resistencia Iónica

El valor de la resistencia se obtuvo a partir de los diagramas de Nyquist, los cuales resultan de graficar el componente real de la impedancia (Z'), que está en fase, y el componente imaginario (Z''), que está fuera de fase [34]. Ambos componentes fueron determinados imponiendo una perturbación sinusoidal de potencial en el intervalo de frecuencias de 10^3 a 10^{-2} Hz y una amplitud de 10 mV, gracias al uso de un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N equipado con un módulo de impedancia FRA2 (Metrohm AG, St. Gallen, Suiza). A partir de la intersección de la línea con el eje del componente real, a altas frecuencias, se determina la resistencia en el diagrama de Nyquist. De esta manera, la medición se realiza con la membrana y posteriormente se retira del compartimento para efectuar la medición sin ella. La resistencia de la membrana fue convertida a resistividad específica r_m mediante la siguiente ecuación:

$$r_m = \rho_{m+s} (d_m + d) - \rho_s d \dots (5)$$

donde ρ_{m+s} representa la resistividad de la membrana y de la solución, d_m es el espesor de la membrana, d es la distancia entre electrodos y ρ_s es la resistividad de la solución.

2.3.4. Capacidad de Intercambio Iónico

Procedimiento

La capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) se determinó mediante espectroscopía de absorción UV de soluciones de nitrato [35]. En primer lugar, las soluciones de nitrato de sodio utilizadas tanto para equilibrar la membrana como para elaborar la curva de calibración fueron preparadas utilizando nitrato de sodio grado reactivo (marca Fermont, Monterrey, México) y agua desionizada con una resistividad de 18 MΩ·cm. Para el primer caso, la concentración fue de 1 M, mientras que para la curva de calibración se prepararon soluciones entre 1 mM y 0.1 M de nitrato de sodio. En cuanto a la solución de cloruro de sodio, utilizada para intercambiar los iones nitrato presentes en la membrana, fue preparada con una sustancia grado reactivo de la misma marca y a una concentración de 0.1 M. Posteriormente, para la determinación espectrofotométrica de los iones nitrato intercambiados por la membrana, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Genesys 10S de Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific, Ciudad de México, México). Finalmente, el número de iones intercambiados por la membrana (meq NO₃⁻), presentes en la solución de cloruro de sodio, se relacionó con el peso de la membrana seca (W_f) para determinar la capacidad de intercambio de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{\text{meq NO}_3^-}{W_f} \dots (6)$$

2.3.5. Determinación del Contenido de Agua

El agua puede formar parte de una membrana de intercambio iónico principalmente por dos causas: absorción de solución o solvatación de las cargas fijas. Para determinarlo, la membrana se somete a calentamiento durante un tiempo determinado y se registran los pesos húmedo y seco.

Procedimiento

La membrana fue almacenada previamente en agua y posteriormente introducida en una estufa HINOTEK DHG-9145A (HINOTEK Group Limited, Ningbo, China),

equipada con un homogeneizador de temperatura integrado, a una temperatura de 60 °C hasta alcanzar peso constante. El cálculo del contenido de agua, %H₂O, se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\%H_2O = \frac{W_0 - W_f}{W_f} \times 100 \dots (7)$$

donde W₀ es el peso inicial de la membrana y W_f es el peso final de la membrana cuando alcanza peso constante.

2.3.6. Determinación del Flujo de Permeación de Agua Pura

Procedimiento por Diferencia de Peso

La determinación del flujo de permeación de agua pura a través de la membrana mediante diferencia de peso utilizó un mini contenedor cilíndrico de CPVC, limpio y seco, fabricado artesanalmente, en el cual se colocaron 5 mL de agua desionizada. El contenedor se cerró con una tapa roscada ajustable del mismo material, pero con un diseño que permite colocar la membrana de interés. Esta tapa roscada tenía un orificio central de 1.0 cm de diámetro, a través del cual quedaron expuestos al vapor de agua 0.7854 cm² de la membrana de interés. En el caso de las membranas modificadas, la cara con el depósito se colocó hacia el interior del contenedor. Finalmente, el dispositivo ensamblado se colocó en una estufa a 60 °C durante 6 h para evaporar el agua y permitir que el vapor atravesara la membrana. El peso del dispositivo completo se registró a intervalos de 20 min para las primeras tres mediciones y posteriormente a intervalos de 30 min. Utilizando estos datos, se graficó la variación del número de moles de agua en función del tiempo y se obtuvo la pendiente (dw/dt). Con este dato, el flujo de vapor de agua se calculó mediante la ecuación [36]:

$$J = \frac{dw/dt}{A_m} \dots (8)$$

donde J es el flujo de permeación de agua pura a través de la membrana de interés (mol·cm⁻²·s⁻¹), y A_m es el área efectiva expuesta de la membrana (cm²).

2.3.7. Caracterización de las Propiedades Superficiales de las Muestras de Membrana Modificadas

Ángulo de Contacto y Fuerza de Fricción Estática (SFF)

El método utilizado para determinar el ángulo de contacto fue el método de la gota sésil empleando perfluorooctano [37], el cual consiste en depositar una gota de

volumen conocido sobre la superficie a analizar y posteriormente determinar el ángulo mediante software especializado y una cámara profesional (Ramé-hart Instrument Co., Succasunna, NJ, EE. UU.). Por otra parte, la fuerza de fricción estática (SFF) se determinó utilizando los ángulos de avance y retroceso de una gota que se desplaza sobre la superficie de la membrana. El cálculo de la SFF (mN/m) se obtuvo mediante la ecuación [38]:

$$SFF = (\cos \theta_{Re} - \cos \theta_{Av}) \times 54.35 \dots (9)$$

donde el factor 54.35 mN/m corresponde al uso de perfluorooctano en la medición del ángulo. θ_{Av} es el ángulo de avance y θ_{Re} es el ángulo de retroceso.

Espectroscopía de Difracción de Rayos X (XRD)

La adquisición de espectros de difracción de rayos X (XRD) permitió evaluar el grado de cristalinidad de los depósitos de PANi obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis utilizando un equipo Panalytical X'Pert PRO (Malvern Panalytical Ltd., Worcestershire, Reino Unido). Previamente, las muestras de membrana modificadas fueron secadas a 60 °C hasta alcanzar peso constante.

Espectroscopía FT-IR

Los espectros infrarrojos de las muestras de membrana modificadas se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro de transformada de Fourier Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, Ciudad de México, México) equipado con un módulo ATR de diamante. Las membranas fueron secadas previamente a 60 °C utilizando el mismo equipo empleado para la determinación del %H₂O.

Microscopía MEB

La obtención de micrografías de las superficies de las membranas modificadas con PANi mediante microscopía electrónica de barrido se realizó con un equipo Quanta 250 (microscopio electrónico de barrido, Thermo Fisher Scientific, Ciudad de México, México) a aumentos de 5000× y 20,000×. Las condiciones de operación utilizadas fueron alto vacío, presión de cámara de 100 Pa y un potencial de aceleración de 18 kV

2.3.8. Estudio Cronopotenciométrico

La cronopotenciometría (CP) es una técnica electroquímica basada en imponer una corriente eléctrica al sistema membrana/solución y registrar su potencial en función del tiempo, obteniéndose un cronopotenciograma [39]. Como se ha demostrado en

diversas publicaciones, esta técnica permite obtener información tanto cuantitativa como cualitativa acerca de las membranas. Entre los parámetros cuantitativos se encuentran el número de transporte del contraión y la fracción conductora iónica de su superficie; además, el análisis de los cronopotenciogramas permite poner de manifiesto diversos procesos que ocurren en la membrana de intercambio iónico dependiendo de las propiedades de su superficie.

Celda Electroquímica

En el montaje experimental se utilizó una celda de cuatro compartimentos para alojar 1 cm³ de solución en cada compartimento. En los extremos del dispositivo se colocaron dos placas simétricas de platino con una pureza de 99.997% de Alfa Aesar, de un centímetro cuadrado cada una, para imponer corrientes constantes durante un tiempo determinado. Entre ellas, en el centro del dispositivo, se colocó la muestra de membrana en estudio ($A_m = 1 \text{ cm}^2$), utilizando membranas auxiliares de intercambio catiónico CMX para evitar la influencia de los compartimentos de los electrodos. Adicionalmente, se colocaron dos electrodos de referencia Ag|AgCl, NaCl 3 M, uno a cada lado de la muestra de membrana en estudio, con ayuda de extensiones plásticas llenas con una solución de NaCl 3 M y un tapón de agar-agar recién preparado. Finalmente, la cara modificada de la muestra de membrana se colocó orientada hacia el cátodo.

Soluciones de Trabajo

Se utilizó una solución de sulfato de sodio 0.3 M para llenar los compartimentos de los electrodos con el fin de evitar la producción de gases asociada a las variaciones de pH inherentes a la electrólisis del agua. En los compartimentos intermedios se utilizó una solución de nitrato de sodio 0.01 M. Ambas soluciones fueron preparadas a partir de reactivos grado analítico de la marca Fermont y agua desionizada.

Ecuación Fundamental

La ecuación básica de esta metodología aplicable a las membranas de intercambio iónico es la denominada expresión de Sand [39]:

$$j\tau^{1/2} = \varepsilon \frac{z_i F \pi^{0.5} D_s^{0.5}}{2(\bar{t}_i - t_i)} C_0 \dots (10)$$

donde j representa la densidad de corriente, τ es el tiempo de transición (el tiempo que tarda en agotarse la concentración del contraión cerca de la membrana a una corriente determinada), ε es la fracción conductora de la superficie de la membrana,

C_0 es la concentración inicial de la solución, z es la carga del contraión, F es la constante de Faraday, t_i y $\bar{t}_i$ son los números de transporte del contraión en la membrana y en la solución, respectivamente, y D es el coeficiente de difusión de la solución. En este trabajo, el número de transporte del ion NO_3^- en solución fue de 0.586. El coeficiente de difusión de la solución fue calculado a partir de los coeficientes de difusión de cada especie ($D(\text{Na}^+) = 1.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D(\text{NO}_3^-) = 1.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) mediante la fórmula:

$$D_s = \frac{2D^+D^-}{(D^+ + D^-)} \dots (11)$$

donde D^+ y D^- representan los coeficientes de difusión del catión y del anión, respectivamente. Es importante señalar que la ecuación 9 es válida únicamente si el contraión se desplaza a través de una región estrecha de la solución adyacente a la superficie bajo condiciones de difusión infinita y en ausencia de convección, lo que implica que se verifican las curvas $j\tau^{0.5}$ vs. j y j vs. $\tau^{-0.5}$. Asimismo, es importante destacar que la caracterización se realizó con al menos tres réplicas de acuerdo con cada metodología. En algunos casos se utilizó la misma muestra de membrana para obtener diferentes parámetros cuando las metodologías no representaban riesgo de alterarla.

3. Resultados y Discusión

3.1. Polimerización Voltamperométrica de Polianilina sobre las Muestras de Membrana

La polimerización de anilina utilizando las muestras de la membrana de estudio a diferentes temperaturas presentó características voltamperométricas generales muy similares. Esto se describe a continuación mediante el análisis del proceso de electrosíntesis del polímero obtenido a una temperatura de 10 °C. La Figura 1 presenta las respuestas voltamétricas correspondientes a los ciclos de barrido números 14, 28 y 42, obtenidas durante la polimerización de la anilina a esta temperatura.

Un primer aspecto a destacar es que estas curvas, especialmente las respuestas de los ciclos 28 y 42, presentan la forma típica de los voltamperogramas correspondientes al crecimiento de depósitos de polianilina en un medio ácido sobre un electrodo sólido [40]. De acuerdo con ello, en el intervalo de potencial seleccionado puede detectarse la presencia de dos pares de picos de corriente bien

definidos, de los cuales el primer par aparece en el intervalo de potencial de 0 a 400 mV, IA e IC, mientras que el segundo par se localiza entre 450 y 700 mV. Según los reportes existentes [40,41], los picos IA e IC corresponden a la oxidación y reducción, respectivamente, de las formas químicas emeraldina y leucoemeraldina de la polianilina, formadas previamente durante el ciclo inmediatamente anterior, mientras que los picos IIA e IIC se atribuyen a la sobreoxidación de la emeraldina y a productos secundarios de la polimerización.

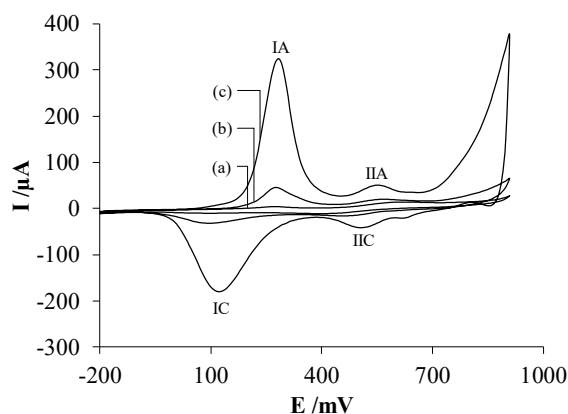


Figura 1. Respuestas voltamperométricas durante el proceso de polimerización de anilina en el ensamblaje electrodo/membrana obtenidas a 10 °C y 100 mV/s en los ciclos de barrido de potencial: (a) 14°, (b) 28° y (c) 42°. La concentración de anilina en solución es de 0.1 M con H₂SO₄ 1.0 M.

Es importante señalar que una característica particular de estos picos es que, a medida que se realizan ciclos sucesivos de barrido de potencial, la magnitud de su corriente aumenta proporcionalmente. Por ejemplo, el pico IA pasa de una magnitud prácticamente nula en los primeros ciclos a 50 y 350 μ A al pasar del ciclo 28 al 42, mientras que el pico IC pasa de casi cero a -25 y -190 μ A, en el mismo orden. Esta tendencia al incremento de la corriente de los picos I y II con el aumento en el número de ciclos de barrido está relacionada con el correspondiente incremento progresivo en la cantidad de polianilina depositada en el ensamblaje pasta/membrana. Este proceso de crecimiento del polímero es posible cuando el electrodo, en este caso el ensamblaje pasta/membrana, alcanza valores de potencial superiores a 700 mV, produciendo un incremento casi exponencial de la corriente anódica, característica de la polimerización de la anilina. Como se

mencionó previamente, un comportamiento similar se observa en las respuestas voltamétricas obtenidas durante la modificación de la membrana a 15 y 20 °C. Es importante especificar que se decidió que las membranas modificadas preparadas mediante este método y utilizadas en este trabajo tuvieran la misma cantidad de polianilina; por ello, se utilizó la magnitud de la corriente del par de picos IA e IC para controlarla, aunque esto condujo a variar el número total de ciclos de barrido para cada temperatura.

3.2. Caracterización de las Muestras de Membrana Modificadas

3.2.1. Caracterización Voltamperométrica

Una vez modificadas con polianilina a diferentes temperaturas, las muestras de membrana fueron enjuagadas y readheridas a una superficie limpia de pasta de carbono para su caracterización voltamperométrica utilizando una solución de ácido sulfúrico libre de anilina. Las respuestas voltamperométricas obtenidas de las muestras de membrana modificadas a las diferentes temperaturas de interés se presentan en la Figura 2.

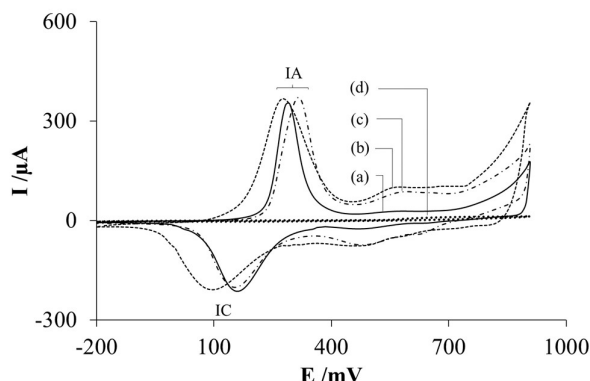


Figura 2. Respuestas voltamperométricas de los depósitos de polianilina electrosintetizados a diferentes temperaturas presentes en las muestras de membrana comercial, obtenidas a 100 mV/s con una solución de H₂SO₄ 1.0 M. Temperatura de síntesis: (a) 10 °C, (b) 15 °C, (c) 20 °C y (d) non-M.

De acuerdo con estas curvas, se observa la respuesta típica de la electroactividad de la polianilina en un medio de ácido sulfúrico sobre un electrodo sólido dentro del intervalo de potencial explorado, con diferencias mínimas [42]. Así, según diferentes autores, las respuestas voltamétricas de los depósitos poliméricos

obtenidos en este trabajo a las tres temperaturas de síntesis muestran los picos característicos de la transición leucoemeraldina $\rightleftharpoons$ emeraldina localizados entre 0 y 400 mV [43]. Estas curvas también revelan la existencia, en el material polimérico obtenido, de pequeñas cantidades de compuestos provenientes de la sobreoxidación del polímero, generados durante la síntesis, asociados con ondas voltamperométricas localizadas entre 400 y 700 mV. Adicionalmente, estas respuestas muestran que la intensidad de corriente de pico y el área bajo la curva del pico anódico de la transición leucoemeraldina $\rightarrow$ emeraldina (pico IA) son prácticamente idénticas; véanse los datos de la Tabla 2. Es decir, la corriente máxima del pico anódico es cercana a 346.4 μ A y la carga bajo el pico es aproximadamente de 371 μ C para los tres casos (Tabla 2). Por lo tanto, de acuerdo con estos datos, después del lavado de las muestras de membrana modificadas, la obtención de la respuesta voltamperométrica característica de la PAni a las tres temperaturas de síntesis confirma la presencia del polímero en las muestras de membrana. Además, se confirma que, a partir de la constancia en la intensidad del pico anódico IA y de su carga, el método de síntesis utilizado en este trabajo permite controlar la cantidad de material polimérico obtenido en las muestras de membrana comercial.

Tabla 2. Datos de las corrientes máximas (I_p) del pico IA, correspondientes a la transición leucoemeraldina $\rightarrow$ emeraldina, y de la carga bajo el pico (Q_p) de los voltamperogramas de los depósitos de polianilina obtenidos a las diferentes temperaturas de síntesis sobre las muestras de membrana (véase la Figura 2).

T/°C	I_p/μ A	Q_p/μ C
10	346.4 ± 13.5	371.0 ± 24.5
15	342.8 ± 22.5	372.5 ± 2.5
20	350.0 ± 2.4	371.0 ± 0.5

Análisis complementario de los voltamperogramas de los depósitos de PAni preparados a diferentes temperaturas fue realizado con base en las respuestas obtenidas a distintas velocidades de barrido. La Figura 3 muestra las curvas logarítmicas de la corriente máxima del pico anódico, asociada con la transición leucoesmeraldina $\rightarrow$ esmeraldina (pico IA), donde ocurre la inserción/desinserción

de contraiones en los depósitos de polianilina, como función de la velocidad de barrido.

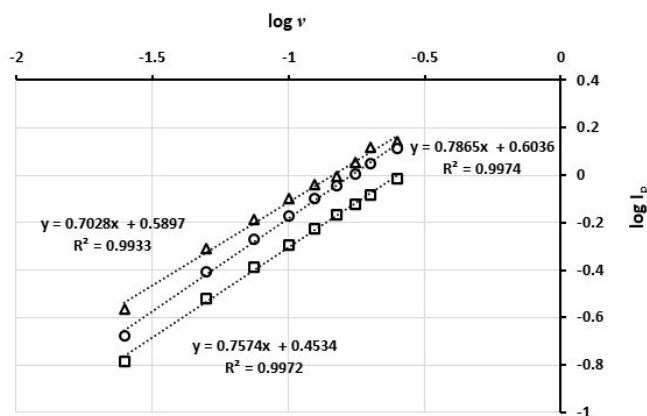


Figura 3. Curvas logarítmicas de la corriente del pico anódico de la transición leucoemeraldina → emeraldina (pico IA) y de la velocidad de barrido para los depósitos de PAni en la membrana obtenidos a diferentes temperaturas de síntesis: (Δ) 20 °C, ($\square$) 15 °C y ($\circ$) 10 °C.

De acuerdo con esta figura, las pendientes de las curvas se encuentran entre 0.5 y 1.0 unidades, lo que implica que en el material inmovilizado (la polianilina depositada sobre la membrana), sobre el electrodo de pasta de carbono, el proceso de transferencia de masa que controla la reacción del pico IA no corresponde a difusión pura, como ocurre en los casos donde el depósito es grueso. Por ejemplo, la pendiente cambia de 0.7028 a 0.7574 y a 0.7865 cuando la temperatura de síntesis de la PAni en las muestras de membrana varía de 20 °C a 15 °C y a 10 °C, respectivamente. Este comportamiento de la pendiente revela que el proceso de inserción/desinserción en el polímero presente en la membrana se aleja de estar controlado por difusión a medida que disminuye la temperatura de síntesis, lo que a su vez indica que los depósitos poseen una estructura que facilita la difusión de los contraiones conforme aumenta la temperatura de síntesis. Adicionalmente, la representación gráfica de estas curvas indica que los depósitos de PAni en las muestras de membrana corresponden a un material delgado (no grueso), con efectos marcados debidos al grado de entrecruzamiento. Por supuesto, esta característica relacionada con el grado de entrecruzamiento del material polimérico depende de la temperatura de síntesis. Otro aspecto que debe destacarse es que

este método de preparación electroquímica de las muestras modificadas de membrana comercial conduce al depósito del polímero únicamente sobre una de las caras de las muestras de membrana. De acuerdo con reportes previos, el lado modificado de la membrana corresponde a la cara que permanece adherida a la pasta de carbono durante la síntesis de la PANi. Esto se debe a que el polímero se forma (nace) en las secciones de la pasta de carbono en contacto con la solución de anilina que no están bloqueadas por la membrana adherida, y su crecimiento se dirige hacia la solución; en su trayecto, se entrelaza en los canales de la membrana y, por lo tanto, la impregna. Si se controla la cantidad de material polimérico formado, entonces el polímero queda localizado sobre la cara adherida a la pasta de carbono; sin embargo, si la cantidad de polímero no se controla, este podría atravesar la membrana y distribuirse a través de todo su volumen. En el primer caso, la respuesta voltamperométrica de ambas caras mostraría la presencia de PANi solamente en una de ellas, mientras que en el segundo caso las respuestas voltamperométricas revelarían la presencia del polímero en ambas caras. La Figura 4 presenta los voltamperogramas de una de las muestras de membrana obtenidas en este trabajo, correspondiente a una temperatura de síntesis de 10 °C.

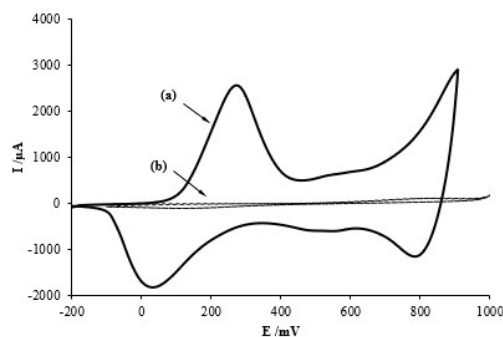


Figura 4. Curvas voltamperométricas de (a) la cara modificada y (b) la cara no modificada de la muestra de membrana, obtenidas en H_2SO_4 1 M a 100 mV s^{-1} .

Temperatura de síntesis de la PANi: 10 °C.

De acuerdo con estas respuestas voltamperométricas, la respuesta característica de la PANi aparece efectivamente en el lado de la membrana que estuvo adherido a la pasta de carbono durante la formación del polímero; por lo tanto, la PANi se encuentra localizada en la cara de la membrana adherida a la pasta de carbono.

3.2.2. Análisis de la Permselectividad de las Muestras de Membrana

La Figura 5 muestra los datos obtenidos de la permselectividad P (utilizando el contraión NO_3^-) de todas las muestras de la membrana de estudio modificadas con PANi electrosintetizada a diferentes temperaturas.

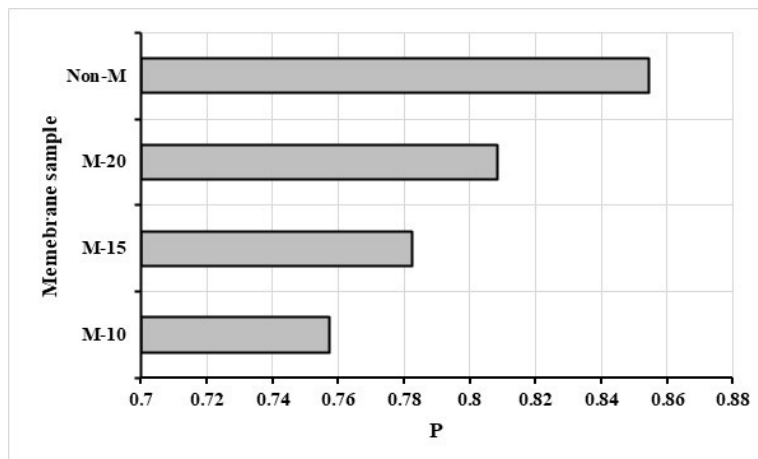


Figura 5. Valores de permselectividad, P , obtenidos con las muestras de membrana modificadas con PANi preparadas electroquímicamente a 10, 15 y 20 °C.

De acuerdo con la Figura 5, en primer lugar es importante destacar que todos los valores de permselectividad P obtenidos con las muestras de membrana modificadas son inferiores a la permselectividad obtenida utilizando la membrana no modificada (non-M). Además, al comparar este parámetro obtenido para las muestras de membrana modificadas, se observa claramente que un incremento en la temperatura de síntesis también incrementa el valor de la permselectividad. Estas dos características de las muestras de membrana modificadas indican claramente que su selectividad está afectada por la presencia del polímero y por las características adquiridas por éste debido a la variación de la temperatura de síntesis durante su preparación.

Existen suficientes reportes en la literatura [7,50,51] que indican que en la selectividad de una membrana intervienen dos tipos de efectos: (a) efectos electrostáticos, relacionados con la interacción entre las especies iónicas que intentan atravesar la membrana y las cargas fijas (potencial de Donnan) presentes en ella; y (b) efectos estéricos que entran en juego cuando, por ejemplo, las

dimensiones de los canales en su interior son comparables con las dimensiones de las partículas que atraviesan la membrana, o cuando se confiere a la superficie alguna propiedad que influye en la afinidad entre los iones y la membrana. Con respecto al primero, es generalmente conocido que si aumenta la cantidad de grupos fijos ionizables, equivalente a la capacidad de intercambio iónico (IEC), entonces aumenta la intensidad de las interacciones electrostáticas entre todas las especies que intentan atravesarla (iones de igual y diferente carga respecto a la de los grupos fijos) y las cargas fijas presentes en la membrana; por lo tanto, la selectividad hacia un tipo de ion debe incrementarse (exclusión de Donnan) [2,52]. En cuanto al segundo efecto, si los microcanales de la membrana son amplios, entonces la cantidad de solución que puede alojar es elevada y, en consecuencia, aumentará la proporción de iones con el mismo signo de carga que las cargas fijas (coiones). Esto significa que los iones presentes dentro de la membrana también contribuirán al transporte de corriente y, por lo tanto, la selectividad de la membrana disminuirá a medida que aumente la cantidad de solución contenida en los canales.

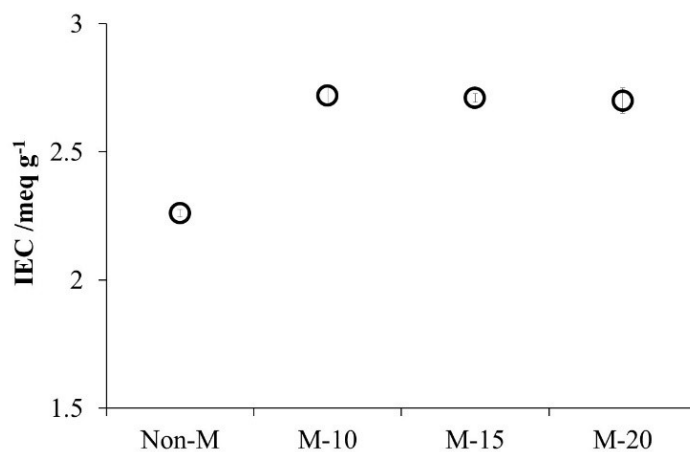


Figura 6. Valores de capacidad de intercambio iónico (IEC) obtenidos con las diferentes muestras de membrana modificadas con PANi electrosintetizada a 10, 15 y 20 °C.

El efecto opuesto también es importante de considerar. Teniendo en cuenta lo anterior, la menor selectividad de las muestras de membrana modificadas podría deberse al bloqueo de cargas fijas de la membrana ocasionado por la deposición del polímero conductor sobre ella. Para determinar si ésta es la razón de la pérdida

de selectividad en las membranas modificadas, la Figura 6 presenta los valores obtenidos de la capacidad de intercambio iónico (IEC), equivalente al número de cargas fijas en la membrana, para las diferentes muestras de membrana preparadas.

De acuerdo con esta figura, las muestras de membrana modificadas presentan prácticamente el mismo valor de IEC; además, sus valores de IEC son, en todos los casos, superiores a los de la membrana prístina. Estos resultados pueden comprenderse si consideramos que la capacidad de intercambio iónico de las muestras de membrana modificadas está compuesta por dos términos:

$$IEC = IEC_m + IEC_{PAni} \dots (12)$$

donde IEC_m corresponde al número de cargas fijas originalmente presentes en la muestra de membrana debido a los grupos $-N(R_3)^+$, e IEC_{PAni} está asociado con el número de cargas fijas añadidas por su modificación con el polímero conductor debido a su estado dopado [41]. Así, si consideramos, como se indicó en el párrafo anterior, que la cantidad de polianilina depositada en todas las muestras de membrana estudiadas es prácticamente la misma, esto da como resultado que la contribución de cargas fijas en las membranas modificadas debida al polímero sea igual para todas ellas.

Esto ocasiona que el valor de IEC_{PAni} sea igualmente constante, es decir, aproximadamente un 20 % superior a la cantidad de carga de la muestra de membrana sin modificar para todas las muestras preparadas. Cabe señalar que este comportamiento no es sorprendente, dado que Nagarale et al. reportaron resultados similares al estudiar la modificación química, a temperatura constante, de membranas selectivas con PAni [11]. Así, de acuerdo con este reporte, los grupos imino/amino presentes en la estructura química del polímero conductor pueden desarrollar una carga positiva gracias al proceso de dopaje químico en solución ácida y, por lo tanto, contribuir al incremento de la IEC de las muestras de membrana modificadas. Según estos autores, esto es posible porque el depósito de PAni en las membranas de intercambio aniónico se localiza principalmente sobre la superficie de la membrana sin penetrar en el volumen interno de ésta; por consiguiente, las cargas fijas de la membrana no son bloqueadas por los depósitos de PAni y, por lo tanto, su cantidad permanece constante. Sin embargo, los valores

de IEC de las muestras de membrana modificadas obtenidos en nuestro trabajo no están asociados con mayores selectividades, como cabría esperar, en comparación con la muestra de membrana sin modificar, ya que, como se muestra en la Figura 3, la mayor selectividad corresponde a la membrana sin modificar, la cual, a su vez, presenta el menor valor de IEC. Por lo tanto, según parece, los valores de permselectividad obtenidos dependen de algunas de las propiedades conferidas a las muestras de membrana por los depósitos poliméricos, por lo que la IEC no es el único factor que debe considerarse para comprender la selectividad de las muestras de membrana modificadas en este trabajo. En este sentido, otro efecto que puede influir en la selectividad de las membranas de intercambio iónico son las dimensiones de los microcanales a través de los cuales pasan los iones (grado de entrecruzamiento) [51,53]. Un parámetro que puede proporcionar información acerca de las características reticulares o de entrecruzamiento de las muestras de membrana modificadas con PANi es la resistencia eléctrica (o resistividad específica). La Figura 7 presenta la resistencia eléctrica específica como función del número de transporte del contraión obtenido para cada una de las muestras de membrana modificadas.

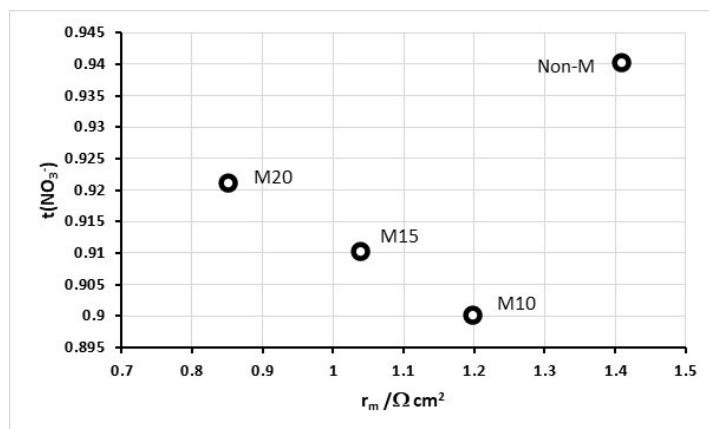


Figura 7. Valores del número de transporte del contraión, $t(\text{NO}_3^-)$, en las muestras de membrana comercial modificadas con depósitos de PANi preparados electroquímicamente a diferentes temperaturas de síntesis, en función de su resistencia específica, r_m .

Lo primero que llama la atención de estos valores es que la resistencia eléctrica obtenida para todas las muestras de la membrana comercial modificada es menor

que el valor de el mismo parámetro de la membrana sin modificar (non-M). Además, todas estas muestras de la membrana modificada presentan valores menores del número de transporte con respecto a la membrana prístina. Al comparar los valores de estos parámetros entre las muestras de membrana modificadas, se observa que la resistencia específica r_m disminuye al aumentar la temperatura de síntesis de la PANi, mientras que el número de transporte sigue el comportamiento opuesto, ya que aumenta proporcionalmente con el incremento de la temperatura. Este comportamiento puede entenderse si se considera que la incorporación del polímero en la membrana ocurre sobre las paredes de los microcanales, lo que conduce a su ensanchamiento y, por lo tanto, a una menor oposición al tránsito iónico tanto de contraiones como de coiones a través de ellos, traduciéndose en valores más bajos de resistencia específica. Sin embargo, este proceso de transporte iónico a través de la membrana parece estar afectado por la afinidad entre los iones que atraviesan la membrana y la PANi presente en los microcanales. Es decir, específicamente las características fisicoquímicas de los contraiones (hidratación o tamaño) y la forma química de la PANi y su morfología, esta última obtenida a diferentes temperaturas de síntesis, afectan la selectividad de las muestras de membrana modificadas (número de transporte). De acuerdo con la literatura [53,54], generalmente se ha encontrado que, si aumenta el grado de entrecruzamiento en las membranas de intercambio manteniendo constante la IEC, entonces la selectividad disminuirá, probablemente debido a la disminución de las porciones hidrofílicas, lo que a su vez restringe la movilidad iónica. Como se verá más adelante, en el caso de este trabajo, esta característica está vinculada a las condiciones de síntesis utilizadas para preparar la PANi alojada en las muestras de membrana comercial.

3.2.3. Caracterización de las Propiedades Hidrofílicas

Contenido de Agua y Flujo de Permeación de Agua Pura

Una forma de conocer si la disminución de las porciones hidrofílicas en los depósitos de PANi y su grado de entrecruzamiento son las causas del comportamiento de selectividad de las muestras de membrana, tal como se estableció al final del párrafo anterior, es mediante el análisis del contenido de agua (%H₂O) en las muestras de membrana modificadas y del flujo de permeación de

agua pura, $J(H_2O)$, a través de ellas. Los resultados obtenidos para ambos parámetros se presentan en la Figura 8.

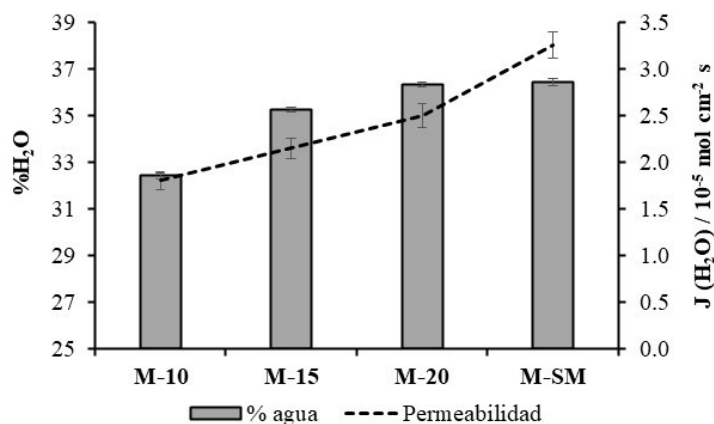


Figura 8. Relación entre la temperatura de polimerización, el contenido de agua ($\%H_2O$) y el flujo de permeación de agua pura, $J(H_2O)$, utilizando las muestras de membrana modificadas y la membrana prístina.

De acuerdo con esta figura, puede observarse que el contenido de agua ($\%H_2O$) en las muestras de membrana estudiadas sigue el siguiente orden decreciente:

$$\text{non-M} \approx \text{M-20} > \text{M-15} > \text{M-10}$$

Por lo tanto, la muestra de membrana modificada a 20 °C presenta una afinidad similar a la de la membrana no modificada y es la más afín al agua en comparación con el resto de las muestras de membrana modificadas, mientras que la menos afín al agua es la muestra de membrana modificada a 10 °C.

Con respecto al flujo de permeación de vapor de agua pura, este parámetro se define como la cantidad de vapor de agua que atraviesa la membrana de intercambio iónico por unidad de tiempo y por unidad de área de membrana expuesta. Así, este parámetro puede proporcionar indirectamente información sobre la hidro/oleofobicidad de la membrana en términos de las propiedades de la membrana comercial y de las características morfológicas de la PAni depositada sobre ella [55]. Considerando lo anterior, en los datos obtenidos se observó una disminución proporcional del flujo de permeación de agua pura en las muestras de membrana modificadas conforme disminuyó la temperatura de electrosíntesis de la

PAni, mientras que la muestra de membrana no modificada presentó el valor más alto de este parámetro entre todas ellas.

Así, de acuerdo con los datos obtenidos, tanto del contenido de agua como del flujo de permeación de vapor de agua pura, se demuestra que los depósitos de PAni en las muestras de membrana modificadas dificultan el paso del vapor de agua a través de las muestras en diferente grado dependiendo de su afinidad por el agua. Por ejemplo, la muestra de membrana modificada con PAni electrosintetizada a la temperatura más baja, M-10, presentó el menor contenido de agua y el menor flujo de permeación de vapor de agua pura, mientras que la muestra modificada a la temperatura más alta presentó el mayor contenido de agua y el mayor flujo de permeación de vapor de agua pura. En esencia, estos datos muestran que, a medida que disminuye la temperatura de síntesis de la PAni presente en las muestras de membrana, el efecto de bloqueo adquiere mayor importancia. Esto significa que los depósitos de PAni ejercen un efecto de barrera hidrofóbica en los microcanales de las diferentes muestras de membrana de interés, y este efecto se vuelve más importante conforme disminuye la temperatura de síntesis [56].

$$\pi = \frac{w_w - w_d}{\rho_w \times V} \dots (13)$$

donde ρ_w es la densidad del agua (g/cm^3), V es el volumen de la muestra de membrana (cm^3), y w_w y w_d corresponden, respectivamente, al peso húmedo y al peso seco de la muestra de membrana (g).

Tabla 3. Valores del nivel de porosidad de las muestras de membrana (π) bajo estudio en función de la temperatura de electrosíntesis.

Membrana	π^a	λ
Non-M	$0.0314 \times \text{Cte}$	11.26
M-20	$0.0309 \times \text{Cte}$	11.57
M-15	$0.0294 \times \text{Cte}$	9.80
M-10	$0.0170 \times \text{Cte}$	7.13

Nota. (a) $C = 1/(\rho_W \times V)$, donde ρ_W es la densidad del agua (g/cm^3) y V es el volumen de las muestras de membrana (cm^3).

Considerando que las muestras de membrana modificadas poseen la misma cantidad de PANi y que únicamente difieren en su morfología dependiendo de la temperatura, el volumen de las muestras puede considerarse constante. Por lo tanto, los valores del nivel de porosidad π pueden explicarse como dependientes únicamente de las características estructurales de los depósitos de PANi conferidas por la temperatura. Así, de acuerdo con los datos presentados en la Tabla 3, el nivel de porosidad de M-10, modificada a 10°C , es el que presenta el valor más bajo. Por otro lado, la muestra de membrana M-20, modificada a 20°C , y la membrana no modificada presentan valores de π muy similares, lo que se refleja en niveles de porosidad semejantes. Finalmente, entre ambas se encuentra la membrana M-15, modificada a 15°C , con un nivel de porosidad intermedio.

De acuerdo con el comportamiento de estos datos, se infiere que el bloqueo de los microcanales por la PANi depositada se refleja consecuentemente en el flujo de permeación de agua pura, ya que cuanto menor es el tamaño de poro de los microcanales, π , menor es el flujo de permeación de agua pura. Así, a medida que aumenta la temperatura de síntesis de la PANi, también aumenta el tamaño de los microcanales (porosidad) y, por lo tanto, se incrementa el flujo de permeación de agua pura.

Además, estos datos de porosidad también permiten comprender el comportamiento de la cantidad de agua presente en las muestras de membrana, ya que conforme aumentan las dimensiones de los microcanales (porosidad), también aumenta la cantidad de agua que contienen.

Adicionalmente, estos resultados de porosidad permiten explicar el comportamiento de los valores obtenidos para el número de transporte y la resistencia iónica de las muestras de membrana modificadas, presentados en la Figura 7. Es decir, la disminución en el diámetro de los canales de las muestras de membrana, ocasionada por los depósitos de PANi, no solo dificulta el paso de los contraiones, lo que conduce a una disminución en el número de transporte, sino también de los coiones, lo que incrementa la resistencia, ya que este parámetro está afectado por lo que ocurre con los dos tipos de especies durante su tránsito a través de la

membrana, contraiones y coiones (véase la Figura 7). Con respecto a los valores de estos parámetros, para la muestra de membrana no modificada, parece que están afectados por otro tipo de interacción que no ocurre cuando la PANi se deposita sobre la membrana, como la afinidad de la superficie de la membrana comercial con el agua y las interacciones de las cargas fijas con un solo tipo de especie que atraviesa la membrana altamente selectiva (contraión).

3.2.4. Caracterización Morfológica de los Depósitos de Polianilina en las Muestras de Membrana

Como se mencionó en los párrafos anteriores, las características morfológicas de los depósitos poliméricos sobre la superficie de las muestras de membrana desempeñan un papel clave en sus nuevas propiedades selectivas. En este sentido, a continuación se abordan algunas propiedades adicionales de la superficie de las muestras de membrana, lo que permitirá una mejor comprensión de las propiedades selectivas de las membranas discutidas hasta este punto.

Ángulo de Contacto (SCA—Ángulo de Contacto Estático)

La Figura 9 presenta los valores del ángulo de contacto de las diferentes muestras de membrana preparadas en este trabajo.

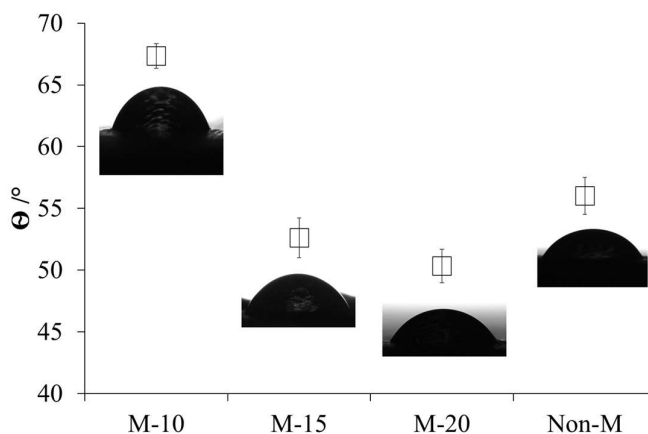


Figura 9. Valores obtenidos de los ángulos de contacto (θ) utilizando las diferentes muestras de la membrana de estudio modificada con depósitos de polianilina.

De acuerdo con estos resultados, el ángulo de contacto disminuye al aumentar la temperatura utilizada para modificar las muestras de membrana con polianilina. Por

ejemplo, a una temperatura de síntesis de Pani A una temperatura de 10 °C, la muestra de membrana modificada presenta un ángulo de contacto de 60°, mientras que a 20 °C el ángulo es de 43°. La membrana no modificada presenta un ángulo de contacto de 50°, el cual se encuentra entre los dos valores límite mencionados anteriormente. Este comportamiento del ángulo de contacto refleja un cambio en la afinidad del agua por la superficie de la membrana cuando es modificada con polianilina a diferentes temperaturas. Es decir, al incrementar la temperatura de síntesis, se observa una disminución del carácter hidrofóbico de la superficie de las muestras de membrana modificadas, en comparación con la membrana no modificada, lo que conduce a un incremento en la afinidad por el agua. En contraste, si la temperatura de síntesis disminuye, entonces la superficie de la muestra de membrana se vuelve más hidrofóbica, lo que implica una menor afinidad por el agua. Este comportamiento permite comprender, por ejemplo, los resultados de la determinación del contenido de agua, %H₂O, mostrados en la Figura 8 para las diferentes membranas. De acuerdo con esta figura, los valores de %H₂O aumentan proporcionalmente con el incremento de la temperatura de síntesis de la PANi, lo cual es consistente con el aumento en la afinidad de la superficie por el agua, reflejado por la disminución del ángulo de contacto. Estos resultados respaldan la suposición de que existe una estrecha relación entre la afinidad por el agua de las muestras de membrana modificadas y, en consecuencia, sus propiedades de transporte, y los depósitos de PANi presentes en ellas preparados bajo diferentes condiciones de temperatura. Así, de acuerdo con la literatura existente, debe considerarse que la composición química y la topografía de la superficie pueden afectar esta afinidad por el agua. La Figura 10 muestra los patrones de difracción de rayos X de las diferentes muestras de membrana estudiadas.

Como ha sido ampliamente documentado, todos los patrones de difracción obtenidos con las muestras de estudio presentan la forma característica de materiales que poseen una condición amorfa/semicristalina, en este caso dependiente de la temperatura de preparación del depósito de PANi. Específicamente, los patrones de difracción de las muestras de membrana modificadas a 10 °C, M-10, y a 15 °C, M-15, muestran un pico alrededor de 26°, característico de un cierto grado de cristalinidad en el depósito de PANi. De acuerdo

con la literatura existente, este pico está asociado con el ordenamiento de los planos de los grupos benzenoides y quinoides presentes en las cadenas de PANi, por lo que la temperatura de preparación de los depósitos poliméricos determina el ordenamiento de estas entidades químicas [61]. Además, el pico del patrón de difracción de la muestra de membrana modificada a 10 °C es más agudo, presentando un ancho completo a media altura (FWHM) de 0.25°, en comparación con el valor de 0.5° en el caso de la muestra de membrana modificada a 15 °C, lo que indica que la PANi posee una mayor regularidad en su estructura cristalina a la baja temperatura de síntesis del polímero conductor [59,60].

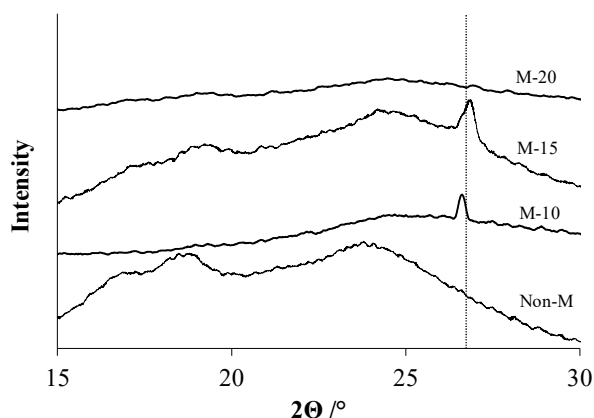


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de membrana modificadas con polianilina preparadas a diferentes temperaturas.

Lo contrario se observa en los patrones de difracción de la muestra de membrana preparada a 20 °C, M-20, y en la membrana no modificada, non-M, debido a la ausencia de máximos de difracción. Así, estas características del conjunto de patrones de difracción de las diferentes muestras de membrana indican que la disminución de la temperatura de preparación del depósito de PANi incrementa su ordenamiento. De acuerdo con la literatura existente sobre el tema, esto podría deberse a su efecto intrínseco sobre la cinética del proceso de formación del polímero [16,62–64]. Esto significa que las cadenas del polímero preparadas a bajas temperaturas se acomodan de manera más regular que a temperaturas elevadas. Además, a bajas temperaturas, se reduce la posibilidad de que dímeros, trímeros, etc., difundan hacia la solución y se alejen de la superficie del electrodo,

lo que impacta diversas propiedades del polímero. Esto permite obtener una alta masa molar del polímero conductor, la cual a su vez influye en la morfología del material y en diversas propiedades, tales como un elevado grado de entrecruzamiento y una alta conductividad, debido a la elevada cristalinidad de la PAni obtenida bajo estas condiciones. Todo ello confiere al depósito de PAni sobre la membrana una menor rugosidad y poros más estrechos.

De acuerdo con las microfotografías obtenidas a dos magnificaciones de la superficie de las membranas modificadas preparadas en este trabajo, Figura 11, pueden apreciarse claramente diferentes características topográficas de los depósitos de polianilina dependiendo de la temperatura de preparación. En efecto, a baja temperatura de preparación (membrana M-10), las microfotografías obtenidas a diferentes magnificaciones muestran que la superficie del polímero conductor en la muestra de membrana está compuesta principalmente por pequeñas láminas o escamas. Por el contrario, a alta temperatura de síntesis (membrana M-20), y también en la muestra de membrana no modificada (membrana non-M), la superficie está compuesta principalmente por pequeños granos, en concordancia con lo reportado por diversos autores, véanse las referencias [10,11], según las cuales esto es resultado de la disminución del peso molecular y de la baja cristalinidad de la PAni. Finalmente, a una temperatura intermedia de síntesis del polímero (membrana M-15), la superficie presenta una topología determinada por la presencia tanto de escamas como de pequeños granos.

La información obtenida a partir de ambas microfotografías, de los patrones de difracción de rayos X y de los ángulos de contacto (Figuras 10 y 11) respalda la idea de que las propiedades morfológicas de los depósitos de PAni obtenidos están estrechamente relacionadas con la temperatura a la que fueron preparados. Así, puede observarse que al disminuir la temperatura de síntesis, los depósitos de polianilina en la membrana son menos rugosos, lo que conduce a una superficie más hidrofóbica, mientras que al aumentar la temperatura de preparación del polímero, su superficie es más rugosa y, por lo tanto, menos hidrofóbica. Esto significa que a medida que aumenta la temperatura de síntesis de la polianilina, la muestra de membrana modificada acumula una mayor cantidad de solución en las

cavidades del reservorio de polianilina y, por consiguiente, presenta un valor de %H₂O más elevado.

Adicionalmente, estas características de la superficie de las membranas modificadas manifiestan su influencia sobre diferentes parámetros, como se muestra en la Figura 12, la cual presenta los valores de la fuerza de fricción estática, SSF, para cada muestra de membrana.

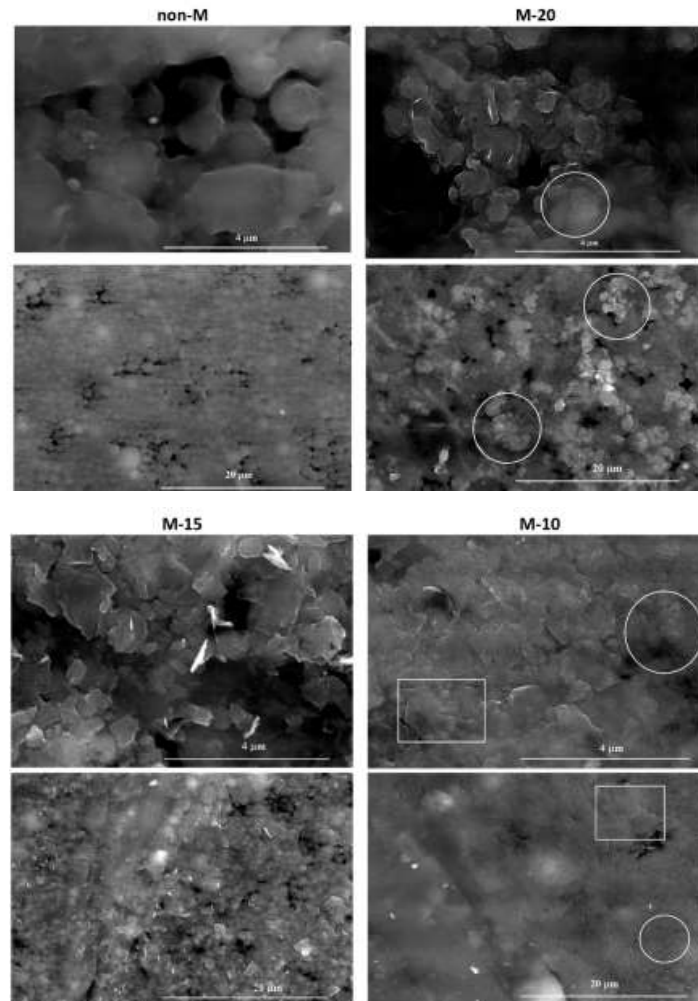


Figura 11. Micrografías de las muestras de membrana modificadas a 20, 15 y 10 °C y de la muestra no modificada (non-M). □ láminas y ○ granos pequeños.

De acuerdo con esta figura, las superficies de las muestras de membrana pueden agruparse en dos categorías con base en los valores de SSF. Por un lado, se encuentran las muestras de membrana no modificada y aquellas modificadas a 20

°C; por otro lado, las muestras modificadas a 10 y 15 °C. En la primera categoría, los valores de SSF fueron aproximadamente de 35 unidades, mientras que en el segundo grupo los valores de SSF fueron cercanos a 5 unidades. La diferencia entre los valores de SSF indica una marcada diferencia en la rugosidad debida a la temperatura. Por un lado, se obtiene una superficie muy rugosa cuando se emplea una temperatura de síntesis de PAni de 20 °C, lo que conduce a un valor elevado de SSF; por otro lado, se obtienen superficies menos rugosas cuando se emplea una temperatura de síntesis entre 10 y 15 °C, lo que conduce a la obtención de valores bajos de SSF.

A continuación, se presentarán resultados adicionales para comprender mejor los resultados obtenidos respecto a los efectos de los aspectos topográficos de los depósitos de polianilina sobre las nuevas propiedades de las muestras de membrana selectiva estudiadas.

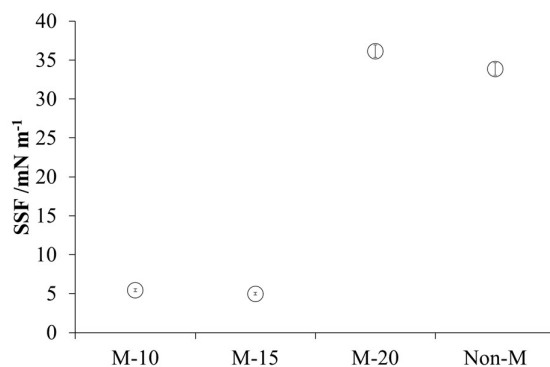


Figura 12. Comportamiento de la fuerza estática superficial, SSF, como función de la temperatura de síntesis de la polianilina presente en las muestras de membrana comercial.

3.2.5. Análisis de las Respuestas Cronopotenciométricas de las Muestras de Membrana Modificadas

La cronopotenciometría es una técnica fundamental para obtener información sobre la selectividad de una membrana de intercambio iónico, en la que intervienen diversos efectos, tales como la cantidad o el tipo de contraión, o propiedades de la membrana como sus características superficiales [39,65,66]. En esta técnica, la membrana bajo estudio se coloca entre dos soluciones de igual concentración, cada una de ellas conteniendo un electrodo. Cuando se aplica una corriente, se

genera un potencial conocido como potencial de membrana (E_m), el cual se mide mediante dos electrodos de referencia debido a los procesos que tienen lugar cerca de la membrana. Si el potencial obtenido se grafica en función de la duración de la corriente aplicada, se obtiene una curva cronopotenciométrica (CC), la cual revela diferentes procesos que dependen de la corriente aplicada y de las características topográficas de la membrana. Así, la Figura 13a muestra un ejemplo típico de las curvas cronopotenciométricas obtenidas con las diferentes muestras modificadas de la membrana comercial de interés, en este caso modificada a 10 °C, utilizando una solución de NaNO_3 0.01 M y una corriente de 1.4 mA. Antes de analizar los resultados obtenidos con las muestras de membrana producidas en este trabajo, es necesario mencionar diferentes aspectos de las curvas cronopotenciométricas. De acuerdo con diversos autores [39,65,66], el comportamiento del potencial de membrana en función del tiempo en estas curvas hace posible identificar diferentes secciones en las cuales se asocian fenómenos específicos, permitiendo generar información importante cuando se aplica una corriente eléctrica a la membrana. Por ejemplo, a tiempos bajos en la sección I de la curva CC (Figura 13a), el potencial pasa repentinamente de un valor cero, cuando la corriente aún no ha sido aplicada, a un determinado valor cuando inicia la imposición de corriente, dependiente de la magnitud de la corriente aplicada. Con este segmento de la curva es posible obtener la resistencia del conjunto membrana/solución a través de la pendiente de la curva del valor máximo del potencial en función de la corriente aplicada. En esta misma sección, el potencial evoluciona lentamente, pasando por un punto de inflexión, lo que genera un valor denominado tiempo de transición sobre el eje del tiempo de aplicación de la corriente. Este parámetro representa el momento en el que la concentración del contraión en la solución cercana a la membrana alcanza un mínimo. Debido a que este parámetro es importante para el análisis cuantitativo de las modificaciones de las muestras de membrana estudiadas, la curva t vs. dE_m/dt utilizada para obtenerlo se presenta en la Figura 13b. En cuanto a la sección II, la evolución del potencial se detiene cuando alcanza un determinado valor, superior al de la sección I, que permanece constante durante el tiempo restante de aplicación de la corriente si la topografía de la superficie de la membrana es regular y si la corriente aplicada no es muy elevada. Este comportamiento de E_m se debe

a que, a medida que aumenta el tiempo del pulso, también aumenta el espesor de la zona donde el contraión se encuentra agotado, por lo que, para que el contraión continúe atravesando la membrana, dicha zona debe ser abastecida con contraiones procedentes de regiones alejadas de la membrana. Finalmente, en la sección III, el potencial disminuye abruptamente debido al cese de la aplicación de la corriente, lo que en algunos casos ocurre lentamente durante cierto tiempo hasta alcanzar el valor inicial previo a la aplicación de la corriente. Esto se debe a la disipación de los gradientes de concentración creados por la imposición de la corriente sobre la membrana, vinculados al transporte iónico en la membrana, y estos procesos están estrechamente relacionados con las características topográficas de la superficie de la membrana. Cabe mencionar que, a partir de esta sección, puede utilizarse el último valor de potencial, justo antes de la interrupción de la corriente, para cada corriente aplicada y así obtener la curva corriente–potencial, I-E, la cual permite obtener diversos parámetros, entre ellos la corriente límite, I_{lim} (véase el siguiente párrafo), el número de transporte del contraión o el espesor de la capa de difusión. Es importante no perder de vista que curvas cronopotenciométricas como la presentada en la Figura 13 solo se obtienen si la corriente aplicada tiene un valor superior a I_{lim} ; véase, por ejemplo, la referencia [65].

En la sección I de la curva CC, el potencial pasa repentinamente de un valor cero, cuando la corriente aún no ha sido aplicada, a un determinado valor cuando comienza la imposición de la corriente. Este potencial depende de la magnitud de la corriente aplicada. Así, la relación entre el valor máximo del potencial y la corriente aplicada depende de la resistencia óhmica del ensamble de membrana y de la solución adyacente a cada uno de sus lados. En esta misma sección, el potencial evoluciona lentamente, pasando por un punto de inflexión, lo que genera un valor denominado tiempo de transición sobre el eje del tiempo de aplicación de la corriente. Este parámetro representa el momento en el que la concentración del contraión en la solución cercana a la membrana alcanza un valor mínimo.

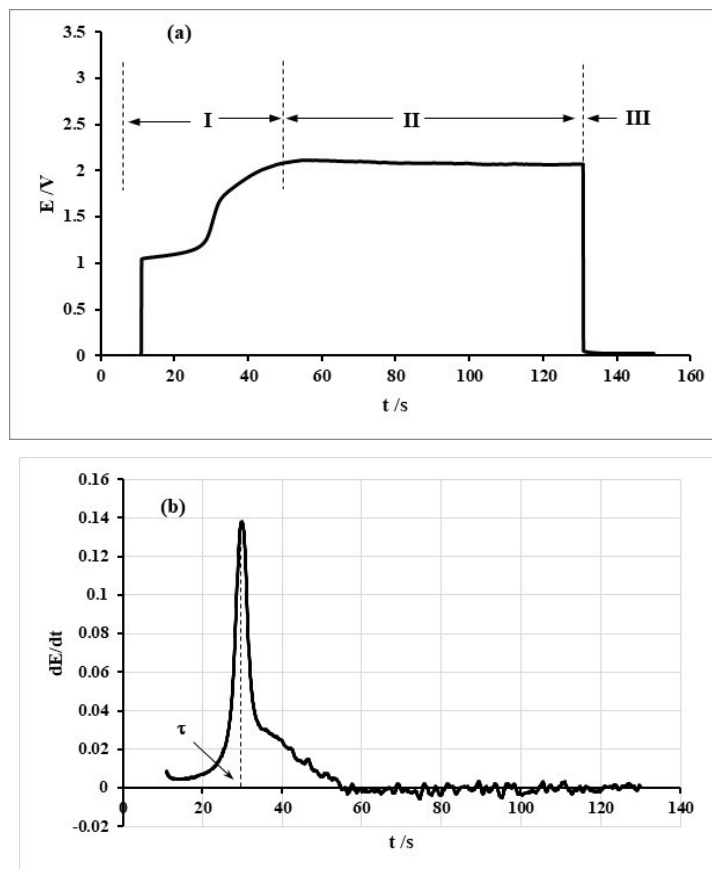


Figura 13. (a) Curva cronopotenciométrica (CC) obtenida con la muestra de membrana modificada a 10 °C en contacto con una solución de NaNO_3 0.01 M y una corriente aplicada de 1.4 mA y (b) curva t vs. (dE/dt) .

En cuanto a la sección II, la evolución del potencial se detiene cuando alcanza un determinado valor, superior al de la sección I, que permanece constante durante el tiempo restante de aplicación de la corriente si la topografía de la superficie de la membrana es regular y si la corriente aplicada no es muy elevada. Este comportamiento de E_m se debe a que, a medida que aumenta el tiempo del pulso, aumenta el espesor de la zona donde el contraíón se encuentra agotado, por lo que, para que el contraíón continúe atravesando la membrana, esta zona debe ser abastecida con contraiones provenientes de regiones alejadas de la membrana. Finalmente, en la sección III, el potencial disminuye abruptamente debido al cese de la aplicación de la corriente, lo que únicamente en algunos casos ocurre

lentamente durante cierto tiempo hasta alcanzar el valor inicial previo a la aplicación de la corriente.

La Tabla 4 presenta los valores obtenidos para el tiempo de transición, τ , para las distintas muestras de membrana modificada, así como otros parámetros utilizados en su análisis cuantitativo con la misma corriente aplicada (en forma de corriente por unidad de área de membrana, j_{apl}).

Tabla 4. Valores del tiempo de transición (τ) para las muestras de membrana de estudio en función de la densidad de corriente aplicada (j_{apl}).

$j_{apl} \times 10^6$ (A cm ⁻²)	τ (s)			
	M-10	M-15	M-20	Non-M
1.44	40.31	40.57	40.21	57.68
1.69	37.14	35.94	36.95	49.15
1.96	32.39	33.01	32.73	42.38
2.25	29.45	29.55	29.77	36.92

Como puede observarse, en todos los casos los valores experimentales de τ obtenidos con las diferentes muestras de la membrana comercial modificada son inferiores a los valores obtenidos con la membrana no modificada no-M. Además, al comparar los tiempos de transición obtenidos entre las muestras de membrana modificada, puede detectarse un comportamiento regular de este parámetro, en el que la membrana modificada con PAni a 10 °C (M-10) presenta los menores valores de tiempo de transición, mientras que la muestra de membrana modificada a 20 °C (M-20) presenta los mayores valores de este parámetro; véanse, por ejemplo, los valores indicados en la última fila de la tabla.

De acuerdo con la literatura existente sobre el tema, el tiempo de transición puede verse afectado por dos factores: (a) la selectividad de la membrana y (b) la proporción de porciones no conductoras de la superficie de la membrana. Dado que la selectividad, con base en la permselectividad o en el número de transporte del

contraión obtenidos en este trabajo, ha sido analizada como diferente para cada muestra de membrana, a continuación se abordará la discusión de las porciones no conductoras de la superficie de las muestras modificadas con PANi.

Este análisis comienza con la determinación de la fracción conductora, definida por ε , para todas las muestras de membrana a partir de la pendiente de las curvas $(Co/j)^2$ vs. τ . Esta pendiente presenta la expresión dada por la ecuación de Sand para una membrana en la forma [65,67]:

$$m = \frac{\tau}{\left(\frac{Co}{j}\right)^2} = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{|z_{ct}| F}{t_{ct}^m - t_{ct}^{sol}} \right)^2 \dots (14)$$

donde m es la pendiente de la curva $(Co/j)^2$ vs. τ , con Co en mol cm^{-3} y τ en segundos; además, D ($= 2D^+D^-/(D^++D^-)$, con D^k para el catión o el anión) es el coeficiente de difusión promedio de la solución electrolítica en contacto con la membrana, F es la constante de Faraday ($96,500 \text{ C mol}^{-1}$), π ($3.1416\dots$), y t_{ct}^m y t_{ct}^{sol} son los números de transporte del contraión en la membrana y en la solución, respectivamente. Debe señalarse que los parámetros D y t_{ct}^{sol} fueron calculados a partir de los valores de $u^\infty(\text{NO}_3^-) = 6.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ y $u^\infty(\text{Na}^+) = 4.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ [68]. La Tabla 5 presenta los valores obtenidos de la pendiente m y de la fracción conductora ε de las muestras de membrana modificadas, además de los valores del número de transporte del contraión obtenidos y analizados en los párrafos anteriores.

Es necesario aclarar que el cálculo de la fracción conductora de las muestras de membrana depende de conocer el número de transporte real del contraión a través de las membranas de estudio utilizando una concentración de 0.1 M de contraión [32,69–71].

Por lo tanto, deben especificarse dos aspectos: (i) Se considera que t_m , obtenido mediante el método de celda de concentración, denominado aparente, utilizando las condiciones de la Sección Experimental, es representativo de la concentración 0.1 M , tal como concluyeron Cha et al. utilizando la misma metodología, ya que al emplear diferentes combinaciones de concentraciones de contraión encontraron que en el caso de valores elevados de concentración de contraiones, como el utilizado en este trabajo, el número de transporte del contraión varía muy poco y puede considerarse independiente de la concentración [32]. (ii) De acuerdo con

Petrovick et al. [72], el número de transporte de agua puede considerarse bajo y constante para las muestras de membrana preparadas en este trabajo, dado que presentan contenidos de agua inferiores al 30 %. Esto implica que el número de transporte del contraión, obtenido mediante celdas de concentración, es igual al número de transporte real obtenido, por ejemplo, mediante el método de Hittorf o por cronopotenciometría, como indican diferentes autores [73,74].

Tabla 5. Valores de los parámetros involucrados en la determinación de la fracción conductora ϵ de las muestras de membrana modificadas. t_{ct}^m y t_{ct}^{sol} son los números de transporte del contraión en la membrana y en la solución, respectivamente.

Membrana	t_{ct}^m	t_{ct}^{sol}	m ($\text{mol}^2 \text{ A}^{-2} \text{ cm}^{-2}$)	$\epsilon/(t_{ct}^m - t_{ct}^{sol})$	ϵ
Non-M	0.940	0.586	676763	2.588	0.916
M-20	0.921	0.586	617896	2.474	0.829
M-15	0.910	0.586	615559	2.470	0.800
M-10	0.900	0.586	616797	2.472	0.776

El análisis de los valores de la fracción conductora de las muestras de membrana modificadas, reportados en la última columna de la Tabla 5, revela que la membrana no modificada de interés presenta el valor más alto de este parámetro (0.916 ± 0.013), mientras que, al comparar el comportamiento de los valores de ϵ entre las membranas modificadas, se observa que siguen un comportamiento regular dependiendo de la temperatura de síntesis de la PANi. Así, la fracción conductora de la membrana no modificada coincide con la reportada por Santana Barros et al., consistente con una membrana homogénea [65]. Respecto a los valores obtenidos con las muestras de membrana modificadas, debe considerarse, por una parte, que la cantidad de PANi utilizada para modificarlas es prácticamente la misma, por lo que los cambios en la fracción conductora deben asociarse con las características morfológicas de los depósitos de PANi, como se ha señalado en este

trabajo. Así, recordamos que, de acuerdo con la Figura 11, la superficie de la muestra de membrana modificada con PANi a 10 °C está compuesta principalmente por pequeñas escamas distribuidas uniformemente. Además, la Figura 8 indica que, si la muestra de membrana posee canales estrechos, dificultando así el tránsito iónico, entonces la deposición de PANi produce un bloqueo de la superficie de la membrana, lo cual se refleja en un valor bajo de la fracción conductora. Este efecto se expresa en otras propiedades, tales como una alta resistencia iónica asociada con una baja fracción conductora (Figura 7).

En contraste, de acuerdo con la Figura 11, la superficie de la muestra de membrana modificada a 20 °C está compuesta por pequeños granos distribuidos uniformemente. Además, la Figura 8 muestra que la membrana posee canales amplios que dificultan en menor grado el tránsito iónico, por lo que estas características de la superficie de la muestra se expresan mediante un valor elevado de ϵ .

Finalmente, la muestra de membrana modificada a 15 °C, cuya superficie consiste en una mezcla de pequeñas escamas y pequeños granos, exhibe un comportamiento intermedio, y esto se refleja en un valor de la fracción conductora que se sitúa entre los dos anteriormente mencionados.

Para complementar la información mencionada anteriormente, al interrumpir la corriente aplicada a las muestras de membrana en los experimentos cronopotenciométricos (sección III del CC), es posible determinar la curva corriente–potencial I-E o j-E, a partir de la cual puede obtenerse información importante sobre las características superficiales de la membrana [65]. Dado que todas las curvas obtenidas presentan la forma característica al utilizar una membrana homogénea, solo una de ellas se presenta en la Figura 14.

De acuerdo con la Figura 14, las curvas obtenidas utilizando las muestras de membrana muestran las tres secciones características de una curva I-E típica de una membrana homogénea [75]; es decir, en las secciones I y III, el potencial y la corriente siguen un comportamiento lineal. Entre estas dos secciones, la corriente varía muy poco (sección II). Un análisis detallado de estas curvas permite obtener diversos parámetros, los cuales se agrupan en la Tabla 6 para todas las muestras de membrana consideradas en este trabajo.

Esta tabla muestra parámetros tales como la resistencia del segmento en la sección I, R_I , que proporciona información sobre la oposición que presenta la membrana al flujo iónico; la corriente límite, I_{lim} , que indica el inicio de la polarización por concentración de la membrana; la amplitud de la meseta en la sección II, que indica el carácter homogéneo de la superficie de la membrana; y finalmente la resistencia de la curva en la sección III, R_{III} , que permite conocer la resistencia de la membrana bajo condiciones de electroconvección [75].

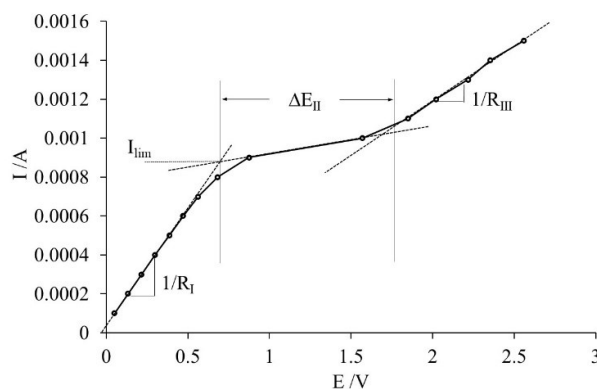


Figura 14. Curva corriente–potencial (I – E) obtenida a partir de las respuestas cronopotenciométricas utilizando la muestra de membrana modificada con PAni a 20 °C. $A_m = 1 \text{ cm}^2$.

En la sección I, el potencial y la corriente siguen una relación lineal. La pendiente de esta relación está asociada con la oposición que presenta la membrana al flujo iónico. El segmento I está limitado por la corriente límite, I_{lim} , que indica el inicio de la polarización por concentración de la membrana. A medida que el potencial aumenta, la corriente varía muy poco, definiendo una meseta, sección II, la cual proporciona información acerca del carácter homogéneo de la superficie de la membrana. Finalmente, la corriente y el potencial retoman su relación lineal, y su pendiente proporciona información sobre la resistencia de la membrana bajo condiciones de electroconvección.

De acuerdo con el análisis de estos datos, la resistencia R_I es menor en todos los casos cuando las muestras de membrana son modificadas con PAni, lo cual se asocia con el hecho de que los depósitos de PAni disminuyen la resistencia de la membrana; mientras que, entre las muestras de membrana modificadas, la

tendencia es que, a medida que disminuye la temperatura de preparación de la modificación, la resistencia aumenta. Si consideramos que R_i depende tanto de la resistencia de las muestras de membrana (membrana y reservorio de PAni) como de la resistencia asociada con los efectos que provocan la difusión del contraión en la solución cercana a su superficie [65], entonces el comportamiento de R_i debe comprenderse considerando, en primer lugar, las características topográficas de los depósitos de PAni localizados sobre la superficie de la membrana.

Tabla 6. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización de las muestras de membrana comercial modificadas con polianilina a diferentes temperaturas: densidad de corriente límite (j_{lim}), resistencia de la sección I (R_i), amplitud de la sección II (ΔE_{II}), resistencia de la sección III (R_{III}) y espesor de la solución cercana a la membrana (δ). $A_m = 1 \text{ cm}^2$.

Parámetro	Non-M	M-20	M-15	M-10
$R_i \text{ (k}\Omega\text{)}$	1.588	0.769	0.775	0.909
$j_{lim} \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$	0.78	0.90	0.87	0.78
$\Delta E_{II} \text{ (mV)}$	600	1015	734	719
$R_{III} \text{ (k}\Omega\text{)}$	0.49	2.00	1.84	1.21
$\delta \text{ (}\mu\text{m)}$	482.9	442.3	476.6	544.5

Tomando en cuenta lo mencionado en los párrafos anteriores, R_i disminuye cuando aumenta la temperatura de síntesis de la PAni, ya que los depósitos de PAni son menos compactos y más lisos. Además, estas características superficiales de las muestras de membrana modificadas impactan indirectamente la extensión de la capa de difusión, δ , en la cual ocurre el flujo iónico cerca de la superficie de la membrana, lo que influye en los valores de R_i [76].

$$j_{lim} = \frac{|z_{ct}|FCD}{\delta(t_{ct}^m - t_{ct}^{sol})} \dots (15)$$

donde el coeficiente de difusión del contraíón D ($1.382 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) permanece invariante con la concentración y los números de transporte del contraíón en las muestras de membrana $tmct$ corresponden a los valores reportados en la Tabla 5. De acuerdo con los valores de δ encontrados en la última fila de valores de la Tabla 6, se observa en primer lugar que el espesor de la capa de difusión es del mismo orden de magnitud que el encontrado en otros estudios para concentraciones similares [77]; además, su valor aumenta en sentido opuesto al incremento de la temperatura de síntesis de la PANi. Por ejemplo, para la muestra de membrana modificada a 10°C , M-10, el espesor de la capa de difusión es de $544.5 \mu\text{m}$, mientras que al utilizar una temperatura de 20°C , δ es igual a $442.3 \mu\text{m}$. Esto implica que, al utilizar una temperatura de síntesis baja, la resistencia de la porción de solución cercana a la superficie de la membrana aumentará, ya que δ es grande y, por lo tanto, R_i será alta. Por otro lado, si la temperatura de síntesis es elevada, la resistencia de dicha porción será baja, dado que el parámetro δ es pequeño y, en consecuencia, R_i será reducida. Así, de acuerdo con el comportamiento de los valores de R_i , éstos están más estrechamente relacionados con el espesor de la solución adyacente a la superficie de la membrana, el cual es una consecuencia de las características superficiales de las muestras de membrana. Como se verá más adelante, las características topográficas de la superficie de las muestras de membrana modificadas influyen en otros parámetros obtenidos a partir de las curvas corriente–potencial.

La Tabla 6 también presenta los valores de densidad de corriente límite (j_{lim}) para todas las muestras de membrana estudiadas, los cuales muestran un comportamiento regular asociado con las condiciones de síntesis de los depósitos de PANi. Esto significa que la membrana no modificada presenta el valor más bajo de j_{lim} en comparación con los valores obtenidos utilizando las muestras de membrana modificadas. Además, entre las muestras de membrana modificadas, se observa que j_{lim} tiende a disminuir conforme disminuye la temperatura de síntesis. Por ejemplo, cuando se utiliza una temperatura de 20°C , M-20, la corriente límite tiene un valor de 0.90 mA/cm^2 , mientras que al utilizar 10°C , M-10, j_{lim} presenta ahora un valor de 0.78 mA/cm^2 . Este comportamiento puede explicarse si se considera que j_{lim} depende de diversos efectos, entre ellos el área conductora de la

membrana; así, si se revisan los datos de la Tabla 5, las muestras de membrana modificadas poseen diferentes porciones conductoras en su superficie, lo que explica los valores de j_{lim} obtenidos. En efecto, la muestra de membrana obtenida a 10 °C posee una fracción conductora de 0.776 y, por lo tanto, presenta un j_{lim} bajo, mientras que la muestra de membrana modificada a 20 °C posee una fracción conductora igual a 0.829, lo que conduce a un valor elevado de j_{lim} . Debe señalarse que, en el caso de la membrana no modificada, el valor de j_{lim} obtenido no parece estar directamente relacionado con la fracción conductora, ya que esta muestra de membrana posee el valor más alto, igual a 0.916. Considerando lo reportado por Choi et al. [67], este parámetro también se ve afectado por las propiedades topográficas de la superficie, por ejemplo la rugosidad, y resulta llamativo que esta membrana presente un valor de j_{lim} cercano al de la muestra de membrana modificada a la que se le ha conferido una alta rugosidad mediante el depósito de PANi (M-10).

Relacionado con esto, los valores de ΔE_{II} obtenidos, reportados en la tercera fila de la Tabla 6, muestran una tendencia similar a la detectada para los valores de j_{lim} ; es decir, los valores de ΔE_{II} obtenidos son mayores para todas las muestras de membrana modificadas en comparación con el valor obtenido para la muestra de membrana no modificada. Además, al comparar los valores de ΔE_{II} entre las muestras de membrana modificadas, se observa una disminución de este parámetro conforme disminuye la temperatura de síntesis de la PANi. Estos resultados pueden describirse con ayuda de lo reportado por Balster et al. [78], considerando que la extensión de este parámetro está directamente relacionada con el grado de heterogeneidad de la superficie de la membrana, en este caso de los depósitos poliméricos. En efecto, para una superficie homogénea y regular (lisa), el valor de ΔE_{II} es más importante que para una superficie heterogénea, ondulada y rugosa. La base de esta afirmación es que la meseta de la curva voltaje–corriente actúa como una zona de transición entre dos momentos diferentes, en los cuales, en uno de ellos, el aporte de contraiones a las proximidades de la membrana ocurre en ausencia de convección y, en el otro, dicho aporte es favorecido por lo que algunos autores denominan electroconvección [79]. En este último caso, la entrada de contraiones en las proximidades de la membrana se ve

afectada por las irregularidades inherentes o inducidas en la superficie de la membrana. Así, en una membrana homogénea y lisa, esta región se extiende varias decenas de milivoltios, ya que la transición no se ve afectada por las características topográficas de la superficie de la membrana. En cambio, en una membrana con superficie heterogénea, rugosa e irregular, la zona se extiende solo unas pocas decenas de milivoltios porque la topografía de la membrana favorece la mezcla de los diferentes gradientes de concentración que se forman. De acuerdo con esto, se encuentra que los depósitos de PANi parecen disminuir la rugosidad preexistente en las muestras de membrana sin modificar y, por lo tanto, los valores de ΔE_{II} de estas muestras de membrana son mayores que los de la muestra de membrana sin modificar. Si consideramos que la superficie de la membrana sin modificar está constituida por valles y mesetas [80], entonces la decoración superficial mediante la deposición de PANi ocurre principalmente en los valles y, por consiguiente, tiende a suavizar la superficie. Por supuesto, la decoración de los valles con depósitos de PANi se ve afectada por la temperatura, la cual confiere diferentes características a la PANi. Así, de acuerdo con los resultados obtenidos, los depósitos de PANi presentes en las muestras de membrana a diferentes temperaturas confieren un carácter menos rugoso a la superficie cuando se utiliza una temperatura elevada para sintetizar el polímero. Además, a baja temperatura de síntesis, la rugosidad conferida por la PANi es alta, pero más cercana a la de la muestra de membrana sin modificar que a la de las otras muestras de membrana modificadas. Este comportamiento puede entenderse considerando que la fracción conductora de las muestras de membrana (ϵ) sigue una tendencia similar (véase la Tabla 5), por lo que las características topográficas de los depósitos de PANi, conferidas por la temperatura de síntesis, determinan la tendencia de los valores de ΔE_{II} . En efecto, una menor fracción conductora de la muestra de membrana modificada es característica de una zona de transición más pequeña.

Finalmente, los valores de resistencia del tercer segmento de las curvas corriente–potencial de todas las muestras de membrana, R_{III} , se presentan en la cuarta línea de la Tabla 6. De acuerdo con los valores obtenidos de R_{III} , se detecta el mismo comportamiento que el observado para los valores de ΔE_{II} , discutidos en los párrafos anteriores. Es decir, los valores de R_{III} para las muestras de membrana

modificadas son mayores que los obtenidos con la muestra sin modificar; además, al comparar los valores de R_{III} entre las muestras de membrana modificadas, se observa que este parámetro disminuye a medida que disminuye la temperatura de síntesis. Si consideramos que el segmento III de la curva corriente–voltaje refleja el efecto de la reposición de contraiones en las proximidades de la membrana, debido a la electroconvección originada por las heterogeneidades de su superficie, entonces la pendiente del segmento refleja la resistencia de este fenómeno y de los efectos concurrentes. Por ejemplo, entre estos últimos se encuentra el incremento de la capa de difusión causado por la creación de vórtices cerca de las áreas conductoras de su superficie. Considerando esto, la resistencia es mayor en el segmento III con respecto a la resistencia del segmento I. Diversos reportes confirman esta descripción [75]. En relación con los resultados obtenidos en este trabajo, los valores de R_{III} son mayores que los valores de R_I únicamente cuando se utilizan las muestras de membrana modificadas. Debe considerarse que la membrana de estudio presenta un valor elevado de fracción conductora y, por lo tanto, la formación de vórtices no parece afectar el valor de R_{III} de manera que su valor sea inferior al obtenido para R_I . Respecto a las muestras de membrana modificadas, se observa que R_{III} disminuye conforme disminuye la temperatura de síntesis. Este comportamiento puede entenderse si se toman en cuenta dos parámetros; por una parte, la fracción conductora (ϵ) disminuye en la misma dirección que R_{III} , es decir, a medida que disminuye la temperatura. Por otra parte, el espesor de la capa adyacente a la superficie de la membrana (δ) aumenta a medida que disminuye la temperatura de síntesis. No debe pasarse por alto que, bajo condiciones de sobrepotencial, tales como los potenciales en los que tiene lugar el segmento III de la curva corriente–voltaje, el espesor de la porción de solución adyacente a la membrana tiende a aumentar a partir de cierto valor dado por δ [81]. Este comportamiento tanto de ϵ como de δ indica que, en una superficie con un alto grado de porciones no conductoras y con un espesor de solución adyacente que tiende a aumentar, se forman vórtices que contribuyen a una mezcla más efectiva de los diferentes gradientes generados, conduciendo a una baja resistencia.

4. Conclusiones

Este trabajo reporta la caracterización de muestras comerciales de membranas de intercambio aniónico modificadas con cantidades equivalentes de polianilina electrosintetizada mediante Voltamperometría cíclica a 10, 15 y 20 °C. Entre los resultados más importantes obtenidos se encuentra que, a medida que disminuye la temperatura de modificación, la selectividad de las muestras de membrana disminuye proporcionalmente. Este resultado revela que las características de los depósitos de polianilina, conferidas por las condiciones de síntesis, desempeñan un papel determinante en las diferentes propiedades de las muestras de membrana preparadas. Por ejemplo, la naturaleza hidrofóbica de los depósitos de polianilina sobre la membrana aumentó al disminuir la temperatura, lo que se reflejó en una menor cantidad de agua presente en las muestras modificadas de la membrana comercial a una temperatura de 10 °C. De acuerdo con los resultados encontrados en este trabajo, la temperatura desempeña un papel determinante en las propiedades topográficas de la polianilina presente en las muestras de membrana, ya que una temperatura de síntesis más baja genera depósitos más compactos y rugosos. Estas propiedades influyen significativamente en parámetros tales como la proporción de secciones conductoras sobre la superficie de la membrana, puesto que la muestra de membrana modificada con polianilina preparada a 10 °C presenta la menor fracción conductora, mientras que la elevada rugosidad de esta muestra de membrana ocasiona, en la curva corriente–potencial j-E, una menor amplitud de la meseta y, en consecuencia, una transición rápida hacia la zona de corriente sobrelímite con respecto a la membrana con menor rugosidad sintetizada a 20 °C. Es importante señalar que estos resultados se derivan de la influencia de la temperatura de síntesis sobre la cinética de crecimiento del polímero; es decir, a medida que la temperatura de síntesis disminuye, aumenta el orden estructural del polímero, dando lugar a un material más compacto y rugoso. Por el contrario, a temperaturas elevadas, el material será menos ordenado y, por lo tanto, su morfología será menos compacta y presentará una superficie más lisa.

Referencias.

1. Al-Amshawee, S.; Yunus, M.Y.B.M.; Azoddein, A.A.M.; Hassell, D.G.; Dakhil, I.H.; Hasan, H.A. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. *Chem. Eng. J.* 2020, 380, 122231. [CrossRef]
2. Długołęcki, P.; Nymeijer, K.; Metz, S.; Wessling, M. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *J. Membr. Sci.* 2008, 319, 214–222. [CrossRef]
3. Liu, L.; Ma, H.; Khan, M.; Hsiao, B.S. Recent Advances and Challenges in Anion Exchange Membranes Development/Application for Water Electrolysis: A Review. *Membranes* 2024, 14, 85. [CrossRef]
4. Chen, L.; Liang, W.; Zhang, Y.; Wang, B.; Song, X.; Abdel-Ghafar, H.M.; Zhang, L.; Jiang, H. Metal coordination combining with electrodialysis for one-step separation of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2024, 488, 150882. [CrossRef]
5. Askari, M.; Rajabzadeh, S.; Tijing, L.; Shon, H.K. Advances in capacitive deionization (CDI) systems for nutrient recovery from wastewater: Paving the path towards a circular economy. *Desalination* 2024, 583, 117695. [CrossRef]
6. Xufeng, T.; Dongbei, Y.; Tao, H.; Fuyuan, X.; Zhiping, W.; Weibin, C. Separation of Chloride and Sulfate Ions from Desulfurization Wastewater Using Monovalent Anions Selective Electrodialysis. *Membranes* 2024, 14, 73. [CrossRef]
7. Fan, H.; Huang, Y.; Yip, N.Y. Advancing ion-exchange membranes to ion-selective membranes: Principles, status, and opportunities. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2023, 17, 25. [CrossRef]
8. Sata, T. Properties of ion exchange membranes combined with conducting polymers anisotropically—I. emf generation by redox reactions across composite membrane. *Electrochim. Acta* 1992, 37, 555–563. [CrossRef]
9. Sata, T.; Ishii, Y.; Kawamura, K.; Matsusaki, K. Composite Membranes Prepared from Cation Exchange Membranes and Polyaniline and Their Transport Properties in Electrodialysis. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 585. [CrossRef]
10. Sata, T.; Takata, K.; Mizutani, Y. Interactions between large organic cations and cation exchange membranes. *J. Appl. Electrochem.* 1986, 16, 41–52. [CrossRef]

11. Nagarale, R.K.; Gohil, G.S.; Shahi, V.K.; Trivedi, G.S.; Rangarajan, R. Preparation and electrochemical characterization of cation-and anion-exchange/polyaniline composite membranes. *J. Colloid Interf. Sci.* 2004, 277, 162–171. [CrossRef]
12. Andreeva, M.A.; Loza, N.V.; Pismenskaya, N.D.; Dammak, L.; Larchet, C. Influence of Surface Modification of MK-40 Membrane with Polyaniline on Scale Formation under Electrodialysis. *Membranes* 2020, 10, 145. [CrossRef]
13. Majeed, A.H.; Mohammed, L.A.; Hammoodi, O.G.; Sehgal, S.; Alheety, M.A.; Saxena, K.K.; Dadoosh, S.A.; Mohammed, I.K.; Jasim, M.M.; Salmaan, N.U. A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications. *Int. J. Polym. Sci.* 2022, 2022, 9047554. [CrossRef]
14. Gojgic, J.; Petrovic, M.; Jugovic, B.; Jokic, B.; Grgur, B.; Gvozdenovic, M. Electrochemical and Electrical Performances of High Energy Storage Polyaniline Electrode with Supercapattery Behavior. *Polymers* 2022, 14, 5365. [CrossRef]
15. Mattoso, L.H.C.; MacDiarmid, A.G.; Epstein, A.J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline poly(o-methoxyaniline). *Synth. Met.* 1994, 68, 1–11. [CrossRef]
16. Yılmaz, F.; Küçükyavuz, Z. The influence of polymerization temperature on structure and properties of polyaniline. *e-Polymers* 2009, 9, 005. [CrossRef]
17. Beygisangchin, M.; Baghdadi, A.H.; Kamarudin, S.K.; Rashid, S.A.; Jakmunee, J.; Shaari, N. Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *Eur. Poly. J.* 2024, 210, 112948. [CrossRef]
18. Tan, S.; Laforgue, A.; Bélanger, D. Characterization of a Cation-Exchange/Polyaniline Composite Membrane. *Langmuir* 2003, 19, 744–751. [CrossRef]
19. Berezina, N.P.; Kononenko, N.A.; Sytchev, A.A.-R.; Loza, N.V.; Shkirskaia, S.A.; Hegman, N.; Pungor, A. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 2342–2352. [CrossRef]
20. Montes-Rojas, A.; Ramírez-Orizaga, M.; Ávila-Rodríguez, J.G.; Torres-Rodríguez, L.M. Study of Polyaniline/Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) Composite Deposits Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for the Modification

- of a Commercial Anion Exchange Membrane. *Membranes* 2020, 30, 387. [CrossRef] [PubMed]
21. ASTOM Corporation. Available online: <https://www.astom-corp.jp/en/product/02.html> (accessed on 15 December 2025).
 22. Alkan, E.; Kir, E.; Oksuz, L. Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 61, 455–460. [CrossRef]
 23. Choi, J.-H.; Oh, S.-J.; Moon, S.-H. Structural effects of ion-exchange membrane on the separation of L-phenylalanine (L-Phe) from fermentation broth using electrodialysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002, 77, 785–792. [CrossRef]
 24. Value Obtained in Our Laboratory. unpublished.
 25. Beygisangchin, M.; Abdul Rashid, S.; Shafie, S.; Sadrolhosseini, A.R.; Lim, H.N. Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review. *Polymers* 2021, 13, 2003. [CrossRef] [PubMed]
 26. Song, E.; Choi, J.-W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. *Nanomaterials* 2013, 3, 498–523. [CrossRef] <https://doi.org/10.3390/membranes16020053>
 27. Korent, A.; Soderžnik, K.Ž.; Rožman, K.Ž. In-Situ Spectroelectrochemical Study of Conductive Polyaniline Forms for Sensor Applications. *Proceedings* 2020, 56, 32. [CrossRef]
 28. Montes-Rojas, A.; Maldonado, Y.O.; Torres-Rodríguez, L.M. An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline. *J. Membr. Sci.* 2007, 300, 2–5. [CrossRef]
 29. Geoffrey, M.G.; Harrison, J.C.; Donald, R.P.; Bruce, E.L.; Michael, A.H. Specific ion effects on membrane potential and the permselectivity of ion exchange membranes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 21673–21681. [CrossRef] [PubMed]
 30. Vanysek, P. Thermochemistry, electrochemistry, and solution chemistry. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; Haynes, W.M., Lide, D.R., Bruno, T.J., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2017; pp. 5–76.

31. Lteif, R.; Dammak, L.; Larchet, C.; Auclair, B. Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration. *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 627–639. [CrossRef]
32. Cha, J.-E.; Seo, M.H.; Choi, Y.-W.; Kim, W.B. A practical approach to measuring the ion-transport number of cation-exchange membranes: Effects of junction potential and analyte concentration. *J. Membr. Sci.* 2021, 635, 119471. [CrossRef]
33. Burgot, J.-L. Understanding Lewis activities. *Chem. Texts* 2019, 5, 16. [CrossRef]
34. Barsukov, E.; Macdonald, J.R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., Publication: Hoboken, NJ, USA, 2005; pp. 1–20.
35. Armstrong, F.A.J. Determination of Nitrate in Water Ultraviolet Spectrophotometry. *Anal. Chem.* 1963, 35, 1292–1294. [CrossRef]
36. Amirilargani, M.; Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T. Synthesis and characterization of polyethersulfone membranes. *J. Polym. Res.* 2010, 17, 363–377. [CrossRef]
37. Neeson, M.J.; Tabor, R.F.; Grieser, F.; Dagastinebaf, R.R.; Chanab, D.Y.C. Compound sessile drops. *Soft Matter* 2012, 8, 11042–11050. [CrossRef]
38. Sivakumar, M.; Mohana, D.R.; Rangarajan, R. Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration. *J. Membr. Sci.* 2006, 268, 208–219. [CrossRef]
39. Audinos, R.; Pichelin, G. Characterization of electrodialysis membranes by chronopotentiometry. *Desalination* 1988, 68, 251–263. [CrossRef]
40. Korent, A.; Soderžnik, K.Ž.; Šturm, S.; Rožman, K.Ž. A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 106504. [CrossRef]
41. Huang, W.-S.; Humphrey, B.D.; MacDiarmid, A.G. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1986, 82, 2385–2400. [CrossRef]

42. Dinha, H.N.; Birss, V.I. Effect of Substrate on Polyaniline Film Properties A Cyclic Voltammetry and Impedance Study. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 3775–3784. [CrossRef]
43. Marmisollé, W.A.; Florit, M.I.; Posadas, D. A formal representation of the anodic voltammetric response of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.* 2011, 655, 17–22. [CrossRef]
44. Xing, J.; Liao, M.; Zhang, C.; Yin, M.; Li, D.; Song, Y. The effect of anions on the electrochemical properties of polyaniline for supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 14030–14041. [CrossRef]
45. Yamada, H.; Yoshii, K.; Asahi, M.; Chiku, M.; Kitazumi, Y. Cyclic Voltammetry Part 2: Surface Adsorption, Electric Double Layer, and Diffusion Layer. *Electrochemistry* 2022, 90, 102006. [CrossRef]
46. Laviron, E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* 1974, 52, 355–393. [CrossRef]
47. Murray, R.W. Chemically Modified electrodes. In *Electroanalytical Chemistry a Series of Advances*; Bard, A.J., Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1984; Volume 13, p. 205.
48. Oyama, N.; Anson, F.C. Factors Affecting the Electrochemical Responses of Metal Complexes at Pyrolytic Graphite Electrodes Coated with Films of Poly(4-Vinylpyridine). *J. Electrochem. Soc.* 1980, 127, 640–647. [CrossRef]
49. Nowak, R.J.; Schultz, F.A.; Umana, M.; Lam, R.; Murray, R.W. Chemically Modified Electrodes. Radiofrequency Plasma Polymerization of Vinylferrocene on Glassy Carbon and Platinum Electrodes. *Anal. Chem.* 1980, 52, 315–321. [CrossRef]
50. Luo, T.; Abdu, S.; Wessling, M. Selectivity of ion exchange membranes: A review. *J. Membr. Sci.* 2018, 555, 429–454. [CrossRef]
51. Stenina, I.; Golubenko, D.; Nikonenko, V.; Yaroslavtsev, A. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement. *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 5517. [CrossRef]

52. Kreuer, K.-D.; Münchinger, A. Fast and Selective Ionic Transport: From Ion-Conducting Channels to Ion Exchange Membranes for Flow Batteries. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2021, 51, 21–46. [CrossRef]
53. Clemens, A.L.; Jayathilake, B.S.; Karnes, J.J.; Schwartz, J.J.; Baker, S.E.; Duoss, E.B.; Oakdale, J.S. Tuning Alkaline Anion Exchange Membranes through Crosslinking: A Review of Synthetic Strategies and Property Relationships. *Polymers* 2023, 15, 1534. [CrossRef] <https://doi.org/10.3390/membranes16020053>
54. Geise, G.M.; Hickner, M.A.; Logan, B.E. Ionic Resistance and Permselectivity Tradeoffs in Anion Exchange Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 10294–10301.
55. Mareev, S.; Gorobchenko, A.; Ivanov, D.; Anokhin, D.; Nikonenko, V. Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 34.
56. Ahmad, A.; Yunus, M.; Harun, Z.; Hassan, M.; Adzila, S.; Arifin, A.; Rahman, M.; Haq, R. Effect of Polyaniline on Surface Properties of Polysulfone Membrane. *Chem. Eng. Trans.* 2017, 56, 691–696.
57. Joanny, J.F.; de Gennes, P.G. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 552–562.
58. Xu, P.; Bai, J.R.; Zhou, P.; Wang, L.L.; Sun, X.N.; Wei, L.; Zhou, Q.F. Theoretical investigations on the superhydrophobicity of intrinsically hydrophilic surfaces with overhang microstructures. *RSC Adv.* 2022, 12, 2701–2711.
59. Vadiraj, K.T.; Belagali, S.L. Characterization of Polyaniline for Optical and Electrical Properties. *IOSR J. Appl. Chem.* 2015, 8, 53–56.
60. Chen, C.-H. Thermal and Morphological Studies of Chemically Prepared Emeraldine-Base-Form Polyaniline Powder. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 2142–2148.
61. Srinivas, C.H.; Srinivasu, D.; Kavitha, B.; Narsimlu, N.; Kumar, K.S. Synthesis and Characterization of Nano Size Conducting Polyaniline. *IOSR J. Appl. Phys.* 2012, 1, 12–15.
62. Gholamian, M.; Contractor, A.Q. Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.* 1988, 252, 291–301.

63. Teshima, K.; Yamada, K.; Kobayashi, N.; Hirohashi, R. Effect of electropolymerization temperature on structural, morphological and conductive properties of poly(aniline) deposits prepared in 1,2-dichloroethane without a proton donor. *J. Electroanal. Chem.* 1997, 426, 97–102.
64. Bláha, M.; Varga, M.; Prokeš, J.; Zhigunov, A.; Vohlídal, J. Effects of the polymerization temperature on the structure, morphology and conductivity of polyaniline prepared with ammonium peroxodisulfate. *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 3904–3911.
65. Barros, K.S.; Martí-Calatayud, M.C.; Scarazzato, T.; Bernardes, A.M.; Espinosa, D.C.R.; Pérez-Herranz, V. Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021, 293, 102439.
66. Mareev, S.A.; Butylskii, D.Y.; Pismenskaya, N.D.; Nikonenko, V.V. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. *J. Membr. Sci.* 2016, 500, 171–179.
67. Choi, J.-H.; Kim, S.-H.; Moon, S.-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 241, 120–126.
68. Kielland, J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 1675–1678.
69. Pismenskaja, N.; Sistat, P.; Huguet, P.; Nikonenko, V.; Pourcelly, G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 2004, 228, 65–76.
70. Choi, J.-H.; Moon, S.-H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions. *J. Membr. Sci.* 2001, 191, 225–236.
71. Tian, C.; Kristiansen, K.R.; Kjelstrup, S.; Barragán, V.M. Two Methods for Determination of Transport Numbers in Ion-Exchange Membranes. *Int. J. Thermophys.* 2022, 43, 14.
72. Petrovick, J.G.; Kushner, D.I.; Goyal, P.; Kusoglu, A.; Radke, C.J.; Weber, A.Z. Electrochemical Measurement of Water Transport Numbers in Anion-Exchange Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 2023, 170, 114519.

73. Zlotorowicz, A.; Strand, R.V.; Burheim, O.S.; Willemssen, Ø.; Kjelstrup, S. The permselectivity and water transference number of ion Exchange membranes in reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* 2017, 523, 402–408.
74. Scatchard, G. Ion Exchanger Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 2883–2887.
75. Bellón, T.; Polezhaev, P.; Vobecká, L.; Svoboda, M.; Slouka, Z. Experimental observation of phenomena developing on ion-exchange systems during current-voltage curve measurement. *J. Membr. Sci.* 2019, 572, 607–618.
76. Tanaka, Y. Mass Transport in a Boundary Layer and in an Ion Exchange Membrane: Mechanism of Concentration Polarization and Water Dissociation. *Russ. J. Electrochem.* 2012, 48, 665–681.
77. Cooke, B.A. Concentration polarization in electrodialysis—I. The electrometric measurement of interfacial concentration. *Electrochim. Acta* 1961, 3, 307–317.
78. Balster, J.; Yildirim, M.H.; Stamatialis, D.F.; Ibanez, R.; Lammertink, R.G.H.; Jordan, V.; Wessling, M. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 2152–2165.
79. Pismenskaya, N.D.; Nikonenko, V.V.; Melnik, N.A.; Pourcelli, G.; Larchet, G. Effect of the ion-exchange-membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes. *Russ. J. Electrochem.* 2012, 48, 610–628.
80. Bdiri, M.; Dammak, L.; Larchet, C.; Hellal, F.; Porozhnyy, M.; Nevakshenova, E.; Pismenskaya, N.; Nikonenko, V.V. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 210, 636–650. [CrossRef]
81. Nikonenko, V.V.; Pismenskaya, N.D.; Belova, E.I.; Sistat, P.; Huguet, P.; Pourcelly, G.; Larchet, C. Application of chronopotentiometry to study the diffusion layer thickness adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010, 160, 101–123. [CrossRef]

Conclusión

Este trabajo presenta la caracterización de muestras comerciales de membranas de intercambio aniónico modificadas con cantidades equivalentes de polianilina electrosintetizada mediante voltamperometría cíclica a 10, 15 y 20 °C. Los resultados obtenidos demuestran que la temperatura de síntesis constituye un factor determinante en las propiedades fisicoquímicas, topográficas y electroquímicas de las membranas modificadas. En particular, se observó que la disminución de la temperatura de modificación provoca una reducción proporcional de la selectividad de las membranas, lo que evidencia que las características estructurales de los depósitos de polianilina, definidas durante su formación, influyen de manera decisiva en el desempeño de estos materiales.

Asimismo, se determinó que la hidrofobicidad de los depósitos de polianilina aumenta conforme disminuye la temperatura de síntesis, lo que se reflejó en un menor contenido de agua en las membranas modificadas, siendo la muestra preparada a 10 °C la que presentó el menor grado de hidratación. Este comportamiento confirma la estrecha relación entre las condiciones de síntesis y las propiedades de transporte iónico de las membranas.

Los resultados también muestran que la temperatura de síntesis controla la morfología superficial de los depósitos de polianilina. A temperaturas más bajas se generan estructuras más compactas y con mayor rugosidad, mientras que a temperaturas más elevadas se obtienen depósitos menos compactos y con superficies más lisas. Estas diferencias morfológicas repercuten directamente en la distribución de las regiones conductoras de la membrana. En este sentido, la membrana modificada a 10 °C presentó la menor fracción de superficie conductora, lo que se tradujo en una disminución de la amplitud de la meseta en la curva corriente–potencial ($j-E$) y, en consecuencia, en una transición más rápida hacia la región de corriente sobrelímite respecto a la membrana sintetizada a 20 °C, cuya menor rugosidad favoreció una respuesta electroquímica más estable.

Finalmente, los resultados permiten concluir que las diferencias observadas son consecuencia del efecto de la temperatura sobre la cinética de crecimiento de la polianilina durante la electrosíntesis. La disminución de la temperatura favorece la formación de un polímero con mayor orden estructural, dando lugar a depósitos

más compactos y rugosos. En contraste, temperaturas de síntesis más elevadas producen materiales con menor grado de ordenamiento, caracterizados por una morfología menos compacta y superficies más lisas. En conjunto, estos hallazgos demuestran que la temperatura de electrosíntesis constituye un parámetro clave para controlar la estructura, la morfología y las propiedades funcionales de membranas de intercambio aniónico modificadas con polianilina, proporcionando criterios fundamentales para el diseño y optimización de membranas con propiedades de transporte iónico ajustables para aplicaciones de separación electroquímica.

Referencias

- Alpatova, N. M., Andreev, V. N., Danilov, A. I., Molodkina, E. B., Polukarov, Y. M., Berezina, N. P., Timofeev, S. V., Bobrova, L. P., & Belova, N. N. (2002). Electrochemical template synthesis of a polyaniline composite with polymeric perfluorinated sulfo cationite. *Russian Journal of Electrochemistry*, 38(8), 913–918. <https://doi.org/10.1023/A:1016830232216>
- Ávila Rodríguez, J. G. (2009). Determinación de las propiedades de transporte de membranas de intercambio aniónico modificadas superficialmente con películas de polianilina electroquímicamente obtenidas [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].
- Ávila Rodríguez, J. G. (2020). Comparación de las propiedades de transporte de membranas de intercambio aniónico modificadas electroquímicamente con polianilina a 20 y 40 °C e implementación de la espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico [Tesis doctoral, Universidad Autónoma de San Luis Potosí]. Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. <https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/7294>
- Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10(6), 2341–2353. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.02.015>
- Berezina, N. P., & Kubaisi, A. A. R. (2006). Peculiarities of electrotransport characteristics of composite membranes PANi/MF-4SK in sulfuric acid solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 42(1), 81–86. <https://doi.org/10.1134/S1023193506010137>.

- Berezina, N. P., Kononenko, N. A., Dyomina, O. A., & Gnusin, N. P. (2008). Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs. structure. *Advances in Colloid and Interface Science*, 139(1–2), 3–28. [https://doi: 10.1016/j.cis.2008.01.002](https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002). Epub 2008 Jan 26. PMID: 18394577.
- Berezina, N. P., Kononenko, N. A., Dyomina, O. A., Loza, N. V., & Timofeev, S. V. (2009). Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology. *Electrochimica Acta*, 54(8), 2342–2349. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n05ABEH000797>
- Berezina, N. P., Kononenko, N. A., Loza, N. V., & Sycheva, A. A. R. (2007). Electrochemical behavior of MF-4SK/polyaniline composites as investigated by membrane voltammetry. *Russian Journal of Electrochemistry*, 43(12), 1340–1348. <https://doi.org/10.1134/S102319350712009X>.
- Berezina, N. P., Kubaisi, A. A. R., Alpatova, N. M., Andreev, V. N., & Griga, E. I. (2004). Composite polyaniline/MF-4SK membranes: A chemical template synthesis and the sorption and conduction properties. *Russian Journal of Electrochemistry*, 40(3), 286–291. <https://doi.org/10.1023/b:ruel.0000019666.97442.03>.
- Berezina, N. P., Kubaisy, A. A., Timofeev, S. V., & Karpenko, L. V. (2007). Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, 378–389. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85189-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85189-4).
- Berezina, N. P., Shkirskaia, S. A., Sycheva, A. A. R., & Krishtopa, M. V. (2008). The electric transport of proton-bound water in MF-4SK/PAni nanocomposite

- membranes. *Colloid Journal*, 70(4), 397–404.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X08040017>.
- Brédas, J. L., & Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10), 309–315.
<https://doi.org/10.1021/ar00118a005>
- Brédas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K., & Street, G. B. (1984). Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. *Physical Review B*, 30(2), 1023–1025.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1023>
- Compañ, V., Riande, E., Fernandez-Carretero, F. J., Berezina, N. P., & Sytcheva, A. A. R. (2008). Influence of polyaniline intercalations on the conductivity and permselectivity of perfluorinated cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 318(1–2), 255–263.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.056>
- Cornell, A. (2010). A first course in electrode processes (2nd ed.) (Review of the book A first course in electrode processes (2nd ed.), by D. Pletcher). *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1441–1442. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0071-4>
- Díaz, E. P. (2017). Estudio del balance hidrofóbico/hidrofílico en membranas comerciales modificadas con polianilina de diferente carácter redox [Desarrollo de proyecto, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].
- Epstein, A. J., Rommelmann, H., Bigelow, R. W., Gibson, H. W., Hoffman, D. M., & Tanner, D. B. (1983). Role of solitons in the optical properties of polyacetylene. *Physical Review Letters*, 51(23), 2020–2023.

- Fan, H., Huang, Y., & Yip, N. Y. (2023). Advancing ion-exchange membranes to ion-selective membranes: Principles, status, and opportunities. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 17(2), 25. <https://doi.org/10.1007/s11783-023-1625-0>
- Farrokhzad, H., Darvishmanesh, S., Genduso, G., Van Gerven, T., & Van der Bruggen, B. (2015). Development of bivalent cation selective ion exchange membranes by varying molecular weight of polyaniline. *Electrochimica Acta*, 158, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.062>
- Farrokhzad, H., Moghbeli, M. R., Van Gerven, T., & Van der Bruggen, B. (2015). Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline. *Reactive and Functional Polymers*, 86, 161–167.
- Ghasemi-Mobarakeh, L., Prabhakaran, M. P., Morshed, M., Nasr-Esfahani, M. H., Baharvand, H., Kiani, S., Al-Deyab, S. S., & Ramakrishna, S. (2011). Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 5(4), e17–e35. <https://doi.org/10.1002/term.383>
- Gholamian, M., & Contractor, A. Q. (1988). Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 252(2), 291–301. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80217-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80217-1)
- Gospodinova, N., & Terlemezyan, L. (1998). Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 23(8), 1443–1484. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00008-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00008-2)

- Guimard, N. K. E., Sessler, J. L., & Schmidt, C. E. (2009). Toward a biocompatible and biodegradable copolymer incorporating electroactive oligothiophene units. *Macromolecules*, 42(2), 502–511. <https://doi.org/10.1021/ma8019859>
- Guisseppi-Elie, A. (2010). Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications. *Biomaterials*, 31(10), 2701–2716. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.12.052>
- Huang, L., Gainkam, L. O. T., Caveliers, V., Vanhove, C., Keyaerts, M., De Baetselier, P., Bossuyt, A., Revets, H., & Lahoutte, T. (2008). SPECT imaging with 99mTc-labeled EGFR-specific nanobody for in vivo monitoring of EGFR expression. *Molecular Imaging and Biology*, 10(3), 167–175. <https://doi.org/10.1007/s11307-008-0133-8>.
- Huang, W. S., Humphrey, B. D., & MacDiarmid, A. G. (1986). Polyaniline, a novel conducting polymer: Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8), 2385–2400. <https://doi.org/10.1039/F19868202385>
- Jaramillo-Tabares, B. E., Isaza, F. J., & Torresi, S. I. C. de. (2012). Stabilization of polyaniline by the incorporation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3), 529–533. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.065>.
- Jiménez Chávez, N. B. (2016). Estudio de las propiedades de separación de membranas modificadas superficialmente con polianilina de diferente carácter redox y composición química [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].

- Kim, D. H., Richardson-Burns, S. M., Hendricks, J. L., Sequera, C., & Martin, D. C. (2007). Effect of immobilized nerve growth factor on conductive polymers: Electrical properties and cellular response. *Advanced Functional Materials*, 17(1), 79–86. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500594>
- Kolechko, M. V., Filippov, A. N., Shkirskaia, S. A., Timofeev, S. V., & Berezina, N. P. (2013). Synthesis and diffusion permeability of MF-4SK/polyaniline composite membranes with controlled thickness of the modified layer. *Colloid Journal*, 75(3), 289–296. <https://doi.org/10.1134/S106393301303006X>
- Kwon, O., & McKee, M. L. (2000). Calculations of band gaps in polyaniline from theoretical studies of oligomers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(8), 1686–1694. <https://doi.org/10.1021/jp9910946>
- Lu, D., Yao, Z., Jiao, L., Waheed, M., Sun, Z., & Zhang, L. (2022). Separation mechanism, selectivity enhancement strategies and advanced materials for mono-/multivalent ion-selective nanofiltration membrane. *Advanced Membranes*, 2, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.advmem.2022.100032>
- Machorro Garza, J. P. (2011). Modificación electroquímica de membranas aniónicas con películas superficiales de polianilina de diferente espesor y determinación de parámetros relacionados con sus propiedades de transporte [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].
- Mathebe, N. G. R., Morrin, A., & Iwuoha, E. I. (2004). Electrochemistry and scanning electron microscopy of polyaniline/peroxidase-based biosensor. *Talanta*, 64(5), 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.05.029>
- McCall, R. P., Ginder, J. M., Leng, J. M., Ye, H. J., Manohar, S. K., Masters, J. G., Asturias, G. E., MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1990). Spectroscopy and

- defect states in polyaniline. *Physical Review B*, 41(8), 5202–5213.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5202>
- Melnikov, S., & Shkirskaia, S. (2019). Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 590, Article 117272. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117272>.
- Molapo, K. M., Ndangili, P. M., Ajayi, R. F., Mbambisa, G., Mailu, S. M., Njomo, N., Masikini, M., Baker, P., & Iwuoha, E. I. (2012). Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 11859–11875.
- Pelayo, M. F. (2015). Estudio del carácter redox de la PANi depositada sobre membranas selectivas [Desarrollo de proyecto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí].
- Ravichandran, R., Sundarrajan, S., Venugopal, J. R., Mukherjee, S., & Ramakrishna, S. (2010). Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. *Journal of the Royal Society Interface*, 7(5), S559–S579. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0120.focus>
- Rojas, A. M., Maldonado, Y. O., & Rodríguez, L. M. T. (2007). An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline. *Journal of Membrane Science*, 300(1–2), 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.013>.
- Sapurina, I., & Stejskal, J. (2008). The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*, 57(12), 1295–1325. <https://doi.org/10.1002/pi.2476>.

- Silva, C. H. B., Ferreira, A. M. D. C., Constantino, V. R. L., & Temperini, M. L. A. (2014). Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: High polaron formation and improved thermal properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(21), 8205–8214. <https://doi.org/10.1039/c4ta00737a>
- Sivaraman, P., Chavan, J. G., Thakur, A. P., Hande, V. R., & Samui, A. B. (2007). Electrochemical modification of cation exchange membrane with polyaniline for improvement in permselectivity. *Electrochimica Acta*, 52(16), 5046–5052. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.047>
- Strathmann, H. (1981). Membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*, 9(1–2), 121–189. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85121-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85121-2)
- Syed, A. A., & Dinesan, M. K. (1991). Review: Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, 38(8), 815–837. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80261-W](https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80261-W)
- Wong, J. Y., Langer, R., & Ingber, D. E. (1994). Electrically conducting polymers can noninvasively control the shape and growth of mammalian cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 91(8), 3201–3204. <https://doi.org/10.1073/pnas.91.8.3201>

Glosario de símbolos

Término / Símbolo	Descripción
MII	Membranas de intercambio iónico.
MIC	Membranas de intercambio catiónico (contienen grupos fijos cargados negativamente).
MIA	Membranas de intercambio aniónico (contienen grupos fijos cargados positivamente).
PCE	Polímeros conductores electrónicos.
PAni	Polianilina (polímero conductor de gran interés científico dentro de esta familia).
PPy	Polipirrol.
PTh	Politiofeno.
BV	Banda de valencia (los niveles electrónicos ocupados más altos en la teoría de bandas).
BC	Banda de conducción (los niveles electrónicos no ocupados más bajos).
EB	Emeraldina base (estado intermedio de oxidación de la polianilina).
ES	Emeraldina sal (forma protonada y conductora de la emeraldina base).
ADPA	Aminodifenilamina (dímero dicatiónico resultante de la reacción cabeza-cola por acoplamiento de radicales).
PADPA	p-aminodifenilamina (intermediario neutro producido tras la re-aromatización del dímero ADPA).

Article

Characterization of a Commercial Anion-Exchange Membrane Modified with Electrosynthesized Polyaniline Deposits at Different Temperatures

Luis Manuel Álvarez Cerdá, Antonio Montes-Rojas * and Luz María Torres Rodríguez

Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí CP 78218, México; luis.alvarez@uaslp.mx (L.M.A.C.); luzmaria@uaslp.mx (L.M.T.R.)

* Correspondence: antonio.montes@uaslp.mx

Abstract

Phenomena associated with an ion-exchange membrane (IEM) in contact with an ionic solution, such as its selectivity and ionic transport, commonly occur when an ion approaches the membrane surface. Because of this, if a change occurs in the IEM/Solution interfacial region, then it is expected that these processes will be affected. For example, if the IEM surface is modified with an electronic conducting polymer (ECP), then its selectivity and the phenomena associated with ionic transport will change. These changes can be quantified by parameters such as the permselectivity, the contact angle, and others, and are associated with the hydrophilic/hydrophobic balance of its surface. This work reports the characterization of commercial anion-exchange membrane samples modified voltammetrically with polyaniline (PAni) obtained at different temperatures (10, 15, and 20 °C). Among the main results obtained, it was found that with an increase in synthesis temperature of the PAni, the membrane's permselectivity will increase from 0.757 to 0.782 to 0.806. While contrary behavior is observed in the case of the contact angle, since an increase in the synthesis temperature will cause a greater hydrophilic character when going from 67° to 53° to 50°. According to this work, these trends in the properties of the modified membranes are related to the morphological characteristics of PAni deposits conferred by the variation in the synthesis temperature.

Keywords: anion-exchange membrane; polyaniline; cyclic voltammetry; chronopotentiometry; current-potential curve; contact angle



Academic Editor: Lu Chen

Received: 15 December 2023

Revised: 17 January 2024

Accepted: 19 January 2024

Published: 30 January 2024

Copyright: © 2024 by the authors.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article

distributed under the terms and

conditions of the Creative Commons

Attribution (CC BY) license.

1. Introduction

Ion-exchange membranes (IEMs) are thin synthetic materials of polymeric nature that have found application in various technical domains, such as obtaining drinking water (electrodialysis) [1], energy (concentration gradients, lithium cells) [2], hydrogen (water electrolysis) [3], concentrated compounds of interest [4,5], and the reuse of effluents generated in industry [6]. This versatility of IEMs is possible because they possess within them, among other components, ionizable chemical species covalently fixed to a polymeric matrix, which when brought into contact with an ionic solution, act as a barrier that obstructs the passage of ions of the same charge sign, while ions of the opposite charge sign pass through without facing any opposition. Thus, according to this, in some of the various technical domains in which they are used, one of the properties required of IEMs is to allow the passage of only certain species with well-defined characteristics of charge and size (a