

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Comparación de las propiedades de transporte de membranas de intercambio aniónico modificadas electroquímicamente con Polianilina a 20 y 40 °C e Implementación de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

M.C.Q. Jesús Gerardo Avila Rodríguez

Director de tesis: Dr. Antonio Montes Rojas

Co-asesora: Dra. Luz María Torres Rodríguez

San Luis Potosí, S. L. P., febrero del 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 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico by Jesús Gerardo Avila Rodriguez y Antonio Montes Rojas is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

El Programa de **Doctorado en Ciencias Químicas** de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al **Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC)** del **CONACyT** con registro **000520** en el **Nivel Consolidado**. Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 328452.

Resumen

En nuestro país, el agua es un recurso que está desigualmente distribuido, ya que si bien en el norte escasea, en el sur abunda sobremanera. No obstante, en todo el país se comparte un problema común: mal uso del agua. Esta situación nos obliga a implementar todas las herramientas que impacten en la solución de esta problemática. Unos materiales que prometen contribuir en buena medida a este esfuerzo son las membranas de intercambio iónico, y así lo han entendido diferentes grupos de investigación. En nuestro caso, hemos propuesto mejorar las propiedades de estos materiales con depósitos de Polianilina (PAni), obtenidos electroquímicamente, para el tratamiento de aguas contaminadas con especies iónicas provenientes de la industria. Así, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos al variar la temperatura de síntesis de este polímero, sobre una membrana comercial de intercambio aniónico, y su efecto en sus propiedades de transporte.

Palabras clave: Polianilina, membranas de intercambio iónico, voltamperometría cíclica, propiedades de transporte.

Abstract

In our country, water is a resource that is unevenly distributed, since although in the north it is scarce in the south it is extremely abundant. However, they share a common problem: misuse of water. This situation forces us to implement all the tools that impact on solving this problem. Some materials that promise to contribute greatly to this effort are ion exchange membranes, and this has been understood by different research groups. In our case, we have proposed to improve the properties of these materials with polyaniline deposits (PAni), obtained electrochemically, for the treatment of water contaminated with ionic species from industry. Thus, this work presents the results obtained by varying the synthesis temperature of this polymer, on a commercial anion exchange membrane, and its effect on its transport properties.

Key words: Polyaniline, ion exchange membranes, cyclic voltammetry, transport proprieties.

Índice

	Página
Introducción general	1
Referencias bibliográficas	5
Parte I	
Capítulo 1. Membranas de intercambio iónico y su modificación con polianilina	6
1.1 Introducción	6
1.2 Componentes de una membrana de intercambio iónico	7
1.3 Pilares de la selectividad: Potencial de Donnan y la exclusión del coión	10
1.4 Magnitud del potencial de Donnan	11
1.4.1 Caso de un electrolito univalente del tipo KCl o NaCl	12
1.5 Potencial de membrana	14
1.6 Exclusión de Donnan	16
1.7 Estado el arte de la modificación de membranas de intercambio iónico con polímeros conductores electrónicos	19
1.7.1 Resultados obtenidos en el Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP	20
1.7.2 Resultados obtenidos por otros grupos de investigación ajenos al Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP	27
1.8 Conclusiones	31
Referencias Bibliográficas	32
Capítulo 2. Polímeros conductores electrónicos: Polianilina	35
2.1 Introducción	35
2.2 Electrones π en los PCE: Hibridación de los átomos de carbón	39
2.2.1 Breve repaso de conceptos fundamentales	39
2.2.2 Solitones, polarones y dipolarones	41

2.3 Conducción eléctrica de los polímeros conductores electrónicos	45
2.3.1 Teoría de bandas	47
2.3.2 Efecto del desorden en la conducción de los polímeros conductores electrónicos	49
2.4 Polianilina: un polímero conductor con propiedades particulares	52
2.4.1 Dopado de la polianilina (PAni)	55
2.4.2 Dopado electroquímico de la polianilina	56
2.4.3 Dopado ácido-base	59
2.4.4 Mecanismo de conducción de la polianilina	60
2.4.5 Influencia de la temperatura en las propiedades de la polianilina	62
2.5 Conclusiones	63
Referencias Bibliográficas	64
Capítulo 3: Justificación, Hipótesis y Objetivos	68
3.1 Parte I	68
3.1.1 Justificación	68
3.1.2 Hipótesis	69
3.1.3 Objetivo general	69
3.1.4 Objetivos particulares	69
3.2 Parte II	72
3.2.1 Justificación	70
3.2.2 Hipótesis	71
3.2.3 Objetivo general	72
3.2.4 Objetivos particulares	72
Capítulo 4: Experimental	73
4.1 Obtención de las membranas modificadas con depósitos de PAni	73
4.1.1 Membrana comercial de estudio	73
4.1.2 Electroodos	74
4.1.3 Solución de trabajo	74

4.1.4 Pretratamiento de la membrana de trabajo	75
4.1.5 Equipo y montaje experimental	75
4.1.6 Condiciones operatorias de la modificación de las membranas	75
4.2 Caracterización de las membranas modificadas	76
4.2.1 Determinación de las respuestas voltamperométricas de las membranas modificadas	76
4.2.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo, por difracción de rayos X y por microscopia d barrido de electrones (MEB)	77
4.2.3 Determinación del número de transporte del ión Cl ⁻ empleando las membranas modificadas	77
4.2.4 Determinación de la Capacidad de intercambio iónico y porcentaje de Humedad de las membranas modificadas	78
4.2.5 Obtención de las curvas cronopotenciométricas y de las curvas I-E	79
4.2.5.1 Arreglo de las membranas de estudio	79
4.2.5.2 Soluciones, materiales y equipo	80
Referencias bibliográficas	81
Capítulo 5: Resultados y discusión	82
5.1 Modificación de las membranas en función de la temperatura	82
5.1.1 Propiedades electroquímicas de las membranas modificadas	82
5.1.2 Efecto de la velocidad de barrido sobre las respuestas voltamperométricas	86
5.2 Características de las membranas modificadas en ausencia de una corriente eléctrica que las atraviese	88
5.2.1 Número de transporte del contraión	88
5.2.2 Capacidad de intercambio iónico	90
5.3 Características de las membranas modificadas en presencia de una corriente eléctrica que las atraviese	97
5.3.1 Análisis de las curvas de polarización y cronopotenciométricas	97
5.4 Conclusiones	108

Referencias bibliográficas	110
----------------------------	-----

Parte II

Capítulo 6: Implementación de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico

intercambio iónico	113
6.1 Antecedentes	113
6.2 Experimental	117
6.2.1 Arreglos de la membrana de interés	117
6.2.1.1 Arreglo no compacto (del tipo a una celda de conductividad)	117
6.2.1.2 Arreglo compacto	118
6.2.2 Membrana comercial de estudio	119
6.2.3 Soluciones, materiales y condiciones experimentales	119
6.2.3.1 Soluciones	119
6.2.3.2 Electroodos	120
6.2.3.3 Condiciones experimentales	120
6.2.4 Obtención de la resistencia por unidad de área de la membrana r_m	120
6.2.4.1 Circuito eléctrico equivalente	120
6.2.4.2 Formula de la resistencia de la membrana por unidad de área de la membrana	123
6.3. Resultados y discusión	124
6.3.1 Obtención de la resistencia utilizando el arreglo no compacto	124
6.3.1.1 Con una sola membrana	124
6.3.1.1.1 Diagramas de Nyquits y de Bode del sistema	124
6.3.1.2 Obtención de la resistencia con dos membranas juntas	127
6.3.2 Obtención de la resistencia de la membrana utilizando el arreglo compacto	128
6.4 Conclusiones	131
6.5 Recomendaciones	131
6.6 Nomenclatura	131

Referencias bibliográficas	133
Conclusiones generales	136
Anexos	138
Anexo 1	139
A.1 Armado y conexión de la celda con el potencióstato	139
A.1.1 Armado de la celda	139
A.1.2. Conexión de la celda con el potencióstato	140
A.2. Manejo del software NOVA®	141
A.2.1. Programación para realizar la prueba	142
Referencias bibliográficas	145

Introducción general

En la actualidad nuestro país enfrenta dos retos relacionados con la calidad de vida de sus habitantes. Por un lado, la disponibilidad del agua es cada vez más precaria debido a los problemas inherentes causados por el aumento poblacional y a la presencia de especies extrañas, o en mayor proporción, al agotamiento de las reservas superficiales o subterráneas ocasionadas por la sobreexplotación, Figura 1.

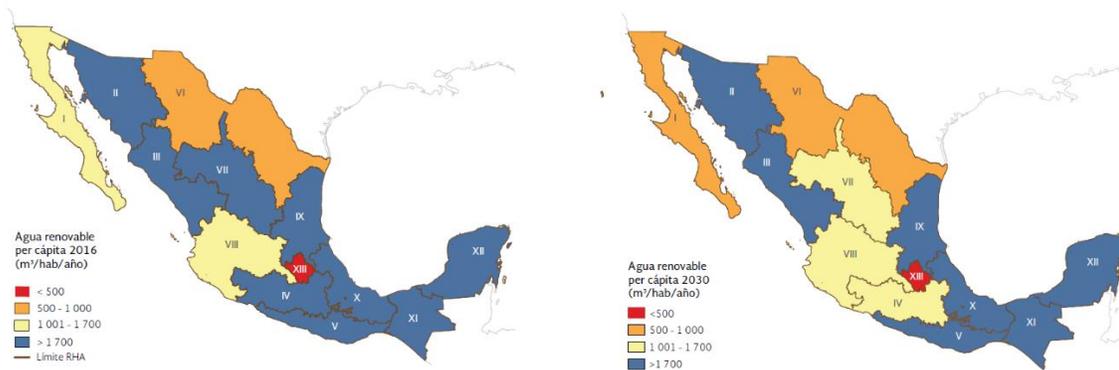


Figura 1. Proyección del Agua renovable (cantidad máxima de agua que es factible explotar anualmente) per cápita [1].

Por otra parte, nuestro país está sufriendo una disminución progresiva, cada vez más importante, en cuanto a sus reservas de combustibles fósiles, Figura 1. Esto debe llevar a mirar hacia otras fuentes de energía más amigables con el entorno y que sean renovables.

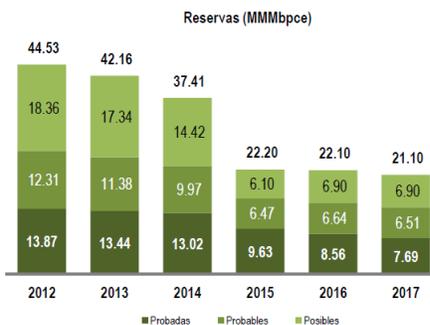


Figura 1. Evolución de las reservas (MMMbpce: millones de barriles de petróleo crudo equivalente) de petrolíferos en México 2012-2017 [2].

En ambos campos de oportunidad las metodologías electroquímicas asistidas con membranas de intercambio iónico (MEAMII) están llamadas a jugar un papel determinante en el planteamiento de

soluciones. Por ejemplo, en lo que respecta al primer campo de oportunidad, se ha tornado la vista a incrementar la eficiencia en los procesos de tratamiento de efluentes industriales, que lleven a este sector a disminuir el volumen de agua consumidos proveniente de ríos, lagos, pozos, etcétera y a establecer la cultura del reúso de la misma. En cuanto al segundo campo de oportunidad, diferentes países están privilegiando la implementación de metodologías de generación de energía que no se basen en combustibles fósiles sino en algún otro recurso natural como el viento, la energía solar, el movimiento de las mareas o en la energía liberada cuando se mezclan dos soluciones de diferente salinidad, etc.

En este sentido, las MEAMII ofrecen vías para optimizar las metodologías de tratamiento de efluentes industriales para recuperar el agua, como pueden ser la electrodiálisis (ED) y sus diferentes variantes o en la generación de energía mediante la metodología de gradientes de salinidad o las celdas microbianas, por mencionar algunos ejemplos.

De manera sucinta, las MEAMII presentan diferentes cualidades que le dan sustento a su viabilidad para contribuir a la solución de los problemas mencionados, como son la de utilizar a una membrana de intercambio iónico o selectiva, el uso de cantidades mínimas de reactivos, su facilidad para integrarla a un tren de tratamiento en un proceso industrial, o el uso de fuentes energéticas de origen diferente al fósil, etc; sin embargo, presentan también algunos inconvenientes que limitan su eficiencia y por ende su aplicación en otros dominios de la técnica. Entre estos inconvenientes se encuentran dos que han merecido nuestra atención, los cuales se encuentran relacionados con uno de los actores principales de estas metodologías: la membrana de intercambio. Por un lado, las membranas disponibles en el mercado no siempre poseen las propiedades selectivas requeridas para tratar un efluente industrial dada la complejidad de su composición, y por otro, no presentan la resistencia al ensuciamiento demandada en la implementación de éstas en dichos tratamientos.

Dado que ambos fenómenos se ven involucrados procesos interfaciales, entre la membrana y la solución con la que están en contacto, en el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas-UASLP hemos propuesto estudiar la modificación electroquímica de la superficie de una de las caras de diferentes membranas comerciales con depósitos de polímeros conductores electrónicos (PCE): principalmente con la polianilina (PAni) y en menor grado el polipirrol (PPy), empleando para tal propósito un electrodo de pasta de carbón como soporte de la membrana en cuestión para su modificación electroquímicamente. Estos materiales son los candidatos idóneos para este propósito debido en gran parte a sus excepcionales propiedades químicas y fisicoquímicas, dependientes de su estado redox.

Además, en el caso específico de la PANi, es el único PCE que posee tres formas químicas interconvertibles entre ellas que puede compensar la carga formada en su seno, durante el proceso de dopado, tanto por vía química como por vía electroquímica, lo que lo convierte en un material de propiedades excepcionales.

Un aspecto importante de esta estrategia de modificación electroquímica de las membranas es que se pueden controlar rigurosamente, mediante el control de parámetros como el tipo de variable de control (potencial o corriente), la temperatura de síntesis o la composición de la solución de síntesis, diversas características de los depósitos, como lo es su forma química, su morfología y su cristalinidad, y así modular las propiedades de las membranas. Adicionalmente, modificar membranas comerciales permite mantener algunas de las propiedades que posee, y que pueden impactar favorablemente en alguna aplicación, mientras que otras son modificadas para su aplicación específica. Es así que en el dominio de la modificación de las membranas para influir sobre sus propiedades selectivas hemos podido publicar diferentes trabajos que nos han permitido conocer mejor el efecto de los depósitos de PANi y/o PPy sobre las propiedades selectivas de membranas de intercambio aniónico y catiónico modificadas electroquímicamente. No obstante, aún faltan estudios que ayuden a entender con claridad el papel que desempeñan estos depósitos en las propiedades de transporte de las membranas selectivas. Entre estos estudios que se encuentran en el tintero está el efecto que pudiera presentar la temperatura de síntesis de los polímeros conductores sobre las propiedades de transporte de las membranas modificadas. Debido a lo cual, en este trabajo presentamos los resultados obtenidos de estudiar esta variable en su influencia sobre las propiedades de transporte de membrana de intercambio aniónico modificadas por voltamperometría cíclica.

Por otra parte, existe una serie de parámetros que permite predecir la eficiencia en alguno de los procesos MEAMII, mencionados anteriormente, los cuales son propios de la membrana empleada, como por ejemplo la capacidad de intercambio iónico (CII), el número de transporte del contraión o la resistencia iónica (r_m). Esta última ocupa un lugar importante, ya que no solo influye en los costos de operación [3, 4] del proceso en que es empleada, sino que además, como lo han señalado en diferentes trabajos [5, 6], puede afectar de manera importante las propiedades de transporte iónico que se producen en su seno. Tal es su importancia que para favorecer la minimización de los costos, estos materiales se encuentran en el mercado en forma de láminas muy delgadas, de diferentes dimensiones, cuyo espesor ronda los 200 μm .

En el caso de r_m , en la literatura se pueden encontrar diversas metodologías para determinarla, entre las cuales sobresale el uso de una corriente directa o de una corriente alterna [7, 8]. Un ejemplo de esta última es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) [9]. El interés de la EIE es que no es una metodología destructiva ni altera a la membrana durante la medición de r_m . Debido a esto, en la literatura se emplea con relativa amplitud para obtener r_m ; sin embargo, para obtener resultados confiables se deben de tomar en cuenta diferentes detalles experimentales.

En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de propuestas metodológicas para obtener el valor de este parámetro utilizando la EIE, por ejemplo, una de las configuraciones sugeridas es la de medir longitudinalmente la resistencia o transversalmente [10, 11].

En la configuración transversal se encuentran diferentes arreglos: por ejemplo, en un arreglo compacto se utiliza un par de placas metálicas en contacto directo con la membrana con ayuda de membranas auxiliares del mismo tipo, pero suaves para facilitar el contacto con los electrodos. La solución en este esquema tiene contacto con la membrana a través de los bordes de la misma. Otro arreglo, no compacto, consiste en utilizar a las dos placas metálicas y colocar a la membrana entre ellas, de modo a que fluya una solución de la misma naturaleza química por ambas caras de la membrana, muy parecido a como pasa en una celda de conductividad.

En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos que indican que la resistencia de la membrana, en el arreglo compacto, es función de la presión ejercida para mantener a las membranas y a los electrodos unidos [12]. En tanto que, en el arreglo no compacto, parecido a una celda de conductividad, las evidencias experimentales muestran muy pocos parámetros que influyen sobre la determinación, excepto los parámetros que afectan a todas las mediciones de este parámetro: la concentración de la solución, la distancia entre los electrodos y su naturaleza, la temperatura y la naturaleza de la perturbación. La diferencia en ambas configuraciones radica en que en la primera el volumen de la solución empleada es muy pequeño respecto al volumen de la solución involucrado en la segunda.

No obstante las diferencias, ambas configuraciones se pueden llevar a cabo empleando una celda de trabajo que facilite el acceso a la resistencia iónica.

En este trabajo se presentan dos dispositivos de fácil construcción para la determinación de r_m por EIE, utilizando una membrana de intercambio aniónico comercial en un arreglo compacto y otro no compacto.

Referencias bibliográficas

1. CONAGUA 2017 y 2018.
2. <https://www.pemex.com/ri/herramientas/Paginas/cifras.aspx>. Consultada el 6 de enero de 2020.
3. K. M. Chehayeba, D. M. Farhatb, K. G. Nayara, J. H. Lienhard Va. Optimal design and operation of electro dialysis for brackish-water desalination and for high-salinity brine concentration. *Desalination* 420 (2017) 167–182.
4. B. Kang, H. J. Kim, D. K. Kim. Membrane electrode assembly for energy harvesting from salinity gradient by reverse electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, 550 (2018) 286–295.
5. E. Güler, R. Elizen, D. A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer. Performance-determining membrane properties in reverse electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, 446 (2013) 266–276.
6. A. Hassanvand, K. Wei, S. Talebi, G. Q. Chen, S. E. Kentish. The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation. *Membranes* 7 (2017) 1–23.
7. H. Strathmann. Ion-exchange Membrane Separation Processes, *Membrane Science and Technology*. Editorial Elsevier, 2004.
8. W. Zhang, P. Wang, J. Maa, Z. Wang, H. Liua. Investigations on electrochemical properties of membrane systems in ion-exchange membrane transport processes by electrochemical impedance spectroscopy and direct current measurements. *Electrochim. Acta*, 216 (2016) 110–119.
9. A. H. Galama, D. A. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, H. H. M. Rijnaarts, J. W. Post, K. Nijmeijer. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane. *J. Membr. Sci.*, 467 (2014) 279–291.
10. Y. Sedkaoui, A. Szymczyk, H. Lounici, O. Arous. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 507 (2016) 34–42.
11. K. R. Cooper. Characterizing Through-Plane and In-plane Ionic Conductivity of Polymer Electrolyte Membranes. *ECS Transaction* 41 (2011) 1371-1380.
12. S.-H. Yun, S.-H. Shin, J.-Y. Lee, S.-J. Seo, S.-H. Oh, Y.-W. Choi, S.-H. Moon. Effect of pressure on through-plane proton conductivity of polymer electrolyte membranes. *J. Membr. Sci.*, 417 (2012) 210–216.

Parte I

Capítulo 1

Membranas de intercambio iónico y su modificación con polianilina

El contenido de este capítulo se divide en dos partes principales: en la primera se exponen los conceptos fundamentales de las membranas de intercambio iónico que permiten entender su selectividad. En su segunda parte se presentan los resultados más representativos de la modificación de estos materiales con la polianilina.

1.1 Introducción

Una membrana es una fase de características particulares que separa a otras dos fases que son de igual o diferente naturaleza, Figura 1.1.

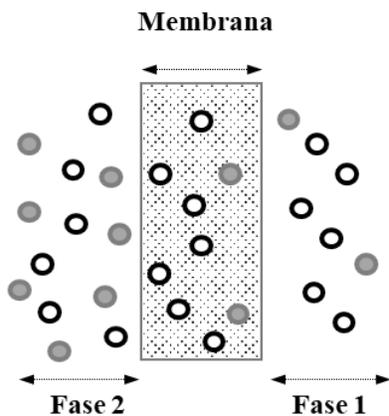


Figura 1.1 Esquema de una membrana.

Según la composición química de la membrana puede dar lugar a diversos fenómenos que sirven de fundamento a los diferentes procesos fisicoquímicos asistidos con estos materiales. Por ejemplo, si la membrana está constituida de una red polimérica en la que se localizan grupos ionizables enlazados covalentemente, entonces se tiene a una membrana selectiva o de intercambio iónico (MII). Estos materiales se utilizan en diferentes dominios entre los cuales sobresale la electrodiálisis para recuperar

el agua presente en una disolución, en la producción de cloro o sosa, o últimamente en la generación de energía eléctrica a través de las celdas de combustible o mediante los gradientes de salinidad [1, 2].

1.2 Componentes de una membrana de intercambio iónico

En todos los casos de aplicación de estos materiales, un rasgo común es la aptitud de la membrana a permitir preferencialmente el paso a través de ella de solo algún componente iónico de las fases que separa. A esta característica de la membrana se le denomina selectividad [3].

El proceso que da origen a la selectividad de una membrana de intercambio iónico es complejo y se encuentra constituido de diferentes fenómenos. Por ejemplo, la carga eléctrica de los grupos fijos, o grupos enlazados covalentemente a la estructura polimérica, define a las membranas selectivas a los cationes o a los aniones. Esta propiedad se encuentra relacionada directamente con el fenómeno denominado **exclusión de Donnan** y, dada su importancia, es el principal efecto que le confiere selectividad a una membrana de intercambio iónico.

Para entender con claridad este proceso es necesario mencionar que existen otros componentes en el seno de la membrana de intercambio. En la representación esquemática de la Figura 1.2 se pueden apreciar estos componentes [4].

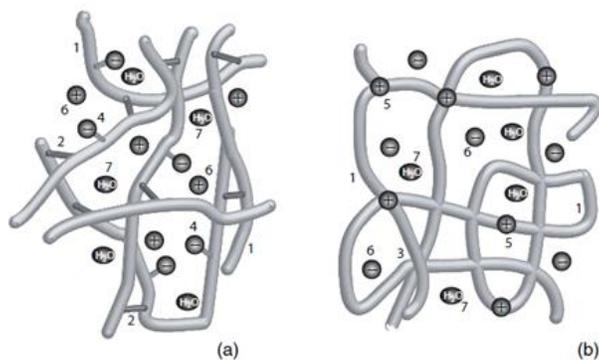


Figura 1.2 Representación esquemática de los componentes de una membrana (a) selectiva a los cationes y (b) a los aniones: 1 - cadena polimérica, 2 - enlace cruzado, 3 - nudo físico, 4 - grupo de intercambio catiónico cargado negativamente unido a la cadena, 5 - grupo de intercambio aniónico cargado positivamente incorporado en cadenas, 6 – contraión y 7 – agua [4].

Como ya se mencionó, una membrana selectiva está constituida de una **red polimérica** que además de conferirle resistencia mecánica le permite flexibilidad. Relacionado a este constituyente se define el concepto de grado de entrecruce, el cual se puede entender como el número de entrecruces o uniones

entre hilos de polímero presentes en la membrana (ver por ejemplo Figura 1.2a [4]). Así un grado de entrecruce alto implica un número de uniones entre hilos elevado, mientras que un grado de entrecruce bajo corresponde a un número de entrecruces bajo. Es lógico pensar que si una membrana posee un alto grado de entrecruce entonces el tamaño de poro de los microcanales formados será bajo y viceversa.

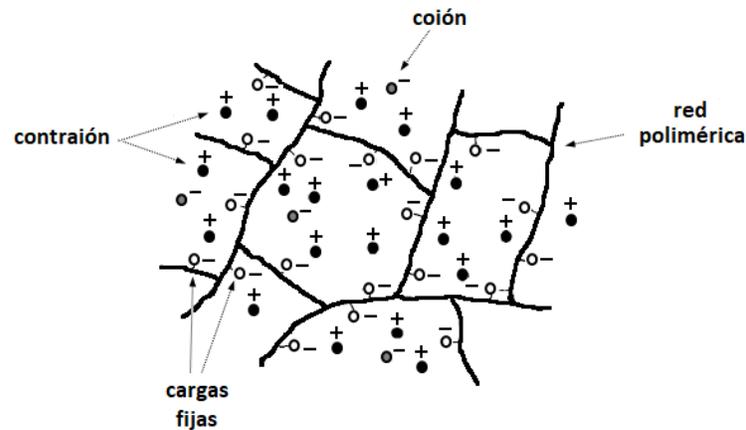


Figura 1.3 Representación esquemática de la estructura de una membrana de intercambio catiónico (MIC).

También se mencionó que unidos a los hilos poliméricos se localizan grupos que al entrar en contacto con una solución, por ejemplo acuosa, genera iones denominados **cargas fijas**, Figura 1.3. De acuerdo a la carga de estas especies se pueden encontrar membranas con exclusivamente grupos cargados positivamente o negativamente, o ambos. En todos los casos de este tipo de membranas, si los grupos fijos presentan un carácter ácido, o básico, la membrana actuará o se comportará como una macromolécula. Por ejemplo, los grupos fijos $-N^+(CH_3)_3$ y $-SO_3^-$ poseen un pKa alrededor de 1, mientras que para el grupo $-COOH$ el pKa está entre 3.5 y 8 [5]. Asociado a esta característica de la membrana se define el concepto de Capacidad de intercambio iónico (CII), el cual da cuenta de la concentración de grupos fijos en la membrana debido a lo cual, si una membrana posee un alto valor de CII entonces la concentración de cargas fijas es alta. En el caso en que esta propiedad sea baja equivale a una concentración baja de cargas fijas en la membrana. De acuerdo a la experiencia un aumento de CII incrementa la selectividad de la membrana; sin embargo, esto va en detrimento de la estabilidad de la misma, dado el incremento de las interacciones electrostáticas repulsivas, entre las cargas fijas, así como en la cantidad de agua para solvatarlas.

Un componente de importancia crucial es la especie iónica móvil que contrarresta a la carga de los grupos fijos. A ésta se le conoce como **contraion** (Figura 1.3) y es la única que puede atravesar a la membrana sin prácticamente oposición alguna. Esta característica, y dado que la identidad química de esta especie puede cambiar, permite utilizarla para caracterizar la selectividad de la membrana y ha sido es el centro de diversos estudios en las diferentes aplicaciones de estos materiales, por ejemplo, en la separación selectiva de nitratos presentes en aguas de consumo humano. Al igual que los otros componentes en la membrana, el contraión se encuentra relacionado al concepto de número de transporte, el cual traduce el poder selectivo de la membrana. De tal forma que un valor alto (cercano a la unidad) la membrana es muy selectiva, mientras que un valor próximo a cero entonces la membrana es pobremente selectiva a esta especie.

Una especie no menos importante en la membrana es la especie iónica móvil cargada con igual signo que la carga de los grupos fijos (Figura 1.3). Esta especie es conocida como **coion** y se encuentra prácticamente excluida de la membrana, de tal modo que su presencia en ella traduce una pérdida de selectividad. Al igual que en el caso del contraión asociada a esta especie se puede definir la selectividad de la membrana mediante la determinación del número de transporte del coion. Así un valor alejado de cero (generalmente entre 0 y 0.5) conlleva a una pérdida de selectividad de la membrana hacia el contraión.

Finalmente, un componente adicional para conferirle estabilidad mecánica es el uso de un tejido de refuerzo, el cual consiste de fibras de celulosa o PVC embebidas en la membrana como un esqueleto. En la Figura 1.4 se muestra una fotografía de una membrana comercial de intercambio aniónico, en el la que se puede apreciar claramente las fibras entrecruzadas del tejido de soporte formando valles y mesetas en la superficie.

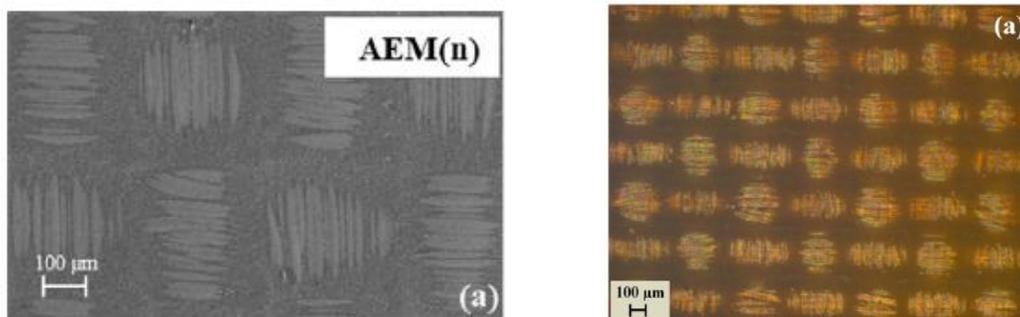


Figura 1.4 Microfotografías de membranas comerciales [6].

1.3 Pilares de la selectividad: Potencial de Donnan y la exclusión del coión

La selectividad de una membrana puede tener diferentes orígenes entre los cuales se encuentra el efecto que tiene la creación de una diferencia de potencial cuando se pone en contacto a una membrana selectiva con una solución electrolítica, en virtud a la diferencia de concentraciones de las diferentes especies móviles en las dos fases [7].

Por ejemplo, considérese el caso de una de las caras de la membrana de intercambio aniónico ($-R^+A^-$; fase 1) en contacto con una solución de un electrolito ionóforo CA (fase 2), como por ejemplo NaCl, Figura 1.5. La concentración de los contraiones, en este caso A^- , es superior en la membrana que, en la solución, mientras que la de los coiones, en este caso C^+ , es inferior en la membrana que en la solución.

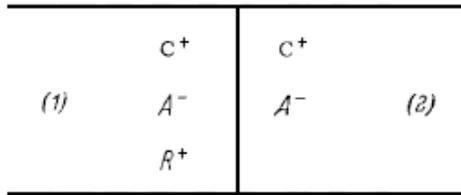


Figura 1.5. Representación esquemática de dos fases en la que se encuentran especies cargadas. (1) membrana de intercambio aniónico y (2) solución acuosa de CA.

Debido a esto, la diferencia de concentración tiende inmediatamente a ser borrada por difusión, de modo que A^- difunde de (1) hacia (2) y C^+ difunde de (2) hacia (1). Al mismo tiempo se produce una difusión más lenta de C^+ desde (1) hacia (2) y de A^- desde (2) hacia (1), Figura 1.6.

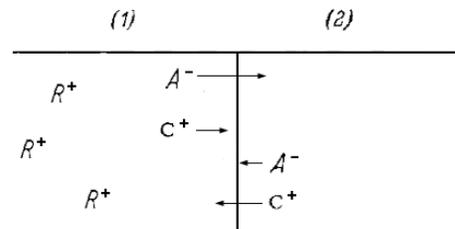


Figura 1.6 Representación esquemática de la difusión de las especies entre las fases (1) y (2).

Eso trae una acumulación de carga positiva del lado de la membrana (fase 1), debido a los grupos fijos R^+ que no pueden intercambiarse y a los coiones C^+ que se mueven más lentamente, y una carga negativa del lado de la solución (fase 2) debida a los coiones presentes en mayor cantidad en la solución y a los contraiones que se mueven más lentamente, Figura 1.7.

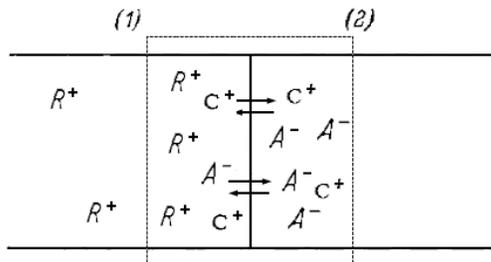


Figura 1.7 Representación de la acumulación de cargas en cada una de las fases.

Como consecuencia la difusión de A^- desde (1) hacia (2) y de C^+ desde (2) hacia (1) es ralentizada mientras que el correspondiente proceso en la dirección opuesta es acelerado.

Este proceso puede entenderse de diferentes formas, por ejemplo, la acumulación de carga de cierto signo en cada lado de la interfaz membrana/solución atrae al ión de carga opuesta, pero también a que esta acumulación de cargas, en cada lado de la interfaz, crea un campo eléctrico que contrarresta el efecto de difusión y se opone a que los contraiones abandonen la membrana y los coiones a la solución. De acuerdo con esto solo unos cuantos iones son suficientes para crear el campo eléctrico entre la membrana y la solución adyacente.

A nivel macroscópico la difusión de los aniones desde la membrana y los coiones desde la solución se detiene hasta alcanzar una situación estacionaria en la que la condición de electroneutralidad se mantiene, mientras que a nivel microscópico continúa produciéndose una transferencia estadística constante. Así, un equilibrio es establecido en el que la tendencia a borrar la diferencia de concentraciones en la interfaz de la membrana y la solución es balanceada por la acción de un campo eléctrico. Asociado a este campo eléctrico se encuentra un potencial que empuja a los contraiones a la membrana y a los coiones a la solución. A este potencial se le denomina **potencial de Donnan** (E_{Don}) y al efecto de este potencial a evitar que los coiones pasen desde la solución a la membrana se le conoce como **exclusión de Donnan**. De esta manera, el potencial de Donnan provoca un intercambio estacionario en la interfaz membrana/solución de igual magnitud en ambas direcciones para todas las especies permeables sin importar las diferencias en la concentración.

1.4 Magnitud del potencial de Donnan

El equilibrio de Donnan expresa la relación entre las concentraciones y actividades de todos los iones en ambas fases, y el potencial de Donnan es la magnitud de la diferencia de potencial entre las dos fases.

1. 4. 1 Caso de un electrolito univalente del tipo KCl o NaCl

Si se denomina C a los cationes y A a los aniones, R es entonces la especie impermeable. La carga de R puede ser tanto positiva como negativa, z_R . Se va a considerar que dos electrolitos (1), presente en los poros de la membrana, y (2) están en equilibrio entre ellos. Esto significa que los iones permeables C y A están en equilibrio con ellos mismos en cada una de ambas fases. Así, de acuerdo con la condición de equilibrio electroquímico para una especie i -ésima presente en las dos fases se tiene la Ecuación (1.1):

$$\sum_i v_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (1.1)$$

Donde:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi^\alpha \quad (1.2)$$

En la que $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ y ϕ^α es el potencial electrostático interno de la fase α .

Para una especie i -ésima presente en equilibrio en ambas soluciones se tiene para el catión C, Ecuación (1.3):

$$\bar{\mu}_C^1 = \mu_C^1 + F\phi^1 = \bar{\mu}_C^2 = \mu_C^2 + F\phi^2 \quad (1.3)$$

Mientras que para el anión A, Ecuación (1.4):

$$\bar{\mu}_A^1 = \mu_A^1 - F\phi^1 = \bar{\mu}_A^2 = \mu_A^2 - F\phi^2 \quad (1.4)$$

Sumando término a término estas dos expresiones (Ec. 1.3 y 1.4) se tiene la Ecuación (1.5):

$$\mu_C^1 + \mu_A^1 = \mu_C^2 + \mu_A^2 \quad (1.5)$$

La expresión (1.5) se puede reorganizar considerando que los potenciales estándar de las diferentes especies son iguales en las diferentes fases, de modo que:

$$a_C^1 + a_A^1 = a_C^2 + a_A^2 \quad (1.6)$$

Según esta ecuación el equilibrio de Donnan equivale a la suma de las actividades de C y A en las dos fases.

La diferencia de potencial de Donnan se define por Ecuación (1.7):

$$E_{\text{Don}} = \phi^1 - \phi^2 \quad (1.7)$$

Por lo que al igualar los potenciales electroquímicos para el catión resulta:

$$E_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_C^2}{a_C^1} \right) \quad (1.8)$$

O para el anión:

$$E_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_A^1}{a_A^2} \right) \quad (1.9)$$

Estas expresiones se pueden modificar para considerar la concentración de las especies fijas a la red molecular C_R . Para esto debe considerarse que la condición de electroneutralidad en las dos fases impone:

$$C_C^1 + z_R C_R = C_A^1 \quad (1.10)$$

Y

$$C_C^2 = C_A^2 \quad (1.11)$$

En estas expresiones z_R es la valencia de los grupos R. Cabe señalar que C_R corresponde a la concentración de iones enlazados que se denomina como Capacidad de Intercambio Iónico (CII) y representa uno de los parámetros básicos del intercambiador de iones.

Así si se considera a las expresiones (1.12 y 1.13):

$$a_2^2 = \sqrt{a_C^2 a_A^2} = a_A^2 = a_C^2 \quad (1.12)$$

Y

$$f = \frac{a}{C} \quad (1.13)$$

Entonces se tiene

$$C_C^1 (C_C^1 + z_R C_R) f_C^1 f_A^1 = C_2^2 f_C^2 f_A^2 \quad (1.14)$$

Y

$$C_A^1 (C_A^1 - z_R C_R) f_C^1 f_A^1 = C_2^2 f_C^2 f_A^2 \quad (1.15)$$

Dado que el coeficiente de actividad medio está definido por $f_{\pm} = \sqrt{f_C f_A}$, se puede considerar que para el equilibrio de concentraciones y de actividades en la fase 1 la concentración es C_R y $f_C^1 = f_A^1 = f_{\pm}^1$, de modo que para el catión C en la fase 1 (membrana) se tiene la Ecuación (1.16):

$$a_C^1 = C_C^1 f_{\pm}^1 = \sqrt{\left(\frac{1}{2} z_R C_R f_{\pm}^1\right)^2 + a_2^2} - \frac{1}{2} z_R C_R f_{\pm}^1 \quad (1.16)$$

Y para el anión A en la misma fase, Ecuación (1.17):

$$a_A^1 = C_A^1 f_{\pm}^1 = \sqrt{\left(\frac{1}{2} z_R C_R f_{\pm}^1\right)^2 + a_2^2} + \frac{1}{2} z_R C_R f_{\pm}^1 \quad (1.17)$$

De tal forma que el potencial de Donnan $E_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_A^1}{a_C^1} \right)$ queda:

$$E_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{1 + \left(\frac{z_R C_R f_{\pm}^1}{2a_2} \right)^2} + \frac{z_R C_R f_{\pm}^1}{2a_2} \right) \quad (1.18)$$

En el caso en que $|z_R|C_R f_{\pm}^1 \gg a_2$, por ejemplo, a valores muy altos de C_R en comparación con los mismos tipos de iones en solución, la expresión (1.18) se simplifica a Ecuación (1.19)

$$E_{\text{Don}} = \pm \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{z_R C_R f_{\pm}^1}{a_2} \right) \quad (1.19)$$

De acuerdo con las Ecuaciones 1.8, 1.9 y 1.19, que definen al **Potencial de Donnan**, el potencial de Donnan es función directa de:

- La temperatura, T
- La concentración de cargas fijas en la membrana, C_R
- La carga de los grupos fijos, z_R
- El recíproco de la concentración de la solución en contacto con la membrana, $1/a_2$.

1.5 Potencial de membrana

Si bien el potencial de Donnan es determinante en la selectividad de una membrana, éste no es medible sino a través del **Potencial de membrana**. Cuando se pone en contacto a una membrana selectiva en una solución, los procesos desarrollados en la membrana y en cada una de sus caras pueden analizarse con mayor facilidad si se considera la representación de dos soluciones separadas por una membrana selectiva, Figura 1.8 [8].

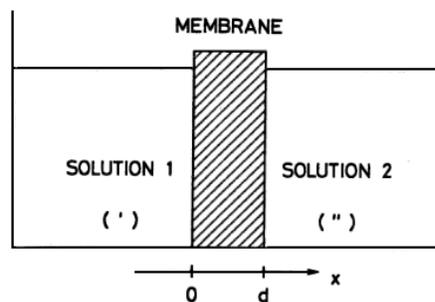


Figura 1.8 Esquema de base de la separación de dos soluciones por una membrana selectiva para la deducción del potencial de membrana, E_m [8].

Como ya se mencionó en el apartado anterior, en cada una de las caras de la membrana se desarrolla un potencial de Donnan del tipo

$$E_{\text{Don}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_i^2}{a_i^1} \right) \quad (1.20)$$

Sin embargo, el equilibrio involucrado en tal potencial no se extiende hacia el interior de la membrana, por lo que el potencial electroquímico va a variar con la distancia y el tiempo. Así, el correspondiente gradiente de potencial electroquímico existente va a generar un flujo controlado por difusión de todos los iones en la membrana que crea una diferencia de potencial en la membrana denominado **potencial de difusión**, E_{dif} . Dado que la velocidad de difusión de cada una de las especies presentes en la membrana es diferente, este potencial de difusión permite mantener el estado estacionario para que la corriente sea nula. El cálculo de este potencial se puede realizar a partir de la Ecuación (1.21) [9]:

$$E_{dif} = \frac{RT}{F} \int \sum \frac{t_i^m}{z_i} d \ln a_i^m \quad (1.21)$$

Donde z_i es la carga del ión i -ésimo que difunde a través de la membrana con número de transporte t_i^m y actividad a_i^m . De acuerdo con esto la expresión final debe obtenerse a partir de ciertas condiciones según la distribución de los iones a través de la membrana. En algunos casos la ecuación obtenida considera la distribución lineal de los iones en la membrana.

Estos dos tipos de potenciales dan origen al potencial de membrana E_m que se produce cuando la membrana separa a dos soluciones de concentración diferente, Figura 1.9 [10]. Este potencial se puede medir empleando, por ejemplo, dos electrodos de referencia colocando uno en cada una de las soluciones que separa la membrana:

$$E_m = \pm E_{Don} + E_{dif} \quad (1.22)$$

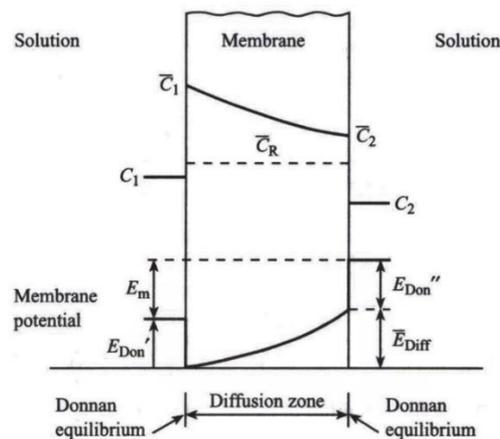


Figura 1.9. Representación esquemática de diferentes aspectos del potencial de membrana E_m [10].

Para un electrolito 1:1 se tiene que el potencial de membrana está dado por la Ecuación (1.23):

$$E_m = -(\mathbf{t}_+^m - \mathbf{t}_-^m) \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1.23)$$

para cuando $a_1 > a_2$.

1.6 Exclusión de Donnan

El efecto directo de la producción del potencial de Donnan es el cambio en la distribución de los iones en la cercanía de la interfaz y así de los procesos de transferencia a través de la membrana.

Para ilustrar este efecto considérese el caso inicial de una membrana de intercambio aniónico en contacto con una solución CA [11]. La condición de electroneutralidad para la solución está dada por la Ecuación (1.24):

$$[C^+] = [A^-] \quad (1.24)$$

Mientras que en la membrana

$$[\bar{A}^-] = [R^+] + [\bar{C}^+] \quad (1.25)$$

Así, la cantidad de electrolito total transferida a la membrana desde la solución es igual al contenido de coiones en ella:

$$C_{CA} = [\bar{C}^+] = [\bar{A}^-] - [R^+] \quad (1.26)$$

Si se considera que la actividad de un electrolito en dos fases en equilibrio es igual y está dada por la Ecuación (1.27):

$$\bar{a}_A \bar{a}_C = a_A a_C = a_{CA}^2 \quad (1.27)$$

Si se considera además que la solución es diluida y de comportamiento ideal, entonces se tiene:

$$\bar{C}_A \bar{C}_C = C_A C_C = C_{CA}^2 \quad (1.28)$$

Por lo que:

$$[\bar{C}^+] = \frac{C_{CA}^2}{C_A} \quad (1.29)$$

La cantidad total de contraiones A^- en la membrana consiste a la suma de los iones que compensan las cargas fijas y de los iones que difunden a la misma con los coiones según la Ecuación (1.30):

$$\bar{C}_A = [\bar{R}A] + [\bar{C}A] \quad (1.30)$$

Y

$$[\bar{C}^+] = [\bar{C}A] \quad (1.31)$$

Así si la concentración de cargas fijas en la membrana es alta $[\overline{RA}] > 0$ y la cantidad de solución presente en solución $[\overline{CA}] \geq 0$, entonces:

$$\overline{C}_A > [\overline{C}^+] \quad (1.32)$$

Lo que implica que la cantidad de contraiones es mayor que la cantidad de coiones presentes en la membrana.

Combinando las ecuaciones anteriores se tiene:

$$[\overline{C}^+] = [\overline{CA}] < [CA] \quad (1.33)$$

Lo que implica que la concentración de coiones en la solución es mayor que en la membrana. Esta expresión (1.33) traduce la exclusión del coión en la forma de la solución CA en la membrana. Adicionalmente si se combinan estas expresiones se tiene la Ecuación (1.34):

$$[\overline{CA}](Q + [\overline{CA}]) = C_{CA}^2 \quad (1.34)$$

En donde Q es la concentración de cargas fijas unidas al contraión $[\overline{RA}]$. Esta expresión puede arreglarse en la forma:

$$[\overline{CA}] = -\frac{Q}{2} + \frac{\sqrt{Q+4C_{CA}^2}}{2} \quad (1.35)$$

La cual permite obtener una serie de curvas de $[\overline{CA}]$ en función de $[CA]$ para diferentes valores de Q, Figura 1.10 [12].

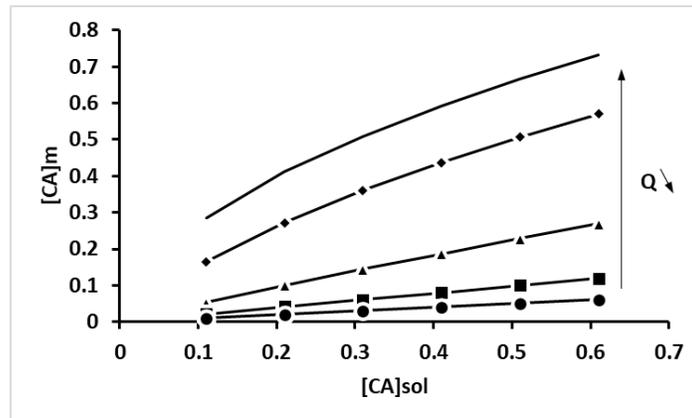


Figura 1.10 Curvas de $[\overline{CA}]$ ($[CA]_m$) en función de $[CA]$ ($[CA]_{sol}$) para diferentes valores de Q [12].

Como se puede notar claramente hay dos características importantes de las curvas:

(a) Conforme la concentración de cargas fijas Q aumenta la cantidad del electrolito, y por consecuencia la presencia del coion en la membrana, se hace menos importante.

(b) Para cada valor de Q , la cantidad de electrolito, o de coion, en la membrana decrece conforme el valor de la solución externa a la membrana disminuye.

Así, la exclusión del coión es más efectiva a bajas concentraciones de solución en contacto con la membrana y a altos valores de concentración de cargas fijas en la membrana.

En conclusión, se pueden mencionar las siguientes consecuencias en las que la exclusión de Donnan es más fuerte:

- a) La concentración de la solución en contacto con la membrana es más baja. Esto se corrobora al observar la ecuación 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.

De acuerdo con esto, las propiedades más deseables para las membranas de intercambio son: alta permeabilidad a los contra-iones, pero impermeable a los co-iones; baja resistencia eléctrica bajo condiciones de operación con una alta conductividad iónica para disminuir los costos de consumo de energía (cuando se usa en electrodiálisis y electrolisis); buena estabilidad mecánica dimensionalmente, resistencia al ensuciamiento, con buena resistencia a la presión y a la abrasión del flujo al que está sometida; buena estabilidad química como a las condiciones extremas de pH, temperatura y a los agentes

oxidantes [13, 14]. En la práctica, resulta complicado optimizar al mismo tiempo todas las propiedades de las membranas de intercambio iónico, ya que en algunos casos los parámetros que determinan las diferentes propiedades actúan de manera opuesta. Por ejemplo, un alto grado de reticulación mejora las propiedades mecánicas, pero incrementa la resistencia eléctrica en una membrana [14]. Por otro lado, una alta concentración de grupos fijos en la red de la membrana permite disminuir la resistencia eléctrica, pero en general ocasiona que la membrana se expanda en contacto con el agua. Una alta absorción de agua provoca un excesivo hinchamiento de la membrana, reflejado en una baja estabilidad mecánica y dimensional. La permeabilidad de las membranas se incrementa aumentando la concentración de grupos fijos, y los co-iones serán repelidos por completo de la fase de la membrana, mientras que los contra-iones con una valencia alta y un radio de hidratación pequeño tendrán una mayor permeabilidad y retención en la membrana. En la mayoría de las membranas comerciales de intercambio iónico, la matriz consiste en polímeros hidrófobos como poliestireno, polietileno y polisulfona, donde los grupos fijos que aportan la carga funcional son variados tanto para las MIC ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ y $-\text{PO}_3^{2-}$) como para las MIA ($-\text{N}^+\text{H}_2\text{R}$, $-\text{N}^+\text{HR}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3$) [13].

De acuerdo a la forma en que se fabrican y a la estructura obtenida por su preparación, las membranas de intercambio iónico se pueden dividir en dos categorías [13]: Membranas homogéneas, en las cuales los grupos fijos están uniformemente distribuidos sobre la matriz polimérica de la membrana [13]. Membranas heterogéneas, las cuales poseen distintos dominios macroscópicos de resina de intercambio iónico en la matriz de un polímero soporte sin carga.

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

A continuación, se mencionan con relativo detalle los principales resultados presentados en la literatura al modificar a las membranas de intercambio iónico con polímeros conductores electrónicos. Estos resultados centran la atención cuando se utilizan el polipirrol y la polianilina para tal propósito.

Cabe señalar que estos resultados se han dividido en dos partes utilizando como criterio al lugar en que fueron obtenidos. Así se tiene en una primera parte todos los resultados que se han obtenido en el grupo de investigación del Laboratorio de Electroquímica de la FCQ-UASLP, mientras que en una segunda parte se mencionan los principales resultados obtenidos por otros grupos de investigación.

1.7.1 Resultados obtenidos en el Laboratorio de Electroquímica FCQ-UASLP

Las investigaciones realizadas en el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP para modificar las propiedades de selectividad de las membranas de intercambio iónico han empleado a dos de los principales polímeros conductores electrónicos: el polipirrol (PPy) y la polianilina (PAni) con diferentes propósitos.

En el caso del primero se ha utilizado para modificar galvanostáticamente a membranas de intercambio catiónico comercial (denominada CMX por el proveedor) [15]. La presencia de este polímero en la superficie de la membrana y en los poros fue corroborada por diversos métodos electroquímicos, espectroscópicos y microscópicos. Por ejemplo, en la Figura 1.11 se muestran las respuestas voltamperométricas de los depósitos de PPy sobre la membrana. De acuerdo con esta figura, la respuesta (b) corresponde al voltamperograma típico del PPy en medio neutro, lo que corrobora la presencia de este material sobre la membrana comercial.

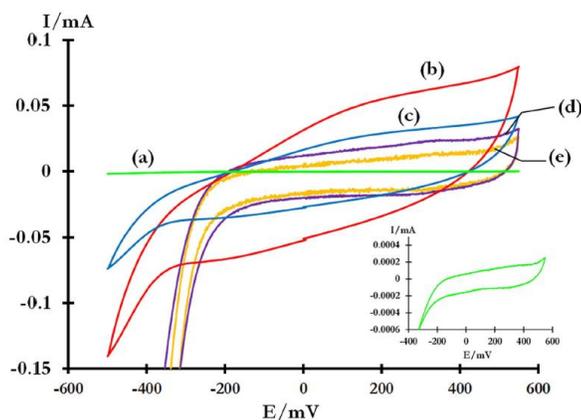


Figura 1.11 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.1M de LiClO_4 de, a) MIC, b) MIC después de la polimerización, c) Electrodo de grafito después de remover la MIC, d) MIC después de polimerizar lavar membrana y renovar la pasta del electrodo, e) mismas condiciones del inciso d pero cara opuesta de la MIC. Velocidad de barrido 100 mV/s e imposición de corriente de 3.55 mS/cm² por 220 s [15].

Respecto a los resultados más relevantes relacionados con las propiedades de transporte de este trabajo se encontró, que la presencia del polipirrol en la membrana disminuye el número de transporte de las especies catiónicas y es más significativo para los iones divalentes que monovalentes.

En cuanto al empleo de la PAni en la modificación de membranas de intercambio aniónico comerciales, uno de los primeros resultados obtenidos fue que, al emplear la metodología de un electrodo de pasta

para modificar voltamperométricamente a las membranas, se encontró que la cara que permanecía en contacto con la pasta, durante la modificación, es la que contenía el depósito de PANi [16]. Posteriormente se propuso modificar voltamperométricamente a estas membranas con cantidades variables del PCE, empleando el número de ciclos de barrido para controlarlas. En la Figura 1.12 se presentan los voltamperogramas obtenidos de los diferentes depósitos sobre las membranas comerciales en ausencia de monómero [17].

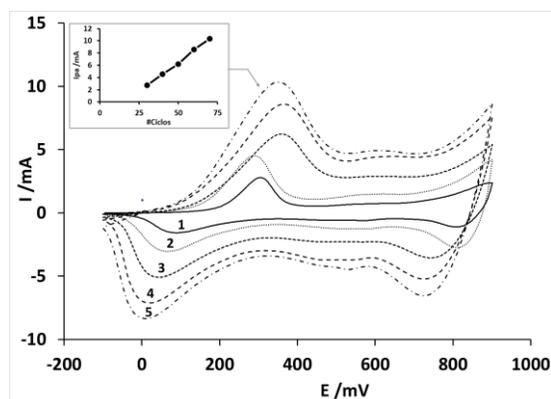


Figura 1.12 Respuestas voltamperométricas de los depósitos de polianilina presentes sobre las diferentes membranas después de (1) 30, (2) 40, (3) 50, (4) 60 y (5) 70 ciclos. $[H_2SO_4] = 1 M$, $v = 100 mV s^{-1}$. Inserto: Curva de la corriente de pico anódico (I_{pa}) en función del número de ciclos.

En esta figura se puede observar claramente que las magnitudes de las respuestas de corriente son más elevadas a medida que aumenta el número de ciclos de electrosíntesis de los depósitos de PANi. Si se considera que el área bajo la curva corresponde a la carga, entonces la carga es proporcional a la cantidad del material depositado por lo que es posible controlar la cantidad de material depositado sobre la membrana por medio de la voltamperometría cíclica. La presencia de este polímero en la superficie de la membrana y en los poros fue corroborada por diversos métodos electroquímicos, espectroscópicos y microscópicos.

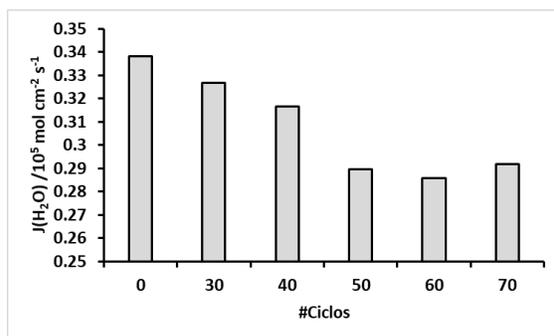


Figura 1.13 Gráfica de los valores del flujo de agua evaporada $J(H_2O)$ en función del número de ciclos de barrido empleados para modificar a las membranas.

Estas membranas fueron utilizadas para determinar diferentes parámetros ligados al transporte iónico, como por ejemplo el flujo de vapor de agua, $J(\text{H}_2\text{O})$, a través de ellas, Figura 1.13.

De acuerdo con estos datos, 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. 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 (Figura 1.14). 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.

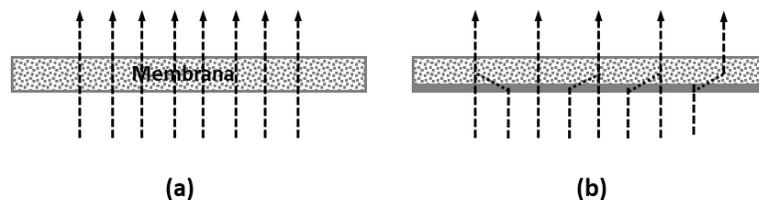


Figura 1.14 Representación esquemática del efecto de la cantidad de polianilina sobre el flujo de agua evaporada para una membrana sin modificar (a) y una modificada (b) empleando hasta 50 ciclos de barrido de potencial.

Empleando estos resultados se decidió utilizar de 30 a 40 ciclos de barrido para modificar a las membranas comerciales en estudios posteriores.

En este sentido se prepararon diferentes membranas a las que se les impuso un potencial muy negativo y otro muy positivo, considerando que esto podría cambiar la naturaleza química del polímero conductor, tal y como ha sido señalado en el Capítulo 2 de esta Tesis.

Los resultados obtenidos posteriormente confirman este supuesto como se puede corroborar en la Figura 1.15 en la que se presentan los números de transporte $t(\text{NO}_3^-)$ de los dos tipos de membranas preparadas en función de la concentración de contraion [18]. De acuerdo con estos valores de $t(\text{NO}_3^-)$ la membrana modificada con PANi a la que se le confirió un carácter reducido, presentan una mayor selectividad (mayor número de transporte) hacia los aniones nitratos respecto a cuando se le confiere un carácter oxidado (Figura 1.15).

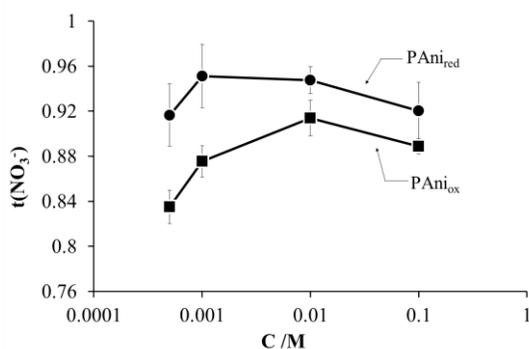


Figura 1.15 Número de transporte del nitrato en función de su concentración obtenidos por cronopotenciometría empleando membranas selectivas a los aniones modificadas con depósitos de polianilina oxidada y reducida [18].

Los autores de este trabajo han mencionado que el comportamiento de este parámetro es función de la forma química en que se encuentra la polianilina sobre la membrana. En efecto, la PAni en estado reducido posee un alto carácter hidrofóbico, por lo tanto, los aniones serán más fuertemente rechazados que una forma química de la PAni menos hidrofóbica, en este caso la membrana a la que se le aplicó un potencial muy positivo. Mediciones del ángulo de contacto confirmaron este supuesto, Figura 1.16 [19].

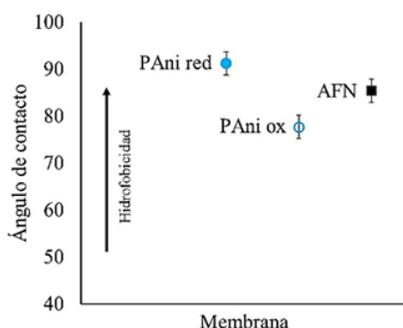


Figura 1.16 Resultados de la determinación de Ángulo de contacto de una membrana de intercambio aniónico modificada con PAni de diferentes estados redox. AFN es la membrana comercial sin modificación [19].

Según esta figura, efectivamente la membrana con el depósito “reducido” posee el más alto valor de ángulo de contacto y por tanto el mayor carácter hidrofóbico.

Para explicar estos resultados se debe considerar que al asignarle un estado reducido al depósito de polianilina los grupos mayoritarios en el depósito N-H le confieren un carácter hidrofóbico a la superficie. En el caso de las películas oxidadas, la carga positiva presente por el dopado de la película confiere un carácter hidrofílico a la superficie de la membrana.

Debido a este resultado, se procedió, en otro trabajo [20], 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 1.17 se muestra algunos de los resultados obtenidos.

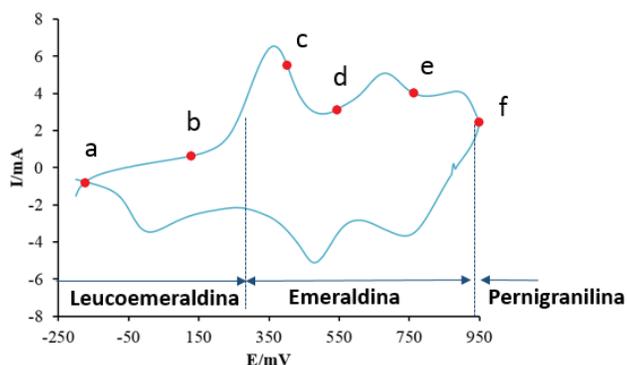


Figura 1.17 Voltamperograma cíclico de una película de PANi donde se señalan las zonas de potencial en las que predominan sus diferentes estructuras químicas.

Como se menciona en el Capítulo 2 de este trabajo, 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 10, 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 las Figura siguientes (1.18 y 1.19).

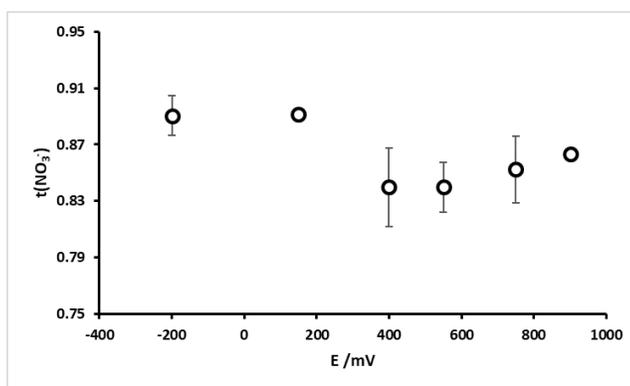


Figura 1.18 Número de transporte del nitrato en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi presentes sobre la membrana comercial [20].

Según la Figura 1.18, 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 (ver Figura 1.17).

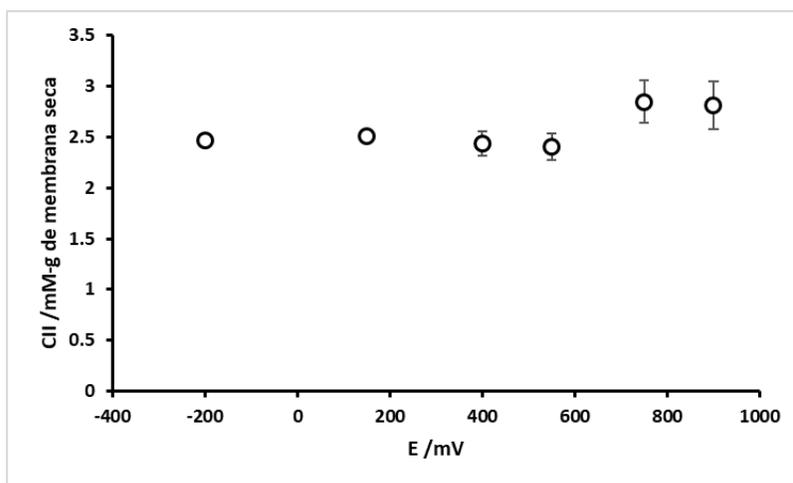


Figura 1.19 Capacidad de intercambio iónico (CII) en función del potencial aplicado a los depósitos de PANi presentes sobre las membranas de intercambio iónico [20].

Otros resultados obtenidos de estas membranas son los valores de la CII, 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.

Entre los resultados más recientes se encuentra que las propiedades de la PANi depositada sobre la membrana se mantienen prácticamente constantes con el paso del tiempo. Por ejemplo, la CII de estas membranas es mostrada en la Figura 1.20 [19].

Una primera observación es que la membrana modificada posee un CII más alto que la membrana sin modificar (línea punteada en la Figura 1.20). 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.

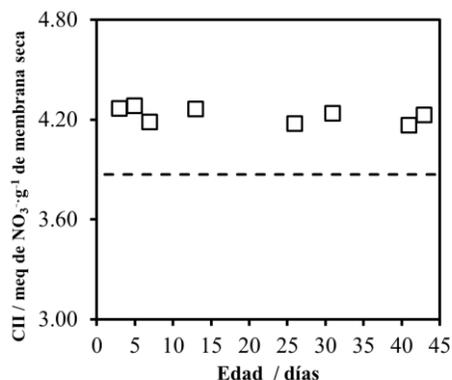


Figura 1.20 Gráfica de CII de las membranas modificadas electroquímicamente con (□) PANi pura y (--) la membrana sin modificar AFN versus tiempo transcurrido en días desde la modificación de la membrana en cuestión.

Otro resultado obtenido es que se utilizaron las membranas modificadas para conocer las propiedades selectivas en una mezcla de nitratos con cloruros en igual concentración [19], Figura 1.21.

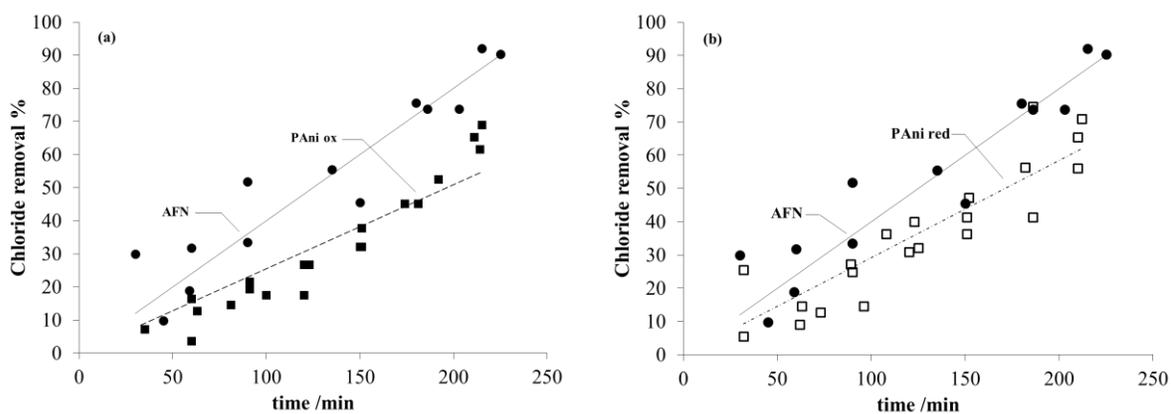


Figura 1.21 Comparación en la remoción de cloruros durante electrodiálisis empleando las diferentes membranas modificadas: a) PANi-ox con AFN y b) PANi-red con AFN.

De acuerdo con estas figuras, la remoción de cloruro a partir de la mezcla siempre es superior cuando se utiliza a la membrana sin modificar. En otras palabras, la retención del cloruro es superior cuando se utilizan las membranas modificadas. Un análisis más detallado muestra diferencias que se encuentran en

función del tipo de impregnación. Por ejemplo, las membranas modificadas con los depósitos PANi ox presentan una diferencia en la retención del anión que se va acrecentando con el tiempo de tratamiento, el cual puede alcanzar valores próximos al 40% más que la membrana sin modificar. Mientras que las membranas modificadas con impregnaciones de PANi red retienen al cloruro casi 30% más que la membrana no modificada al final del tratamiento.

De acuerdo con este resultado se tiene que las membranas modificadas con las impregnaciones de PANi pura, la reducida posee una mayor capacidad de remoción en virtud a su mayor carácter *hidrofóbico* y por lo tanto repelerá menos al anión menos hidratado que la membrana modificada con la impregnación oxidada que repelerá más al cloruro.

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

En la literatura existen relativamente pocos ejemplos de la modificación de membranas selectivas con depósitos de polianilina. Sobresale entre ellos los generados por el equipo de Berezina et al. [21], los cuales han puesto en evidencia la fuerte interacción entre las cargas de la emeraldina y los aniones que intentan atravesar una membrana, posiblemente a través de la formación de pares iónicos. Otro resultado interesante obtenido por estos autores [22] es que las inclusiones de PANi en las membranas produce bajos flujos electroosmótico y permeabilidad de difusión, debido a la particular estructuración de las moléculas de agua alrededor de los centros positivos de la emeraldina y a la formación de los denominados complejos interpolimero, lo que lleva a una disminución de este compuesto al incrementar la cantidad de PANi presente en la membrana modificada.

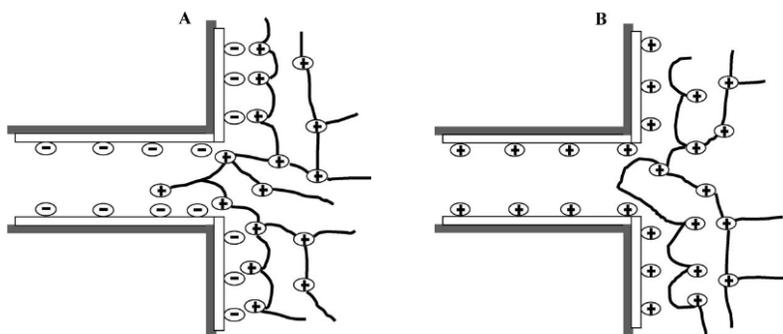


Figura 1.22 Representación esquemática de la modificación con polianilina de (A) una membrana de intercambio catiónico y (B) una de intercambio aniónico [23].

En la literatura también se pueden encontrar otros trabajos importantes como el reportado por Nagarale et al. [23], quien demostró que los depósitos de polianilina sobre membranas de intercambio iónico pueden difundir hacia el seno de la misma en el caso en que se trate de una membrana de intercambio catiónico, Figura 1.22.

Por otra parte, en experimentos realizados por N. V. Loza et al. [24] utilizando depósitos de polianilina (PAni) a una membrana anisotrópica sulfocatómica, obtuvieron curvas de polarización en las que la corriente límite disminuye. Ellos asocian este comportamiento a la presencia de una capa aniónica formada por la síntesis de PAni, de tal forma que se genera en la membrana un límite de conductividad bipolar.

En tanto H. Farrokhzad et al. [25] evaluaron la selectividad hacia iones sodio (Na^+) y magnesio (Mg^{2+}) de membranas catiónicas modificadas con PAni, con diferentes agentes dopantes. Estos autores obtuvieron una membrana selectiva a iones monovalentes, cuando la membrana fue modificada en medio de ácido p-toluensulfónico (p-TSA), Figura 1.23. Si se considera que los iones Na^+ y Mg^{2+} poseen diferente grado de hidratación, el Na^+ que 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 Mg^{2+} es más difícil y este ión atraviesa la membrana en su estado hidratado.

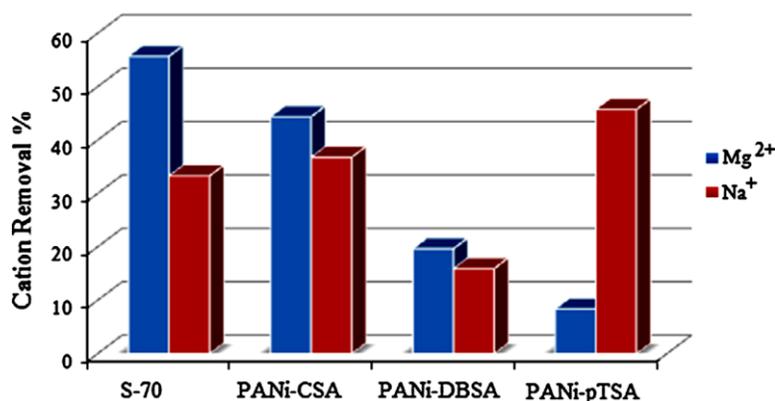


Figura 1.23 Porcentaje de remoción de iones de membranas modificadas con polianilina en diferentes medios ácidos [25].

Por otra parte, Farrokhzad et al. [25] prepararon membranas a base de polidivinilidina (PVDF) empleando polianilinas de diferente peso molecular. Estas membranas mostraron diferente selectividad hacia los iones divalentes, Figura 1.24.

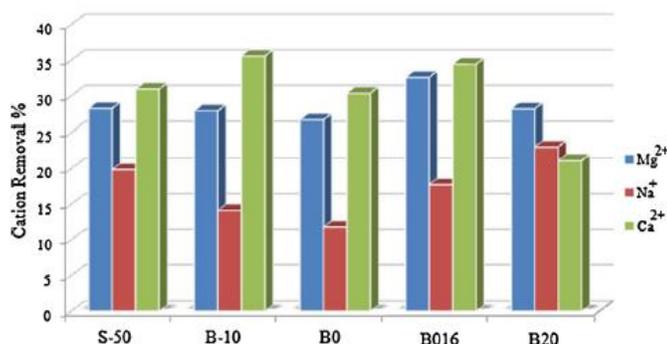


Figura 1.24 Porcentaje de remoción de las diferentes membranas composito despues de 2 h [25].

Según estos autores, la eliminación total de cationes bivalente tanto para Mg^{2+} como para Ca^{2+} después de 2 horas aumentó después de la adición de PANi. Para explicar la selectividad de estas membranas, los autores señalan que la difusión de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} 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.

Esta fuerte afinidad reduciría el número de sitios utilizados por los cationes Na^+ . Al aumentar el IEC o los grupos sulfónicos en la estructura de la membrana, los cationes bivalentes utilizarán más sitios y se pueden transferir más bivalentes a través de la membrana que los monovalentes y luego aumenta la selectividad bivalente.

Por otro lado, Xie et al. [26] prepararon membranas de intercambio anionico, a base también de PVDF, con diferentes proporciones de PANi y las utilizaron para enriquecer soluciones de ácido sulfúrico. Los datos de algunas de las propiedades de las membranas PANi/PVDF se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores obtenidos de algunos parametros de las membranas modificadas con diferentes proporciones de PANi en el enriquecimiento de soluciones acidas [26].

Content of PANI (%)	0	2.5	5	10	15	20
Thickness (μm)	70	82	84	88	90	92
Tensile strength (MPa)	50	22	18	15	13	12
Water content (%)	–	3	4	5	8	10
Adsorption capacity (mg/g)	–	2.1	2.0	2.8	4.6	10.2
Ionic resistance (Ohm/cm^2)	–	1950	102	33	12	4

De acuerdo con estos datos, el incremento del espesor esta relacionada directamente con al dopaje de la cantidad de PANi presente en la membrana, así una membrana con mas PANi tiene un mayor espesor

que es proporcional al contenido de PANi. Por otra parte, la cantidad de agua en la membrana también se incrementa proporcionalmente con la cantidad de PANi. Sin embargo, esto está relacionado a otra característica de las modificaciones. Según Zhang et al. [27] esto se debe a el incremento de la porosidad de la PANi, por lo que alojará mas agua si hay mas PANi en la membrana.

Un resultado opuesto es obtenido por Zhao et al. [28] cuando incrementó la cantidad de PANi en membranas de intercambio catiónico. Por ejemplo, en la Figura 1.25 se muestran los resultados del angulo de contacto y de la cantidad de agua en las membranas.

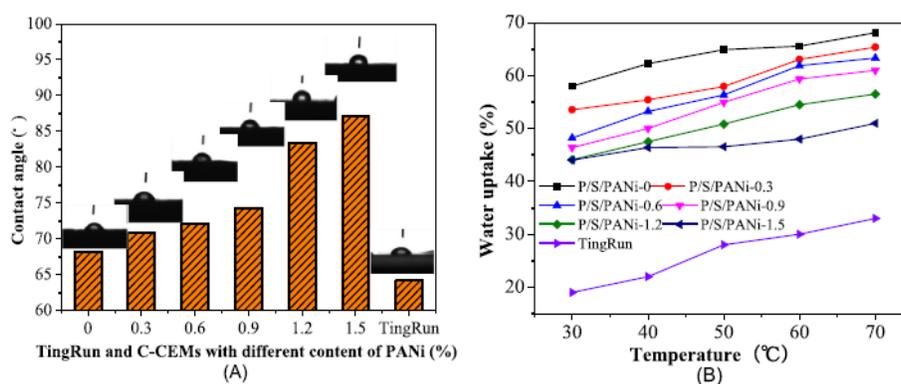


Figura 1.25 Angulo de contacto (A) y contenido de agua (B) medidos entre 30–70 °C [28].

Según los autores consideran que la hidrofobicidad de PANi fue aparentemente responsable de los resultados obtenidos. Esto es, un incremento en la cantidad de PANi presente en la membra aumentará su hidrofobicidad, y por tanto al angulo de contacto, y al mismo tiempo disminuirá su afinidad por el agua. En el caso del comportamiento del número de transporte de estas membranas, los efectos son multiples, Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Número de transporte y selectividad de las membranas modificadas con diferentes cantidades de PANi [28].

CEMs	$D (\times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$		Transport number		Permselectivity		$^a \text{IEC (meq g}^{-1})$	
	State1	State2	State1	State2	State1	State2	State1	State2
P/S/PANi-0	2.34	2.32	0.90	0.89	0.81	0.82	0.43	0.44
P/S/PANi-0.3	3.83	3.79	0.91	0.90	0.83	0.83	0.45	0.44
P/S/PANi-0.6	5.21	5.26	0.93	0.94	0.86	0.85	0.47	0.46
P/S/PANi-0.9	4.47	4.41	0.94	0.92	0.87	0.87	0.45	0.46
P/S/PANi-1.2	3.04	2.98	0.92	0.92	0.84	0.81	0.46	0.45
P/S/PANi-1.5	2.37	2.34	0.91	0.90	0.81	0.79	0.42	0.44
TingRun	1.45	1.48	0.91	0.92	0.83	0.82	-	-

State 1: Membrane parameters before ED testing; State 2: Membrane parameters after ED testing.

^a IEC, measured at 30 °C.

De acuerdo con los autores del trabajo, el número de transporte y la selectividad de estas membranas catiónicas (CEM) se ven afectados principalmente por la densidad del grupo funcional, la hidrofiliidad y la continuidad de los canales internos de transferencia de iones. Así, cuando el contenido de PANi es <0.9%, la estructura interna de C-CEM es regular, de modo que el aumento del contenido de PANi de la membrana contribuye a un mayor número de transporte y selectividad. Si la adición de PANi es >0.9%, entonces el carácter hidrofóbico de la PANi actúa sobre el número de transporte. Esto es que el incremento de la cantidad de PANi en la membrana disminuye el número de transporte.

1. 8 Conclusiones

Las membranas de intercambio iónico (MII) son materiales con propiedades especiales que permiten, entre otras cosas, la separación selectiva de iones desde una fase. Entre estas propiedades se encuentran la presencia de cargas fijas unidas covalentemente a una matriz polimérica inerte. Las interacciones de naturaleza principalmente electrostática entre estas cargas fijas con las especies que intentan atravesarla dan origen a lo que se denomina potencial de Donnan, el cual es responsable de la selectividad de una membrana.

Un aspecto importante relacionado con estos materiales es la asignación de una propiedad particular sin afectar las originalmente presentes si la membrana se encuentra vigente en el mercado. Para lograr esto con los mejores resultados, sin agregar aspectos inconvenientes, es importante seleccionar al material que cumpla con diferentes requisitos, entre los cuales se encuentran:

- (a) Baja resistencia eléctrica,
- (b) Propiedades modulables en la síntesis: cantidad o morfología, por ejemplo.
- (c) Relativa facilidad en su preparación.

Estas características y otras las satisfacen ampliamente los polímeros conductores electrónicos, particularmente la polianilina (PANi). De acuerdo con diferentes estudios, la presencia de este material en una membrana selectiva le puede conferir una selectividad iónica relacionada con su carga o con su esfera de solvatación. Entre estos trabajos también se ha señalado la dependencia de estas propiedades según la forma química de la PANi, no obstante, aún no es completamente clara la forma en que actúa la PANi en las propiedades de las membranas selectivas, por lo que se encuentra abierta a futuras investigaciones.

Referencias Bibliográficas

1. N. Y. Yip, D. A. Vermaas, K. Nijmeijer, M. Elimelech, Thermodynamic, Energy Efficiency, and Power Density Analysis of Reverse Electrodialysis Power Generation with Natural Salinity Gradients. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 4925–4936.
2. S. Sarkar, A. K. Sengupta, P. Prakash. The Donnan Membrane Principle: Opportunities for Sustainable Engineered Processes and Materials. *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 1161–1166.
3. T. Belloň, P. Polezhaev, L. Vobecká, M. Svoboda, Z. Slouka. (2019) Experimental observation of phenomena developing on ion-exchange systems during current-voltage curve measurement. *J. Membr. Sci.*, 572 (2019) 607–618.
4. A. A. Zagorodni. *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, Editorial Elsevier, The Netherlands, 2007, p. 20.
5. A. A. Zagorodni. *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, Editorial Elsevier, The Netherlands, 2007, p. 27.
6. M. Bdiri, L. Dammak, C. Larchet, F. Hellal, M. Porozhnyy, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, V. Nikonenko. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes. *Separ. Sci. Technol.* 210 (2019) 636–650.
7. K. J. Vetter. *Electrochemical kinetics Theoretical and experimental aspects*. Ed. Academic Press, New York, 1967, p. 53-60.
8. Strathmann H., (2004). *Ion-exchange membrane separation processes, The-principles-of-ion-selective*. Editorial Elsevier, The Netherlands, 2007, p. 81-84.
9. T. Sata. *Ion Exchange membranes, Preparation, characterization modification and application*, Editorial RSC, Reino Unido, 2004, p.13-16.
10. T. Sata. *Ion Exchange membranes, Preparation, characterization modification and application*, Editorial RSC, Reino Unido, 2004, p.15.
11. A. A. Zagorodni. *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, Editorial Elsevier, The Netherlands, 2007, p. 165-168.
12. Calculos propios no publicados.
13. T. Sata. *Ion Exchange membranes, Preparation, characterization modification and application*, Editorial RSC, Reino Unido, 2004, p. 36.

14. T. W. Xu, Y. Li, L. Wu, W. H. Yang. A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements. *Sep. Purif. Technol.*, 60 (2008) 73-80.
15. G. Vazquez Rodriguez. (2017) Evaluación del impacto de las condiciones de síntesis en la selectividad de membranas de intercambio catiónico CMX modificadas electroquímicamente con Polipirrol y Polianilina. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosi, Mexico.
16. A. Montes Rojas, Y. O. Maldonado, L. M. Torres Rodríguez. An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline. *J. Membr. Sci.*, 300 (2007) 2-5.
17. E. Pérez Díaz. (2017) Estudio del balance hidrofóbico/hidrofílico en membranas comerciales modificadas con polianilina de diferente carácter redox. Desarrollo de proyecto, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosi, Mexico.
18. A. J. Quezada Renteria. (2014) Caracterización de membranas selectivas modificadas electroquímicamente con películas superficiales de diferente naturaleza química y carácter redox. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosi, Mexico.
19. N. B. Jimenez Chávez. (2015) 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, San Luis Potosi, Mexico.
20. M. Flor Pelayo. (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, San Luis Potosi, Mexico.
21. V. Compañ, E. Riande, F. J. Fernandez-Carretero, N. P. Berezina, A. A.-R. Sytcheva. Influence of polyaniline intercalations on the conductivity and permselectivity of perfluorinated cation-exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 318 (2008) 255–263.
22. K. V. Protasov, S. A. Shkirkaya, N. P. Berezina, V. I. Zabolotskii. (2010) Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electrodialysis. *Russ. J. Electrochem.*, 46 (2010) 1131–1140.
23. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, K. S. Vinod, G. S. Trivedi, R. Rangarajan. (2004) Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes. *J. Coll. Interface. Sci.*, 277 (2004) 162–171.

24. N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. A.-R. Sytcheva, N. V. Loza, A. Shkirskaya, N. Hegmanb, A. Pungorb. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology. *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2342–2352.
25. H. Farrokhzad, S. Darvishmanesh, G. Genduso, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen. Development of bivalent cation selective ion exchange membranes by varying molecular weight of polyaniline. *Electrochim. Acta*, 158 (2015) 64–72.
26. R. Xie, P. Ning, G. Qu, J. Li, M. Ren, C. Du, H. Gao, Z. Li. Self-made anion-exchange membrane with polyaniline as an additive for sulfuric acid enrichment. *Chem. Eng. J.*, 34 (2018) 298–307.
27. Z. Yiming, Z. Linda, B. P. Ladewig, D. Mulcahy. Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes. *Desalination*, 362 (2015) 59-67.
28. J. Zhao, L. Sun, Q. Chen, H. Lu, J. Wang. Modification of cation exchange membranes with conductive polyaniline for electro dialysis applications. *J. Membr. Sci.*, 582 (2019) 211–223.

Capítulo 2

Polímeros conductores electrónicos: Polianilina

Los conceptos presentados en este capítulo conciernen en primer lugar a los fundamentos de los polímeros conductores electrónicos, los cuales ayudan a entender su importancia y los posibles usos potenciales en la modificación de membranas de intercambio. En una segunda parte de este capítulo se abordan los efectos más determinantes en la preparación de uno de los materiales más representativos de estos polímeros: la polianilina.

2.1 Introducción

La necesidad de tener una membrana selectiva con fines de aplicación particulares ha llevado al planteamiento de diferentes estrategias para cambiar las propiedades de estos materiales disponibles en el mercado. Así se pueden encontrar que, si se les deposita sobre la superficie un material con ciertas propiedades, entonces se pueden cambiar favorablemente sus propiedades de transporte. Por su puesto, la magnitud y el sentido de los cambios son dependientes del material que se haya escogido para la modificación.

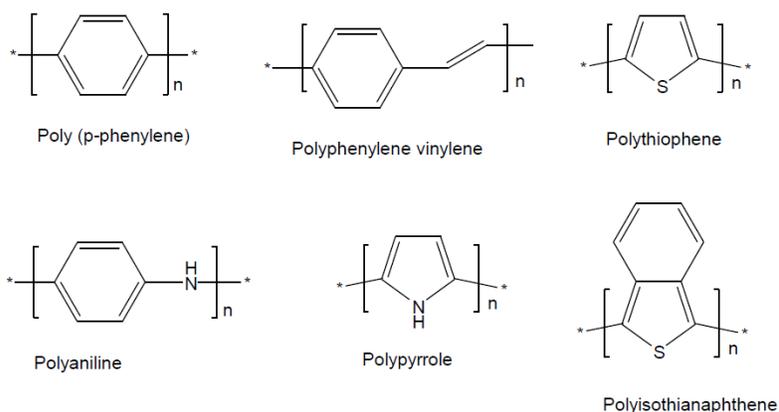


Figura 2.1 Estructuras típicas (mostradas sin carga) de polímeros conductores [1, 2].

Entre los materiales que han sido empleados en esta tarea se encuentran los polímeros intrínsecamente conductores o también conocidos como polímeros conductores electrónicos (PCE), Figura 2.1 [1, 2].

Entre los PCE más utilizado para modificar a las membranas de intercambio iónico se encuentran el polipirrol (PPy) y la polianilina (PAni), debido a que las metodologías para su preparación son fáciles de adaptar para depositarlos sobre las membranas. Así, estos materiales lejos de presentar, como se esperaría dada la naturaleza covalente de los enlaces que unen a los átomos mayoritariamente de carbono que lo constituyen, una alta oposición al flujo eléctrico, poseen la propiedad de conducirla bajo ciertas condiciones específicas (denominadas dopadas), que pueden hacer que el material pase de una condición aislante a una de conductor metálico. Adicionalmente a esto, hay que sumar las propiedades características de los polímeros orgánicos: ligereza, flexibilidad, elasticidad, etc. Por ejemplo, en la Figura 2.2 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica (σ_{RT}) de los principales PCE, respecto a algunos metales como el platino y el cobre, según diferentes condiciones de dopado [3].

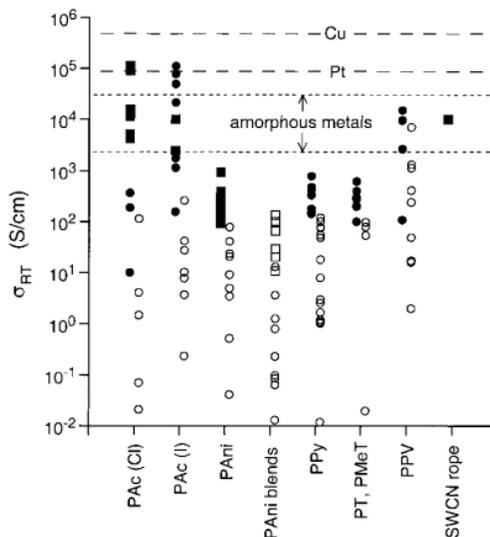


Figura 2.2 Magnitud de la conductividad σ_{RT} a temperatura ambiente de diferentes tipos de polímeros conductores [12 ± 51] en comparación con la de cobre, platino y metales amorfos convencionales típicos. Para el significado de la notación ver la referencia [3]

Como es de esperarse, el proceso de dopado le confiere al material polimérico la mayoría de sus propiedades, por lo que es importante entenderlo con detalle. Desde un punto de vista cualitativo, el proceso de dopado de la mayoría de los PCE inicia con la extracción (oxidar) o adición (reducir) de

electrones de la cadena polimérica. Esto provoca la formación de cargas formales en el material, lo que trae como consecuencia la introducción de iones (dopantes) desde la solución hacia la matriz polimérica para contrarrestarla y mantener la electroneutralidad, Figura 2.3 [4].

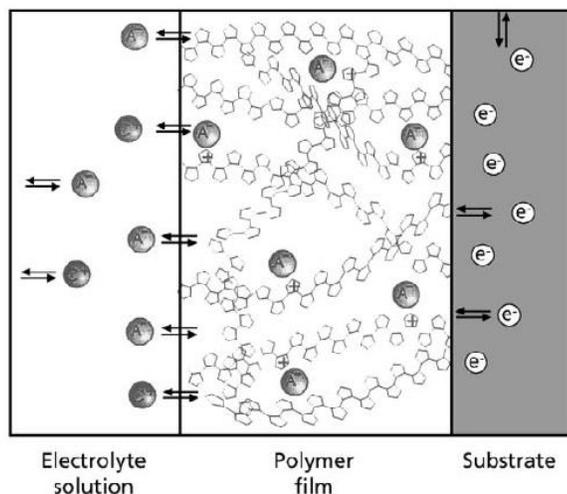
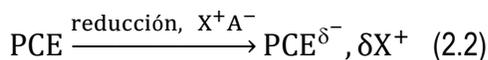
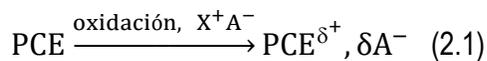


Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de dopaje de polímeros conductores heterocíclicos, por ejemplo, polipirrol [4].

Este proceso lleva a que el polímero se transforme en una sal formada por las cadenas poliméricas cargadas (positivamente o negativamente) y de iones dopantes. El proceso de dopado puede representarse por alguna de las siguientes ecuaciones [5]:



De acuerdo con esto, el dopado se clasifica en tipo p (Ec. 2.1), si el proceso inicia con la extracción de electrones en el material, o tipo n (Ec. 2.2) si comienza con la adición de electrones al mismo. Como se puede inferir, el proceso de dopado, y el contrario: desdopado, de un PCE es dependiente de diferentes factores como por ejemplo de la extensión de la condición redox o del tamaño de los iones dopantes (naturaleza química de la solución en contacto con el PCE), los cuales pueden llevar a cambios en las dimensiones del polímero, en sus propiedades ópticas o en su aptitud a la conducción eléctrica.

Así, si el tamaño de ion dopante es pequeño, la entrada y salida de estos de la matriz polimérica es prácticamente reversible y los cambios en el volumen del material son reversibles también. Sin embargo, cuando el tamaño de los iones dopantes, que son incorporados al polímero es más importante, entonces

pueden quedar atrapados en la red del material polimérico, aun cuando el polímero pasa a la condición desdopada, y producir un incremento permanente de volumen, Figura 2.4.

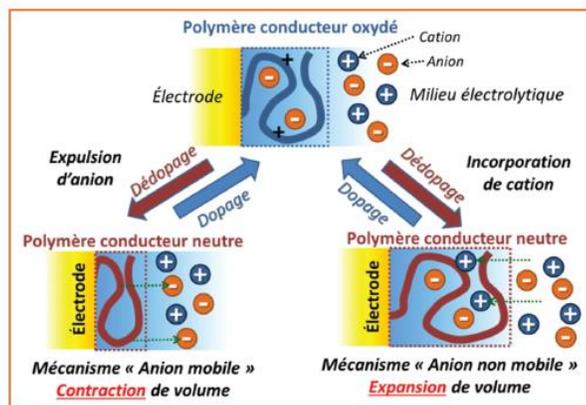


Figura 2.4 Mecanismo de variación de volumen de un polímero conductor electrónico después de dopaje o desdopaje [6].

Cabe señalar que este proceso de expansión del volumen del polímero también puede deberse a que, al introducir cargas en el material, debido por ejemplo a la oxidación, se van a desarrollar repulsiones electrostáticas entre segmentos de las cadenas poliméricas, que conlleva por lo tanto a un incremento del volumen.

Como se puede notar, en el proceso de dopado de un PCE se emplean términos del dopado de un semiconductor inorgánico, sin embargo, existen diferencias particulares que hacen de este proceso especial cuando de PCE se trata. Por ejemplo, el dopado de un material inorgánico consiste en remplazar un átomo de la red por otro aceptor o dador de electrones, en cambio, el dopado de los polímeros conductores consiste en introducir un grupo de átomos (ion) al seno de la cadena polimérica sin ningún remplazamiento.

Sin embargo, para que un PCE presente dopado, uno de los requisitos básicos del material es que su estructura química, la cual está constituida de unidades repetitivas denominadas monómeros, posea una alternancia de enlace simples y dobles a lo largo de toda la cadena polimérica [7], pero además un acomodo especial de los filamentos poliméricos.

Estas características del polímero juegan un papel determinante en el desarrollo de las propiedades de algunos PCE, como lo es la conductividad, la fotoconductividad, la fotoluminiscencia y la electroluminiscencia, pero dependientes de la cristalinidad del material.

2.2 Electrones π en los PCE: Hibridación de los átomos de carbón

2.2.1 Breve repaso de conceptos fundamentales [8, 9]

Los átomos de carbón en un polímero conductor electrónico pueden presentar enlaces de naturaleza covalente con diferentes átomos, como lo son con otros átomos de carbón, de hidrógeno, de nitrógeno o de azufre. La característica esencial de estos enlaces es que resultan de la interacción de los electrones de las capas externas de los dos átomos involucrados en la unión denominados electrones de valencia. Estos electrones ocupan las capas más externas de un átomo comúnmente: los orbitales s y p. Así, cuando dos átomos forman un enlace covalente contribuirán con un electrón cada uno de ellos, por lo que se tendrá en común un par de electrones. Para separar esos átomos se necesitará energía, la cual es una medida de la estabilidad de la unión. La identificación de estos enlaces en una molécula no es una tarea sencilla debido a que en ésta pueden existir enlaces covalentes, pero también otros como los iónicos. Por ejemplo, en el NaNO_3 se tienen tres enlaces covalentes N-O y uno iónico Na^+NO_3 .

Es una característica prácticamente general que los electrones de valencia sean tomados, cedidos o compartidos entre los átomos participantes en un enlace covalente para alcanzar la configuración electrónica del gas noble más próximo en la tabla periódica. Sin embargo, existen excepciones a esta regla como es el caso de los átomos de carbón en compuestos orgánicos poliméricos. En este caso se recurre al concepto de hibridación, el cual consiste en que los orbitales atómicos de los átomos participantes en un enlace deben combinarse para formar nuevos orbitales denominados moleculares o híbridos. Particularmente, la configuración electrónica de un átomo de carbón aislado corresponde a $1s^2 2s^2 2p^2$, en la que se tienen dos electrones desapareados en dos de los orbitales atómicos 2p y el tercer orbital atómico de este tipo está desocupado. Por lo tanto, presenta 4 electrones de valencia. Así, la combinación de orbitales atómicos permite que las funciones de onda de esos electrones den lugar a tres tipos de hibridación: sp^3 , sp^2 y sp . Por ejemplo, si participan en la hibridación los orbitales 2s con cada uno de los tres orbitales 2p, entonces se producen cuatro orbitales sp^3 que poseen geometría tetraédrica y que pueden alojar hasta dos electrones cada uno. En este caso la densidad electrónica se concentra simétricamente alrededor de un eje que une los núcleos de los dos átomos participantes. Esos enlaces, que resultan del recubrimiento de orbitales híbridos del átomo central con los orbitales híbridos o no de los átomos vecinos, son denominados sigma (σ).

Para el caso de la hibridación sp^2 , el orbital 2s se combina solo con los orbitales ocupados por un electrón: $2p_x$ y $2p_y$, conduciendo a la formación de tres orbitales sp^2 . En este caso se produce, además de la

generación de un enlace σ , el recubrimiento de dos orbitales p orientados perpendicularmente del eje internuclear (coaxialmente). Este recubrimiento corresponde a la formación de un enlace pi situándose arriba y abajo del eje. De hecho, el recubrimiento de los orbitales es débil y el enlace π es en general más débil que un enlace σ . Así, en este caso se produce un enlace doble, el cual corresponde a un conjunto constituido de un enlace σ y de otro π . Una característica importante de estos enlaces es que los electrones π aportan a la molécula una rigidez que no se observa si ésta solo posee enlaces del tipo σ ; además todos los átomos son coplanares que forman un ángulo de 120° entre ellos. En cuanto al tercer orbital atómico p, éste se mantiene tal cual, y es perpendicular al plano, Figura 2.5.

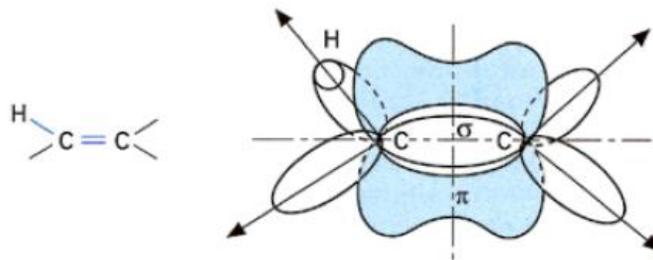


Figura 2.5 Ejemplo de la molécula de etileno para ilustrar la formación de enlaces σ y π . [Figura tomada de la referencia 10].

De acuerdo con esto, en los enlaces de los PCE se encuentran electrones σ fuertemente localizados en las uniones entre átomos, los cuales le confieren fortaleza al enlace y evita que los electrones puedan desplazarse. Sin embargo, cada doble enlace presenta electrones π , los cuales pueden deslocalizarse y trasladarse a lo largo de los carbonos contiguos con mayor facilidad que en los enlaces σ . Como resultado los electrones π de los dobles enlaces, se mueven a lo largo de la cadena polimérica dando lugar a un superorbital. Por lo tanto, los electrones π de los dobles enlaces participan en la conducción eléctrica, pero estos no vuelven a un material altamente conductor (en algunos casos, por ejemplo, la polianilina, los orbitales pz del nitrógeno y el anillo aromático forman parte de la ruta de conjugación). En los polímeros conjugados, la hibridación sp conduce formalmente a un electrón no apareado por átomo de carbono [11]. Cuando el polímero conductor se encuentra en estado neutro, los electrones π se encuentran deslocalizados en los orbitales π , debido a la alternancia de enlaces simples y dobles en la cadena polimérica, y el material posee las propiedades eléctricas de un semiconductor. Para que en un PCE se observe un cambio en la conductividad eléctrica es necesario crear defectos en el superorbital electrónico

π ; es decir, se deben de crear huecos (oxidar) o suministrar (reducir) electrones en el sistema electrónico deslocalizado. De este modo los electrones π o los huecos pasaran a través de las cadenas poliméricas del material y el material conducirá la electricidad. Es decir, el polímero debe de doparse. Este proceso es similar al que ocurre con los materiales semiconductores y consiste en adicionar un elemento diferente en la matriz del material polimérico. En el caso de los PCE esto se logra por diferentes rutas; sin embargo, muy a menudo se prefiere emplear un agente químico o una perturbación electroquímica. En el caso de lo primero se utiliza un agente oxidante como el yodo (I_2), mientras que, en lo segundo, se impone un potencial positivo o negativo al PCE inmovilizado sobre un electrodo inerte (Au, Pt o C) en contacto con un medio electrolítico generalmente ácido. Una vez efectuada la sustracción o adición de electrones al sistema deslocalizado se forma una cadena polianionica o policationica en el material, lo que implica que, para mantener la electroneutralidad del polímero, contraiones (denominados iones dopantes) provenientes de la solución o del polímero mismo se inserten en la matriz polimérica para balancearla. En el caso de una oxidación, la formación de cargas positivas en el polímero impone la inserción de aniones (dopado p), mientras que, en la formación de una carga negativa, producida por una reducción, los contraiones son cationes provenientes de la solución (dopado n). Entre estos dos procesos de dopado, el que más frecuentemente se presenta en los PCE es el que lleva a la entrada de aniones en el polímero, debido a lo cual se forma una sal del material polimérico. Estas especies que entran a la matriz polimérica puede provenir, como ya se mencionó, de la solución con la que se encuentra en contacto el polímero al momento de aplicar la perturbación para sustraerle los electrones.

Durante este proceso, se produce un fenómeno particular de los PCE, en el que el polímero, que posee una pequeña conductividad del orden de entre 10^{-10} a 10^{-5} S cm^{-1} , se convierte en un material con una conductividad de un material metálico (1 a 10^4 S cm^{-1}). De esta forma, la adición de pequeñas cantidades de especies químicas por unidad de monómero del polímero (nivel de dopado), inferiores al 40%, resulta en grandes cambios en su conductividad y en otras propiedades (magnéticas, ópticas y estructurales) del material.

2.2.2 Solitones, polarones y dipolarones

Entre las particularidades de los PCE, respecto a los semiconductores inorgánicos, se encuentra la unidimensionalidad de las cadenas poliméricas del material y las interacciones entre cadenas, en la que éstas últimas son débiles respecto a la cohesión de la red cristalina de un sólido cristalino. Así, bajo el

efecto del dopado, las cadenas macromoleculares del polímero van a deformarse localmente dando lugar a la formación de “islas de cargas eléctricas” que participan en las diferentes propiedades de los polímeros conductores. Estas «islas» se forman cerca del lugar en donde se encuentran los iones dopantes, y su tamaño y estructura tridimensional son dependientes del tipo y concentración de dopantes [9, 12-14]. Las quasi-partículas así formadas pueden en general clasificarse en dos tipos:

(a) Solitones. Considere al poliacetileno para ilustrar la formación de estas especies, Figura 2.6.

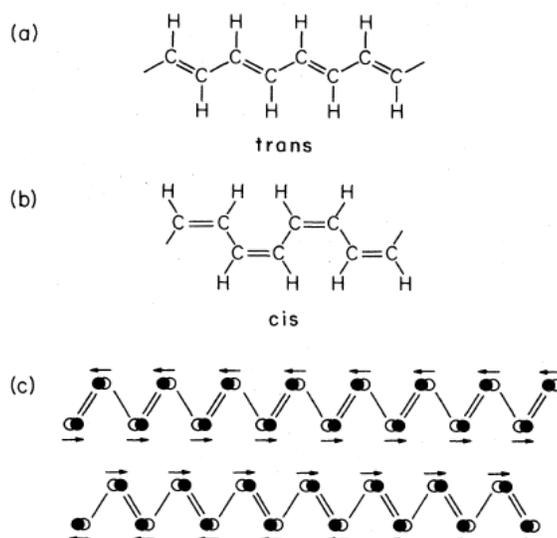


Figura 2.6 Diagramas estructurales para poliacetileno: (a) cis-(CH)_x; (b) trans-(CH)_x; (c) los dos estados fundamentales degenerados de trans-(CH)_x [9].

De acuerdo con esta figura, se aprecia claramente que se pueden tener dos configuraciones equivalentes en el acomodo de los enlaces sencillos y dobles a lo largo de la cadena sin alterar el número de carbonos (Figura 2.6-a y 2.6-b). Es claro que si las unidades repetitivas (monómeros) son equivalentes las energías de estas estructuras son iguales (Figura 2.6-c), lo que se conoce como doble degeneración. Si el compuesto fuera pequeño, se podría tener una mezcla entre los dos estados degenerados, pero para una cadena infinita, como en el caso de un polímero, no es posible debido al rompimiento de la simetría en las cadenas, Figura 2.7 [9, 10].

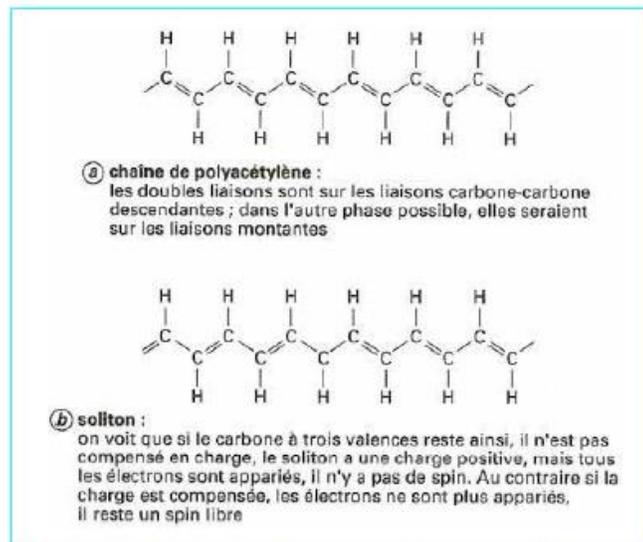


Figure 28 – Polymères conducteurs : chaîne de polyacétylène et soliton

Figura 2.7 Polímeros conductores: cadena de polietileno y solitón [9, 10].

Como se puede ver en la Figura 2.7-b, existen zonas en la cadena que poseen configuraciones diferentes, entre las cuales se tiene a un carbón con tres enlaces simples que sirve como límite para separarlas. A la zona en la que se localiza este carbón se denomina solitón.

De la diferencia en las distancias entre átomos de carbón en los enlaces dobles sencillos, ese solitón hace sentir su influencia elásticamente (y eléctricamente) sobre una zona que puede abarcar hasta una decena de distancias interatómicas.

Una vez el solitón creado, es decir la pared entre dos dominios existentes en la cadena polimérica, ese solitón puede desplazarse, pero, además, el carbón que carece de un enlace le falta un electrón para asegurar su neutralidad. El solitón así posee una carga ($Q = e$) positiva. Por lo contrario, todos los electrones de los enlaces sencillos esta apareados, por lo que no existe espín ($s = 0$) libre. Por lo cual, el solitón está cargado positivamente y no posee espín (Figura 2.8).

Si ahora, se dopa al sistema con un donador de electrones, se introduce un electrón a la cadena y el solitón se vuelve neutro, en virtud a que la carga del carbón se neutraliza ($Q = 0$). Por lo contrario, se introduce un espín ($s = \frac{1}{2}$). Si se mete otro electrón al sistema nuevamente el solitón se carga ($Q = -e$), pero ahora negativamente y los espines de los electrones se neutralizan ($s = 0$). En los tres casos se

pueden considerarse análogos químicos: el solitón neutro es un radical libre y los solitones cargados pueden ser vistos como iones sin espín.

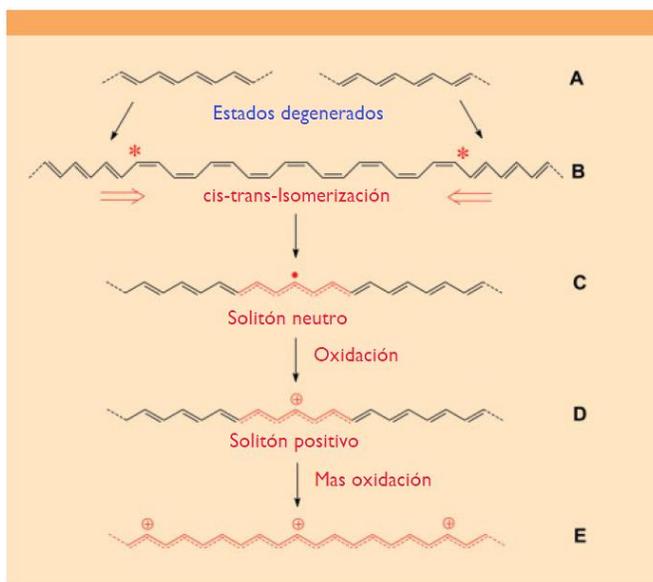


Figura 2.8 Esquema de la formación de los tres casos de solitones. [Figura adaptada de 15].

Considerando lo anterior se puede ver que los solitones permiten pasar de una estructura a otra (y viceversa) por lo que pueden formarse (o destruirse) por pares, ya que si uno de los solitones creado está cargado positivamente el otro lo está negativamente.

Así, el solitón se presenta como un defecto que separa en dos partes a la cadena polimérica que presentan una fase inversa de la alternancia de los dobles y simples enlaces. El solitón cargado posee una carga $\pm e$ pero un spin nulo ($s = 0$).

(b) Polaron/bipolaron. Si bien se ha comprobado la existencia de solitones estables por dinámica molecular, cuando se introduce un agente dopante el cual tienen la capacidad de ceder electrones y se adiciona un electrón al polímero entonces se produce la formación de polarones. Estas especies pueden visualizarse como la unión de dos solitones: uno cargado y otro neutro. Adicionalmente si se inyecta otro electrón al polaron entonces se produce un bipolaron.

Es importante señalar que éste proceso se puede producir también cuando se sustraen electrones del material polimérico, por ejemplo, el retiro de un electrón conduce a la formación de un polaron, es decir de un radical catión de carga $+|e|$ y de espín igual a $1/2$. La aparición de un polaron necesita una cierta

energía, dado que es acompañada de una deformación local de la cadena macromolecular [16]. Cuando se retira un segundo electrón de la cadena carbonada, se puede dar alguna de las siguientes situaciones: (i) formación de un segundo polaron en otro lugar de la cadena y producir una nueva deformación local, (ii) aprovechar la deformación preexistente y recombinarse con el primer polarón para producir un bipolaron de carga $+2|e|$ y de espín nulo.

Considere que cuando se forma un polaron sobre una cadena macromolecular en la que ya contiene a uno, éste se coloca a una distancia de varias unidades monoméricas del primero, con la finalidad de minimizar las repulsiones electrostáticas entre las diferentes especies cargadas.

Un bipolaron da lugar a repulsiones coulombicas entre las dos cargas positivas, pero su formación parece favorecida en el sentido donde ella "ahorra" la energía necesaria a una segunda deformación local de la cadena. De acuerdo con la bibliografía [17] el bipolaron es más estable termodinámicamente que el polaron. Así, mientras más alta sea su concentración en el material polimérico, los polarones se recombinan de todas formas en bipolarones.

Polarones y bipolarones son las excitaciones elementales producidas por el dopaje para introducir las especies de carga. [12,16]. El polaron es una carga positiva o negativa única asociada con la deformación local de la cadena de polímero. Se localiza en un número finito de ciclos y es tanto un portador de carga ($\pm e$) como un portador de giro (o spin) ($1/2$). El bipolaron es una cuasi partícula en la que las dos cargas se acomodan en la misma deformación local de la cadena. El bipolaron tiene una carga $\pm 2e$ pero tiene un giro (spin) cero ($s = 0$).

2.3 Conducción eléctrica de los polímeros conductores electrónicos

Una de las propiedades de estos materiales por las que son muy valorados es la conducción eléctrica, la cual puede alcanzar valores muy cercanos a los de un metal [18]. Para que esto se pueda producir no es suficiente que en su estructura se encuentren enlaces simples y dobles alternados, sino que es necesario que existan especies que transporten carga. Como venimos de ver un polímero conductor posee partículas denominadas solitones, polarones y bipolarones que poseen cargas positivas o negativas. Son estas partículas las encargadas de transportar carga, y por tanto de generar el proceso de conducción eléctrica estos materiales.

Considérese al poliacetileno para ilustrar este proceso, Figura 2.9.

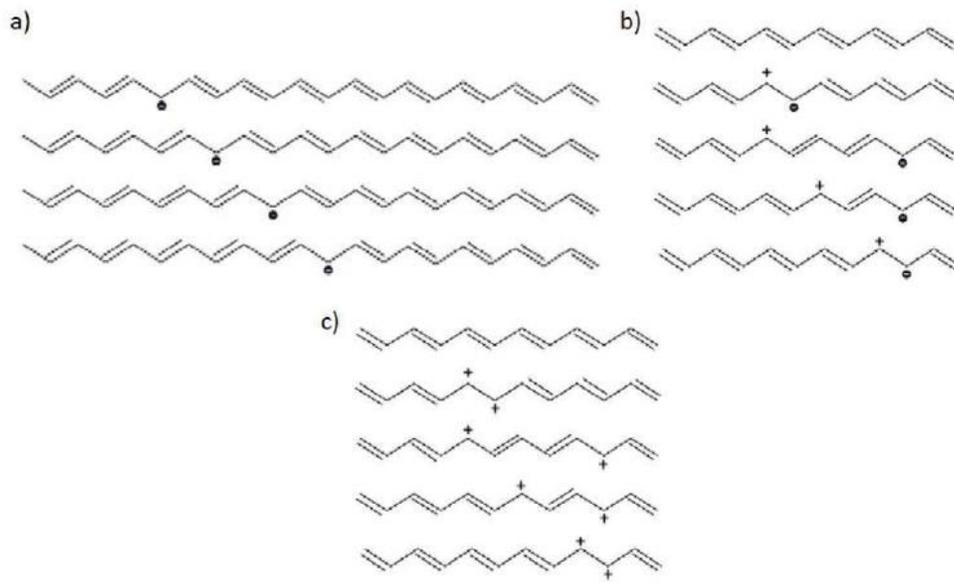


Figura 2.9 (a) La formación de un solitón en trans-poliacetileno retiene la misma degeneración energética que antes. La carga se transporta a medida que el solitón salta a lo largo de la cadena de carbono. (b) Este diagrama muestra un mecanismo para el transporte de un polarón a lo largo del trans-poliacetileno. La longitud del polarón puede variar, ya que el electrón solitario y el agujero se mueven independientemente. (c) El mecanismo para el transporte de bipolaron es análogo al transporte de polaron.

Cuando un solitón es formado uno de los átomos adyacentes puede cambiar su estado desde un estado de enlace π con el átomo terciario a un estado de enlace π con el átomo primario en cuestión. Cabe señalar que estos dos estados son también degenerados entre sí y el proceso puede ocurrir espontáneamente. Un solitón puede deslocalizarse y se considera el portador de carga fundamental en una estructura de dobles enlaces conjugados.

En otras palabras, no es probable que un electrón en particular se mueva a través de la cadena de átomos, sino que es simplemente el orden de las combinaciones de pares en el polímero que cambia, permitiendo que el solitón lleve la carga a lo largo de la cadena. Esta es la razón por la cual el solitón y las partículas relacionadas, como el polarón y el bipolaron, a menudo se denominan cuasi partículas. Un solitón es como un fermión porque tiene un valor de espín de $\pm 1/2$; sin embargo, difiere del portador de carga tradicional, los electrones, en que tiene carga cero.

Un polarón es otro tipo de portador cargado en polímeros de doble enlace conjugado con spin $\pm 1/2$. Sin embargo, a diferencia del solitón, el polarón tiene una carga eléctrica de $\pm e$. En muchos de estos tipos de polímeros, es una práctica común dopar el polímero con iones cargados positiva o negativamente para

hacerlo más conductor de electricidad. Aquí, "dopante" se usa para referirse a un aditivo químico, que puede cambiar las propiedades del polímero, en oposición al uso más común de la palabra en física de semiconductores. Cuando el polímero está dopado con iones negativos, como es más común, algunos de los átomos de carbono en la cadena obtienen una carga formal positiva. Esta alteración del sistema permite un mecanismo adicional para el transporte de carga; el "hueco" tradicional de electrones puede transportar carga a lo largo de la cadena de polímero. El polaron, entonces, existe como un acoplamiento de esta carga positiva con el electrón no apareado de un solitón. Sin embargo, a diferencia de un solitón, el polaron tiene una cierta longitud, dada por la distancia entre el electrón acoplado y el hueco. Esta distancia disminuye a medida que aumenta la concentración de aniones dopantes. Además, como se esperaba, el número de polarones continúa aumentando a medida que se agregan más iones.

Tenga en cuenta que, en las imágenes (Figura 2.9), sin embargo, no se muestran los contraiones; no pueden designarse a un átomo de carbono específico porque la carga positiva está deslocalizada.

Cuando la concentración de contraiones (iones dopantes) aumenta más allá de cierto valor, dos polarones pueden juntarse para formar otra cuasipartícula llamada bipolarón. Al igual que los polarones, los bipolarones tienen una cierta longitud; esta longitud ahora se define por la distancia entre dos de los átomos cargados positivamente. En comparación con el solitón y el polaron, el bipolaron es único en el sentido de que es una partícula bosónica con valores de espín cuántico de 0 o 1, pero un bipolaron tendrá una carga de $\pm 2e$. Las formaciones de un solitón, un polaron y un bipolaron se representan en la Figura 2.9.

2.3.1 Teoría de bandas

Los efectos en la conducción eléctrica de solitones, polarones y bipolarones se pueden describir de manera efectiva utilizando la teoría de bandas [9]. De acuerdo con esta teoría, los polímeros conductores electrónicos no dopados pueden considerarse semiconductores. Por lo tanto, la energía prohibida o gap entre las bandas de valencia y la de conducción es relativamente pequeña, del orden de 3 eV, por lo que se pueden usar ciertos medios para permitir que los electrones de valencia se exciten y pasen a la banda de conducción, por ejemplo, la temperatura o una diferencia de potencial eléctrico. Sin embargo, si se inyectan o sustraen más de un electrón al material (ionización) se forman las especies cargadas mencionada arriba: solitones y polarones, las cuales se propagan a lo largo de la cadena conjugada.

El proceso de ionización requiere que un electrón tenga al menos suficiente energía para saltar del nivel de energía ocupado más alto al nivel de energía desocupado más bajo, sin ayuda. Sin embargo, en el caso de un polaron, el nivel de energía desocupado más bajo aumenta y el nivel de energía ocupado más alto disminuye, en un valor correspondiente a la energía de enlace del polaron. Por otra parte, la energía gap para un bipolarón se reduce aún más, en una cantidad correspondiente a la energía de acoplamiento de dos polarones. Las situaciones se presentan en la Figura 2.10.

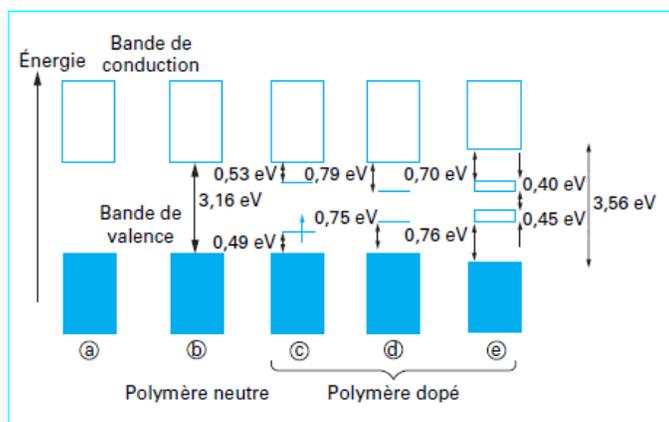


Figura 2.10 Evolución del diagrama de nivel de energía durante el dopaje de un polímero conductor no degenerado (polipirrol) [9].

Este concepto puede extenderse a la idea de que la conductividad del polímero puede depender de la concentración de dopantes. La concentración de dopante está directamente relacionada con el número de átomos cargados positivamente a lo largo de la cadena y, por lo tanto, con la concentración de polarones. Posteriormente, con un número creciente de polarones, habrá más polarones que se acoplarán entre sí para formar bipolarones. Para polímeros altamente dopados, los niveles de energía del bipolaron se extienden a nuevas bandas de energía, de la misma manera que los niveles de energía atómicos tradicionales forman las bandas de energía de conducción y valencia. Esto da como resultado una banda prohibida energética mínima. Estas bandas de energía entre la conducción original y las bandas de valencia permiten que una mayor población de electrones transporte carga vía este nuevo arreglo de niveles de energía disponibles. Todo este proceso muestra cómo el dopado de polímeros conductores de la electricidad puede conducir a una disminución de la banda de energía prohibida para la excitación electrónica, lo que ayuda a aumentar la conductividad del material.

2.3.2 Efecto del desorden en la conducción de los polímeros conductores electrónicos

Los polímeros conductores en su mayoría no están desordenados homogéneamente, son parcialmente cristalinos y parcialmente desordenados. La vista esquemática del polímero desordenado de manera no homogénea se muestra en la Figura 2.11 [19].

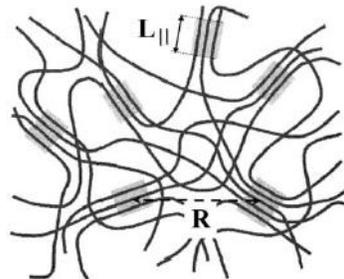


Figura 2.11 Representación esquemática del arreglo estructural de los hilos de la polianilina [19].

En este esquema, la estructura del polímero consiste en regiones cristalinas consideradas como islas metálicas (granos) a nanoescala incrustadas en un medio amorfo pobremente conductor. En estas islas la superposición de las cadenas poliméricas o el arreglo de las mismas es muy alto por lo que el transporte electrónico es del tipo metálico. En tanto que fuera de las regiones cristalinas, el orden de la cadena es deficiente por lo que la conductividad eléctrica es baja o casi nula. De esta forma, los electrones que participan en el transporte de carga se mueven más fácilmente a través de regiones metálicas de alta cristalinidad, pero se encuentran con barreras de regiones de baja cristalinidad en el borde de los granos. Debido a su alto peso molecular, las cadenas poliméricas individuales pueden pertenecer a más de una isla metálica bien ordenada y formar una red amorfa entre islas vecinas. De acuerdo con diferentes autores, las regiones cristalinas pueden alcanzar dimensiones de hasta 8 nm, mientras que las regiones amorfas desordenadas se extienden entre las regiones ordenadas en una distancia comparable a los tamaños de las islas metálicas (es decir, el 50% de la cristalinidad), y pueden alcanzar hasta 1.6 nm, Figura 2.12 [20].

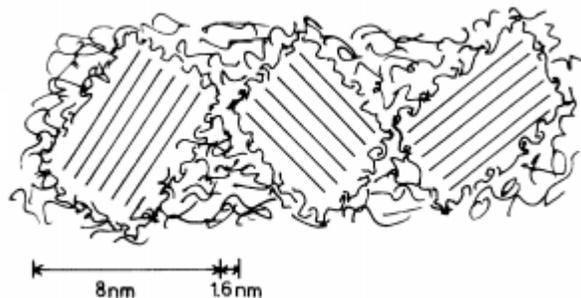


Figura 2.12 Vista esquemática de la morfología de las regiones metálicas cristalinas y las barreras amorfas [20].

Como se puede imaginar existe una dificultad de los electrones a superar las zonas de alto desorden, por efecto túnel, por lo que se ha propuesto el mecanismo de saltos entre granos metálicos (Charging Energy Limited Tunnelling: CELT) [21]. EL modelo CELT fue originalmente propuesto para los metales granulares en los que el fenómeno de conducción toma lugar entre granos conductores de pequeña talla separados por barreras aislantes. La adaptación a los polímeros conjugados toma en cuenta las especificaciones de estos materiales fuertemente desordenados (heterogeneidades de dopado de los polímeros conductores, por ejemplo) cuya conductividad σ es inferior a 100 S cm^{-1} . La adaptación de este modelo concierne la naturaleza del estado conductor, así como el origen y las características de los granos conductores. Estos últimos son descritos en términos de cúmulos polarónicos, es decir de regiones fuertemente dopadas resultado de una distribución heterogénea de los contraiones, en los que el movimiento de los portadores de carga entre cadenas poliméricas adyacentes toma lugar por efecto túnel asistido por los dopantes. La conductividad está gobernada por un mecanismo de saltos entre esos cúmulos polarónicos muy conductores separados por zonas de baja tasa de dopado. Por lo tanto, la morfología de las cadenas poliméricas en las regiones entre islas metálicas desempeña un papel crucial para el transporte de carga en el polímero no homogéneo, dado que la localización de la carga es la principal fuente de resistividad eléctrica. De acuerdo con esto, la longitud de localización entre islas metálicas (L), juega un papel esencial para el transporte de carga a través de los estados localizados, así como de la morfología de las regiones desordenadas. Por ejemplo, L o L_{loc} es más grande para la forma de varilla (con más cadenas paralelas) y más pequeña para la morfología en forma de bobina de la red amorfa entre granos, Figura 2.13.

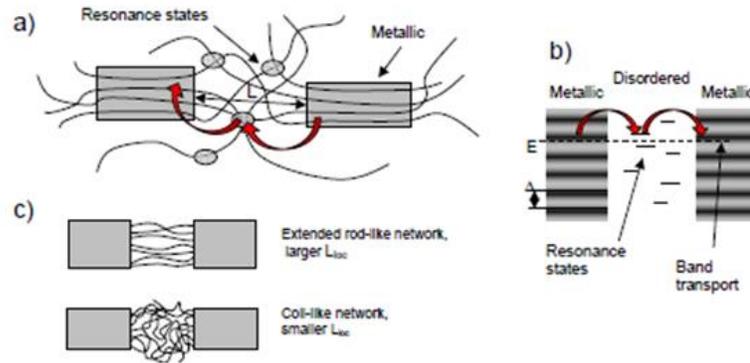


Figura 2.13 (a) Acoplamiento eléctrico entre las zonas metálicas y no metálicas de la polianilina, (b) Estructura de bandas del acoplamiento y (c) Representación de la influencia de la red amorfa en el transporte eléctrico.

De acuerdo con este modelo la conductividad puede ser expresada en términos de la temperatura por la Ecuación (2.3):

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp \left[- \left(\frac{T_o}{T} \right)^\alpha \right] \quad (2.3)$$

con $\alpha = \frac{1}{2}$ y T_o dada por:

$$T_o = \frac{8U s^2}{k d} \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{s}{d}} \quad (2.4)$$

en la que k es la constante de Boltzmann, s es la distancia media entre cúmulos polarónicos, d es su diámetro medio y U es la energía de repulsión coulombica entre dos polarones.

En conclusión, los polímeros conductores electrónicos poseen, como los metales, un numero de portadores de carga constante (independiente de la temperatura) y deben ser dopados, como los semi-conductores, para poseer valores de conductividad elevados. Pero ellos difieren de esas dos clases de materiales por la naturaleza de los portadores de carga, que no son los electrones o los huecos deslocalizados en las bandas de conducción o de valencia, sino:

- por semi partículas cargadas localizadas en la banda prohibida (polarones, bipolarones y solitones); la conducción procede entonces por saltos de los portadores de carga de un estado localizado a otro y no por propagación de los electrones o los huecos en la red;
- por estados electrónicos extendidos, en el caso de sistemas del tipo metálico.

Además, relacionado al dopado, éste difiere del que ocurre con los semiconductores inorgánicos en el que los estados que aparecen en la banda prohibida son intrínsecamente del material polimérico y no del agente dopante.

2.4 Polianilina: un polímero conductor con propiedades particulares

Uno de los polímeros más versátiles y por tanto más estudiados es la polianilina (PAni) [22-24]. Este PCE se encuentra constituido por unidades monoméricas de anilina, cuyos anillos aromáticos están ligados entre sí en la posición *para* por los átomos de nitrógeno (estructura ideal), Figura 2.14.

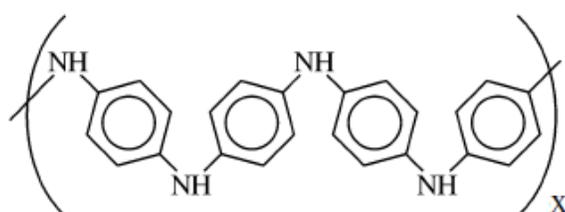


Figura 2.14 Estructura ideal de la polianilina [22].

Entre las particularidades de este material polimérico es que se puede adoptar diferentes formas, según la Figura 2.15:

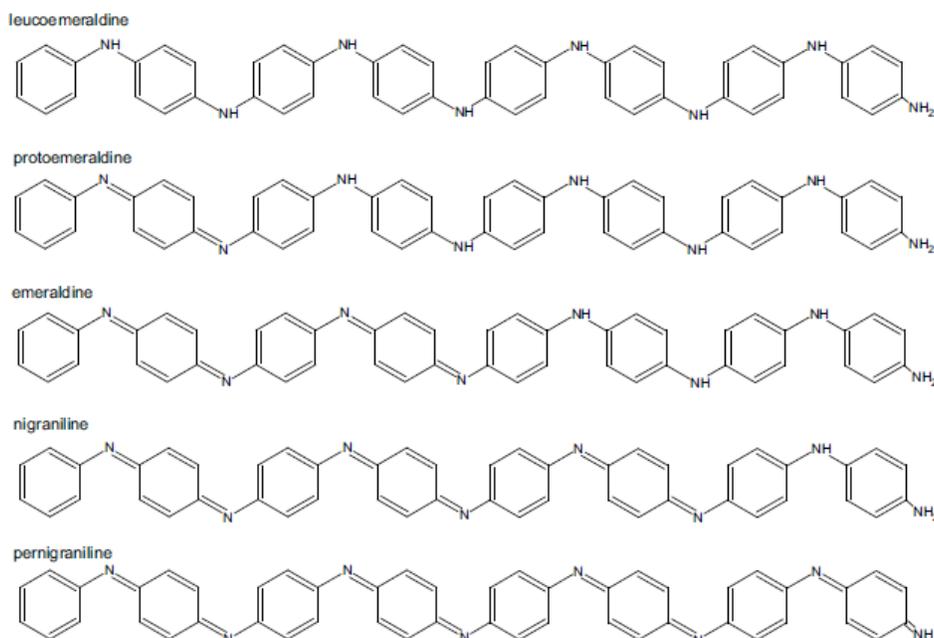


Figura 2.15 Octameros de estado de oxidación variable de anilina [25].

Sin embargo, la polianilina se encuentra en tres estados de oxidación o formas principales estables interconvertibles, que, a diferencia de los otros PCE, pueden ser protonadas o no y presentar diferentes propiedades, Figura 2.16.

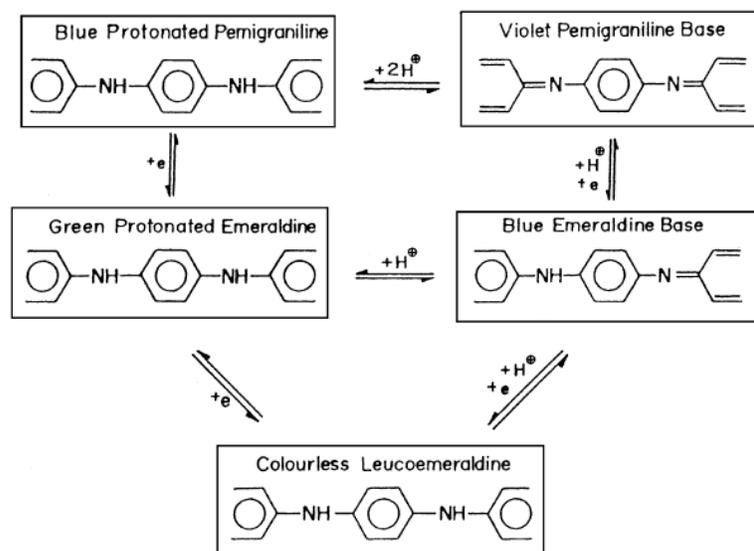


Figura 2.16 Formas PANI y sus interconversiones.

Estas formas se pueden representar de manera condensada según la fórmula general mostrada en la Figura 2.17:

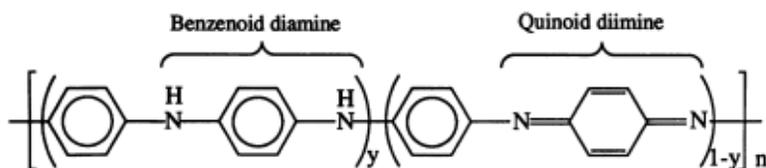


Figura 2.17 Representación esquemática de las dos unidades principales en la polianilina [26].

De acuerdo con esta representación, las diferentes formas químicas de la PANi resultan de la combinación en diferentes grados de unidades en las que se encuentran anillos bencénicos separados por grupos imino (grupo bencénico) y/o amino (grupo quinoide). Según esto, los dos grupos poseen átomos de nitrógeno cuyos grados de oxidación pueden generar las tres formas estables de la PANi, mencionadas arriba, que difieren en su condición redox, y que le confieren no solo diferentes propiedades como el color sino una electroactividad variada. Por ejemplo, la pernigranilina es la forma más oxidada y poseen una

coloración oscura, en tanto que la leucoemeraldina es la forma que posee el mayor grado de reducción y presenta un color verdoso, Figura adaptada 2.18. Entre ellas se encuentra la emeraldina con un grado de oxidación intermedio.

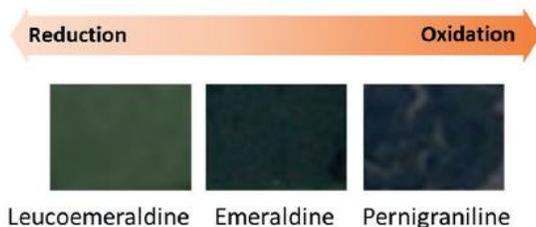


Figura 2.18 Propiedad del color de las diferentes formas químicas de la polianilina [adaptada de 27].

La interconversión de estas tres formas de la PAni se puede observar cuando a un depósito sobre un electrodo metálico se le aplica un barrido de potencial, Figura 2.19 [28, 29].

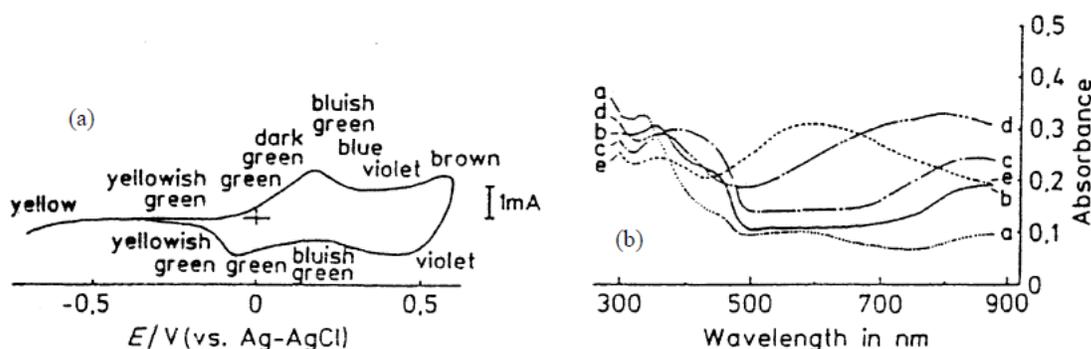


Figura 2.19 (a) Voltammograma cíclico y los cambios de color en la película PAni sobre Pt y sumergida en una solución acuosa de HCl 10^{-2} M que contiene 0.2 mol/dm^3 de LiCl, velocidad de exploración: 10 mV/s. (b) Espectros de absorción de la película PAni formada sobre un vidrio Nesa sumergido en una solución acuosa de HCl 10^{-2} M que contiene 0.2 mol/dm^3 de LiCl medido después de aplicar potenciales de: (a) -0.7V , (b) 0V , (c) 0.2V , (d) 0.5V y (e) 0.7V vs. Ag-AgCl [28, 29].

Según esta Figura, la transición de la polianilina en sus diferentes estados de oxidación se produce en dos etapas de transferencia de carga. La primera etapa de oxidación de la PAni conlleva a pasar del estado leucoemeraldina al estado emeraldina protonada, y viceversa, correspondiente al primer par de picos en el voltamperograma (entre 0 y $+0.25 \text{ V/Ag-AgCl}$). La segunda etapa es la oxidación (o reducción), progresiva pero incompleta, según la figura, de la emeraldina en pernigranilina (o viceversa); ello es descrito por un segundo par de picos localizados entre $+0.25$ y $+0.5 \text{ V/Ag-AgCl}$.

Cabe señalar que estos diferentes estados redox de la PANi influyen en otras propiedades como la hidrofobia y la morfología de la superficie de los depósitos. Por ejemplo, dado que la forma reducida posee grupos amino, -NH, éste le confiere propiedades hidrófobas a la superficie del material; mientras que la forma oxidada posee principalmente grupos imino, -N=, por lo que la superficie poseerá un carácter hidrófilo. Estos dos grupos son también responsables de la morfología de la superficie, por ejemplo, en el primer caso la superficie será ondulada debido a la ausencia de interacciones entre los grupos amino, mientras en el segundo, las repulsiones electrostáticas entre los pares de electrones en el nitrógeno generarán una superficie lisa. Como veremos a continuación esto es también válido cuando la PANi se dopa.

2.4.1 Dopado de la polianilina (PANi)

Como ya se mencionó en párrafos arriba, una de las propiedades particulares de los PCE es el proceso de dopado. Este proceso se puede llevar a cabo por diferentes modos, químico o electroquímico, en los que se sustraen o se adicionan electrones al polímero empleando ya sea una especie química o una perturbación electroquímica. En el caso de un dopado p (por oxidación, más frecuentemente que el dopado n, obtenido por reducción), se observa principalmente la entrada de aniones en la matriz polimérica, dando lugar a la formación de una sal del polímero según sea el caso. Para la polianilina este proceso se puede llevar a cabo por una vía adicional: protonación, Figura 2.20. De acuerdo con este proceso se pueden producir otras formas químicas, de las tres principales señaladas anteriormente, con propiedades bien definidas.

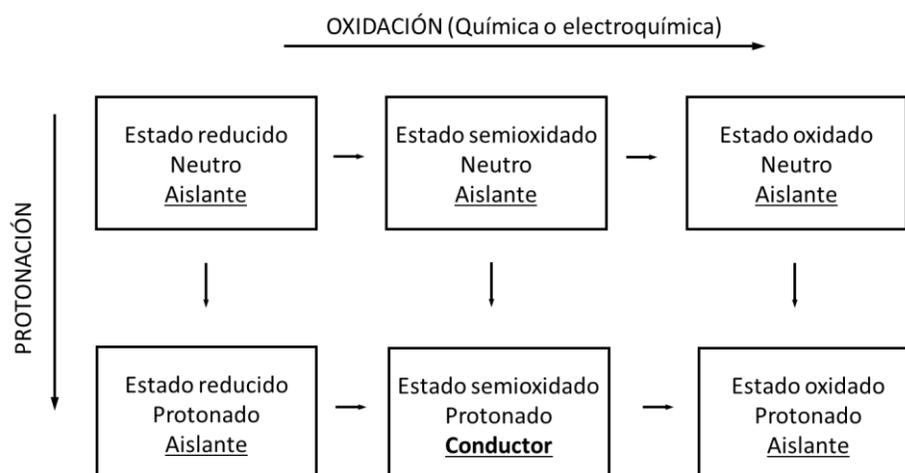


Figura 2.20 Oxidación y protonación de la polianilina [adaptada de 16].

De acuerdo con la información existente en la literatura la emeraldina sal es la que cuenta con una alta conductividad eléctrica; mientras que las otras formas no protonadas o reducidas poseen un carácter aislante.

Resulta importante señalar que en el caso de la interconversión entre la emeraldina base y la emeraldina sal se produce vía una redistribución de los grupos nitrogenados para dar una estructura en la que los grupos imino y amino (cuaternario) están distribuidos homogéneamente, lo que permite una óptima conducción eléctrica de este compuesto, Figura 2.20.

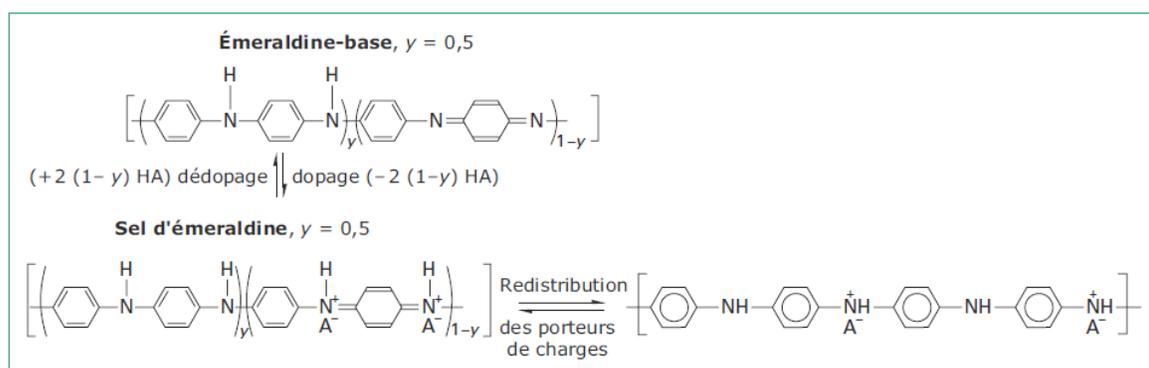


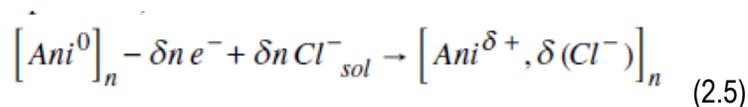
Figura 2.20 Proceso de dopado de la polianilina: la polianilina (base de emeraldina) se protona en condiciones ácidas en polianilina conductora (sal de emeraldina) [30].

Cabe mencionar que en ambos casos de dopado, químico y ácido, los procesos son prácticamente reversibles, lo que implica que el polímero puede pasar del estado dopado al no dopado en un número elevado de veces. Sin embargo, en este ciclo de procesos dopado-desdopado, si el número es demasiado elevado, esto puede provocar cambios en las propiedades fisicoquímicas de los polímeros debido a la entrada y salida de los iones dopantes. Esto se debe a que se producen distorsiones estructurales en la cadena polimérica en las proximidades en donde se localizan las cargas desarrolladas por la oxidación/reducción, las cuales pueden ser permanentes [31], lo que pueden llevar a su degradación completa e irreversible. De igual forma se ha encontrado que el dopado de la PANi es función del tipo de ácido utilizado y de otros parámetros como se discutirán a continuación.

2.4.2 Dopado electroquímico de la polianilina

El proceso de sustracción de electrones de la cadena polimérica puede llevarse a cabo mediante un método electroquímico a partir de la forma totalmente reducida del polímero (forma leucoemeraldina base)

con la correspondiente inserción de contraiones para formar la polianilina semioxidada (emeraldina protonada) representada por la ecuación química (2.5):



donde $[Ani^0]_n$ representa la forma totalmente reducida de la polianilina y δ se denomina grado de dopado, el cual representa la cantidad de unidades monoméricas cargadas en relación a las unidades deslocalizadas y puede adoptar valores entre 0.6 y 0.75. De acuerdo con esto, algunas de sus propiedades son fuertemente afectadas como la conductividad del material polimérico, Figura 2.21.

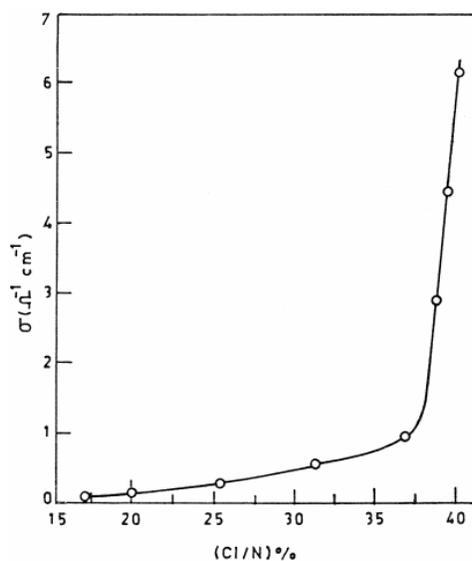


Figura 2.21 Variación de la conductividad de PANI a temperatura ambiente, 300 K, con concentración de dopante (Cl/N)% [32].

Según esta Figura, la conductividad de la PANi a 300 K ve aumentada su conductividad considerablemente si la concentración de dopante es superior al 35%. Como lo vimos en párrafos precedentes, y como lo veremos más adelante con más detalles, la formación de bipolarones es favorecida por la cantidad de iones dopantes y por lo tanto se espera que este proceso afecte favorablemente la conductividad de la PANi.

Como ya se mencionó anteriormente, el paso de una forma dopada a otra no dopada de forma dinámica, por ejemplo, cuando se varía una perturbación como el potencial de electrodo en función del tiempo, como es cuando se utiliza la voltamperometría cíclica, entonces se pueden identificar los fenómenos de conversión de las diferentes formas de la PANi.

Si adicionalmente, a este tipo de perturbación dinámica se le acopla una herramienta en la que se detecten las variaciones de masa (Δm) que toman lugar durante el dopado/desdopado de la PANi, por ejemplo, empleando una microbalanza de cuarzo con las que Δm están registradas como variaciones negativas de frecuencia $-\Delta f$, se puede obtener información adicional, Figura 2.22 [33].

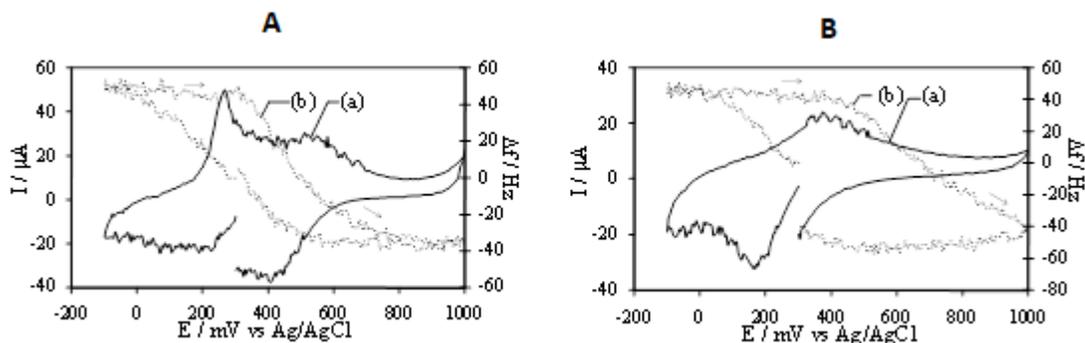


Figura 2.22 Respuesta (a) voltamperométrica y (b) de cambio de frecuencia de PANi utilizando (A) H₂SO₄ y (B) HCS (ácido canforsulfónico). Las películas fueron depositadas sobre un electrodo de Au (0.1963 cm²) previamente modificada con PANi en medio de ácido sulfúrico. Velocidad de barrido 50 mV s⁻¹ [33].

En la Figura 2.22 se presentan los voltamperogramas y los cambios de masa registrados durante los barridos de potencial empleando (A) H₂SO₄ y (B) HCS (ácido canforsulfónico). Las respuestas potenciodinámicas observadas (curvas a) características de la PANi en estos medios ácidos. En lo que respecta a los cambios de frecuencia (curvas b), para las películas estudiadas, se observa que al inicio del barrido (a valores de potencial donde no ocurre ningún proceso) la frecuencia se mantiene constante. Cuando se alcanza el valor del primer pico de oxidación, se observa que la frecuencia disminuye, lo que indica que la masa se incrementa debido a la incorporación de cargas negativas del medio, las cuales se incorporan a la película para electroneutralizar las cargas negativas generadas durante la oxidación. Esta disminución continúa hasta que se pasa el segundo pico de oxidación del polímero. Cuando se invierte la dirección del barrido, la frecuencia se incrementa hasta alcanzar el valor original. Esto en razón a que durante la reducción disminuyen las cargas positivas de la película, por lo que se expulsan las cargas negativas incorporadas.

Es necesario señalar que la trayectoria seguida cuando se emplea H₂SO₄ es más reversible que cuando se usa HCS, probablemente debido a que el HCS es mucho más grande que el H₂SO₄, por lo que su expulsión es más difícil.

La variación de frecuencia durante la oxidación de PANI en H_2SO_4 y HCS fue alrededor de 80 Hz en ambos medios. Siendo este resultado diferente a lo pensado, puesto que se esperaba que los cambios de frecuencia fueran mayores en presencia de HCS debido a que la masa del anión es mayor. Este comportamiento puede deberse a que en algunos casos el CS^- se incorpora de manera irreversible a la película de PANI introduciéndole cargas negativas.

2.4.3 Dopado ácido-base

En este tipo de dopado el número de electrones en el polímero no varía. El uso de un ácido fuerte como el HCl o el $HClO_4$, permite la protonación preferencial de todos los grupos imino y una posterior redistribución de los portadores de carga para generar la sal de la emeraldina [34]. Del mismo modo, cuando se utilizan a HCl, H_2SO_4 y $HCOOH$, este último ofrece un mejor proceso de dopado debido a cuestiones estéricas. El $HCOOH$ causa un menor grado de conjugación en el polímero, así como también una mejor transferencia de carga entre las cadenas poliméricas de la polianilina [35]. En la literatura se ha medido la acidez de cada uno de los grupos ácido/base en el polímero y se ha podido determinar el pka de los grupos amino e imino: 2.5 y 5.5 respectivamente. De acuerdo con esto, el pH del medio debe influir marcadamente en las propiedades conductoras del polímero.

Como se puede intuir, la influencia del pH de la solución debe afectar la respuesta voltamperométrica de la polianilina. En la literatura se observa claramente esto en la siguiente Figura 2.23 [36].

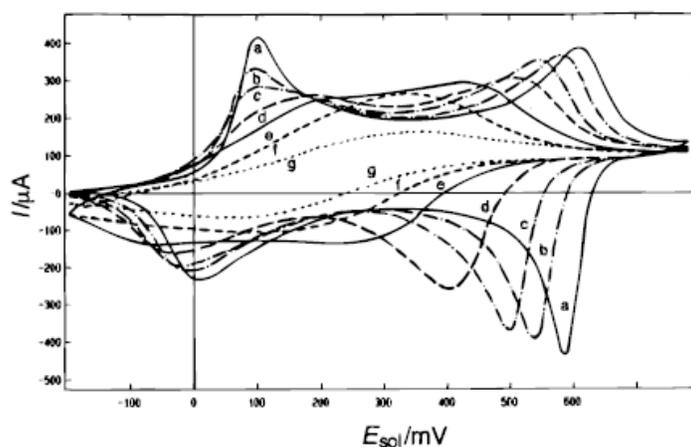


Figura 2.23 Voltamperogramas de Au/Pt electrodos modificados con PANI en soluciones de diferente pH: (a) pH = 1; (b) pH = 2; (c) pH = 3; (d) pH = 3.5 ; (e) pH = 4; (f) pH = 5; (g) pH = 6; velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} .

Como se observa de esta figura, los ΔE de los picos de corriente asociados a la transformación entre las formas químicas va disminuyendo conforme el pH va disminuyendo. Según los autores del trabajo, los procesos redox involucrados en la interconversión de las diferentes formas químicas necesita de la participación de los protones y por tanto de la acidez del medio. Esto se ve reflejado en la conducción del material polimérico, ya que al aumentar el pH la PANi pasa de una forma conductora (curva a), por tanto el voltamperograma presenta la forma típica, a una forma no conductora y el voltamperograma adopta la forma de un material aislante (curva g).

2.4.4 Mecanismo de conducción de la polianilina

La PANi tiene, como ya se mencionó en párrafos arriba, un sistema de superposición orbital π conjugado, que conduce al transporte continuo de electrones a través de la cadena principal del polímero. Esta estructura molecular conjugada permite un transporte de carga efectivo a lo largo de la cadena siempre que los portadores de carga estén disponibles. Se ha observado que el valor de conductividad varía de 10^{-10} a 10^2 Scm^{-1} dependiendo de la concentración de los dopantes utilizados. PANi exhibe varios estados de oxidación: (a) leucoemeraldina: la forma completamente reducida, (b) pernigranilina y (c) base de emeraldina (EB) (EB dopada se conoce como sal de emeraldina). Las dos formas anteriores de PANi y EB son completamente de naturaleza no conductora, mientras que el EB puede ser dopado con ácido protónico para formar sal emeraldina (forma conductiva). La base de PANi muestra un comportamiento aislante, y cuando se convierte a su forma de sal en medio ácido, se introducen defectos de carga en forma de polarones. Los ácidos protonados más utilizados son HCl, H_2SO_4 y HI y también ácidos orgánicos como el ácido alcanfor sulfónico (CSA) y el ácido dodecibencenosulfónico (DBSA). Ambos tipos de ácidos han demostrado una forma similar de activar el comportamiento conductivo de PANi. El EB tiene proporciones iguales de sitios de amina (reducida) y quinonoides (oxidados) cuyos sitios oxidados se protonan en medio ácido. En este caso, el par solitario en el átomo de nitrógeno de la estructura quinonoide juega un papel importante en el mecanismo de conducción de PANi.

La forma EB de PANi cuando se protona se transforma en formas protónicas conductoras: polarónica y bipolarónica, como se ve en la Figura 2.24 [37]. Sin embargo, existe cierto debate sobre la estabilidad de las dos formas. Según algunos autores, la forma polarónica es más estable que la forma bipolarónica, y para otros, es exactamente lo contrario. Se observó que la protonación de PANi - EB con ácidos HX conduce a una estructura sin spin conocida como bipolaron. Sin embargo, finalmente se reorganiza más

para formar una red polaron deslocalizada, mejor conocida como sitio catiónico radical de polisemiquinona.

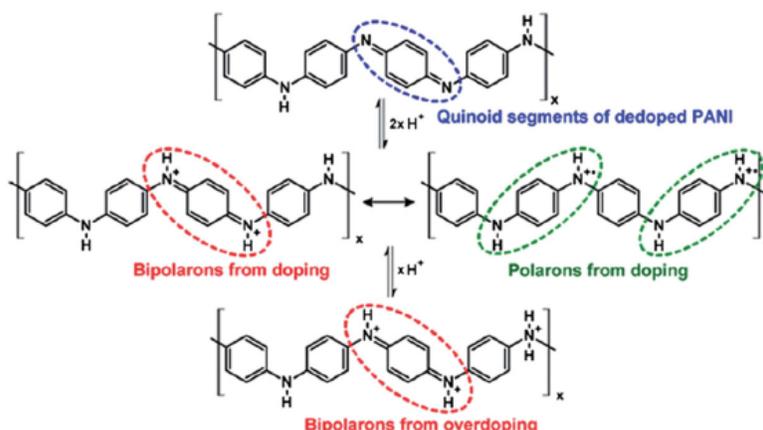


Figura 2.24 Representación esquemática del estado polarónico y bipolarónico de la polianilina (PAni) [37].

PAni posee un comportamiento semiconductor; y, por lo tanto, requiere dopaje con ciertas moléculas próticas para lograr una alta conductividad. DBSA y CSA se utilizan principalmente como agentes de dopaje para quienes el grupo sulfonato con carga negativa del ácido dopante se une con la cadena principal cargada positivamente de la sal de emeraldina a través de la atracción electrostática, proporcionando así una cadena lateral hidrófoba compatible con los solventes orgánicos. El complejo formado PAni (CSA) 0.5 mostró una mayor solubilidad que el complejo formado PAni (DBSA) 0.5 en *m*-cresol debido a la disponibilidad de más posibles sitios de asociación para PAni en caso de CSA en comparación con DBSA (grupo carbonilo adicional presente en CSA aparte del anión sulfónico).

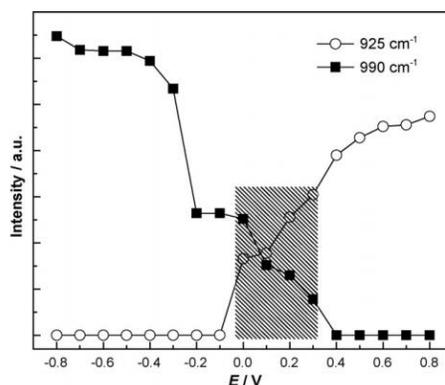


Figura 2.25 Gráfico de intensidades Raman de 990 cm^{-1} -band y 925 cm^{-1} a diferentes potenciales aplicados [38].

La Figura 2.25 demuestra claramente la región potencial donde el estado polaron es dominante [38]. La disminución en la intensidad de la banda benzoide (aprox. 990 cm^{-1}) a -0.2 V coincide con el inicio de la corriente de oxidación observada desde el CV en la Figura 2.23. Las bandas vibratorias debidas a la forma quinoide (aprox. 925 cm^{-1}) aún no son visibles a -0.2 V , lo que puede correlacionarse simplemente con la falta de sensibilidad del método Raman a la pequeña cantidad de cationes formados a ese potencial. La intensidad de la banda quinoide se puede medir a 0 V , y aumenta a medida que el potencial se vuelve más positivo, alcanzando un valor estable después de 0.4 V . La región entre 0 y 0.3 V , sombreada en la Figura 2.25, corresponde al rango potencial donde el polaron es la especie dominante.

2.4.5 Influencia de la temperatura en las propiedades de la Polianilina

Es importante mencionar que estas propiedades de la PANi pueden modularse por diversos medios como la técnica de síntesis [39, 40], la naturaleza química del anión del ácido empleado durante su preparación [41, 42] o por las condiciones de operación, como lo es la temperatura de síntesis [43-45].

Así, la temperatura puede afectar positiva o negativamente al proceso de polimerización de la anilina en la membrana, adicionalmente a su efecto intrínseco sobre la cinética del proceso de formación del polímero. Por ejemplo, un polímero preparado a baja temperatura puede poseer una alta masa molar, lo cual afecta positivamente a la conductividad intracadenas del material en virtud a la alta cristalinidad del polímero obtenido. Sin embargo, por otra parte, la temperatura puede tener un efecto adverso sobre la polimerización al incrementar la difusión hacia la solución de los dímeros, trímeros, etc, formados durante la polimerización, sensible a la temperatura, de modo que un incremento en la temperatura puede disminuir la eficiencia de la polimerización.

Según esto, el efecto de la temperatura es determinante para fijar las propiedades del material polimérico, tanto en la electropolimerización, empleando un electrodo sólido, como en la polimerización química de la anilina; sin embargo, no se sabe cómo puede afectar a las propiedades de las membranas selectivas cuando son modificadas con este material. Por lo anterior en este trabajo presentamos los resultados de caracterizar las propiedades una membrana comercial de intercambio aniónico modificada con diferentes cantidades de polianilina a dos temperaturas diferentes. Se evalúa este efecto determinando diferentes parámetros relacionados a las propiedades de transporte de las membranas.

2.5 Conclusiones

Los polímeros conductores electrónicos son materiales que poseen diversas propiedades, las cuales son aprovechadas en diferentes dominios de la técnica. Entre estas propiedades se encuentra que su conductividad eléctrica puede rondar los valores que posee un metal, pero esta característica puede cambiar drásticamente si su condición redox se altera. Esta propiedad está ligada otras como su estructura, la cual a su vez depende de la temperatura y de las condiciones específicas de obtención, por ejemplo, la metodología química o electroquímica de preparación.

Un polímero que es importante entre estos materiales es la polianilina (PAni), ya que posee diversas características y propiedades que la hacen un material único. Por ejemplo, la PAni es el único polímero conductor electrónico que puede estar en tres formas químicas con grados de oxidación diferentes: emeraldina, pernigranilina y leucoemeraldina. Cada una de ellas posee propiedades particulares como conductividad eléctrica de un aislante o conductor metálico, diferente color o balance hidrofóbico/hidrofílico, una rugosidad particular o afinidad al agua diversa. Adicionalmente, la PAni es el único polímero que puede ser dopado mediante un proceso químico o electroquímico.

Debido a estas particularidades de la PAni ha sido objeto de estudio en diferentes dominios en las que sobresalen la prevención de la corrosión, la preparación de sensores, en la fabricación de músculos artificiales o últimamente para la modificación de las propiedades de transporte de membranas de intercambio iónico.

Referencias Bibliográficas

1. K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E. I. Iwuoha. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 11859–11875.
2. G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers- Intelligent Polymer Systems*, CRC Press, 3rd edition, 2008, cap. 4 y 5.
3. A. B. Kaiser. Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers- Effects of Heterogeneous Disorder. *Adv. Mater.*, 13 (2001) 927 -941.
4. B. D. Malhotra. *Handbook of Polymers in Electronics*. Editorial Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2002, p. 244.
5. A. K. Bakhshi. Electrically conducting polymers: from fundamental to applied research. *Bull. Mater. Sci.*, 18 (1995) 469-495.
6. P.-H. Aubert, C. Plesse, F. Vidal, C. Chevrot. Les polymères conducteurs électroniques. De la chimie aux dispositifs électroactifs. *L'Actualité chimique*, 422-423 (2017) 105-114.
7. T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* 9 (2017) 150-180.
8. A. K. Bakhshi. Electrically conducting polymers: from fundamental to applied. *Bull. Mater. Sci.* 18 (1995) 469-495.
9. A.-J. Attias. *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*. Techniques de l'Ingenieur, E1862 v1, Francia, 2002.
10. A.-J. Attias. *Polymères conjugués et électronique organique*. Techniques de l'Ingenieur, E1862 v2, Francia, 2017.
11. A. J. Heeger, S. A. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, 60 (1988) 781-850.
12. H. Sadki, M. N. Bennani, M. Bouachrine. Les polymères conjugués: Matériaux de futur. Propriétés et applications. *Revue Interdisciplinaire*, 1 (2016) 1-13.
13. B. D. Malhotra. *Handbook of Polymers in Electronics*. Editorial Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2002, Ch. 1.
14. T.-H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers* 9 (2017) 150-182.

15. M. Rehahn. Der Weg zu einer neuen Materialklasse Elektrisch leitfähige Kunststoffe. Chem. Unserer Zeit 37 (2003) 18-30.
16. L. Rebattet. (1994) Un polymere conducteur electronique, la polyaniline, en separation gazeuse : optimisation des proprietes de transport par traitement acido-basique alterne. Tesis de doctorado. Université Claude Bernard. Francia, Ch. 1.
17. J. L. Bredas, G. B. Street. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. Acc. Chem. Res., 18 (1985) 309-315.
18. D. L. Gochnauer, T. H. Gilani. Conduction Mechanism in Electrically Conducting Polymers. AJUR, 14 (2018) 49-56.
19. V. N. Prigondi, A. J. Epstein. Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. Synth. Met., 125 (2002) 43-53.
20. R. Pelster, G. Nimtz. Fully protonated polyaniline: Hopping transport on a mesoscopic scale. Phys. Rev., 49 (1994) 12718-12723.
21. L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro. Hopping in disordered conducting polymers. Phys. Rev. B 50 (1994) 5196-5203.
22. B. D. Malhotra. Handbook of Polymers in Electronics. Editorial Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2002, Ch. 8.
23. S. Picart, F. Miomandre, V. Launay. A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline... BuP, 95 (2001) 581-592.
24. R. J. Waltman, J. Bargon. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. Can. J. Chem., 64 (1986) 76-95.
25. T. A. Huber, A Literature Survey of Polyaniline, part 1, Polyaniline as a Radar Absorbing Material, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2003-014, 2003, Canada.
26. S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. G. Macdiarmid. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigranile bases. Phys. Rev. B 50 (1994) 12496-12508.
27. T. Kuno, Y. Matsumura, K. Nakabayashi, M. Atobe. Electroresponsive Structurally Colored Materials: A Combination of Structural and Electrochromic Effects. Angew. Chem. Int. Ed., 55 (2016) 2503 –2506.

28. M. Kaneko, H. Nakamura, T. Shimomura. Multicolour electrochromism of polyaniline film. *Makromol. Rapid. Commun.*, 8 (1987) 179-180.
29. P. R. Somania, S. Radhakrishnan. Electrochromic materials and devices: present and future. *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 117–133.
30. S. Reynaud, Procédé innovant pour la synthèse de composites intrinsèquement conducteurs. *Techniques de l'Ingenieur*, IN73 v1, Francia, 2007.
31. A. G. Cano Márquez (2006) Estudio electromicrogravimetrico del poli(ácido o-aminobencensulfonico): electrosíntesis y proceso de compensación de carga. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, Mexico. Cap. 1.
32. M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, S. Chatterjee. Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline. *Phys. Lett. A* 260 (1999) 138-148.
33. M. Ramirez Orizaga. (2010) Membranas de intercambio iónico modificadas con películas composito polianilina/poliestirensulfonato de sodio: electropreparación y caracterización. Tesis de Maestría, Universidad Autonoma de San Luis Potosi, San Luis Potosi, Mexico.
- 34 K. G. Neoh, E. T. Kang, K. L. Tan. Protonation and deprotonation behaviour of amine units in polyaniline. *Polymer*, 34 (1993) 1630-1636.
35. O. Melad, M. Jarur. Studies on the effect of doping agent on the structure of polyaniline. *Chem. Chem. Technol.*, 10, (2016) 41-44.
36. Z. Ping, G. E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, A. Neckel. Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. *J. Chem. Soc., Faraday T rans.*, 93 (1997) 121-129.
37. J. Banerjee, K. Dutta, M. A. Kader, S. K. Nayak. An overview on the recent developments in polyaniline-based supercapacitors. *Polym. Adv. Technol.*, 30 (2019) 1902–1921.
38. M. J. L. Santos, A. G. Brolo, E. M. Girotto. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6141–6145.
39. S. Bhadra, N. K. Singha, D. Khastgir. Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.*, 104 (2007) 1900–1904.
40. M. Sharma, D. Kaushik, R. R. Singh, R. K. Pandey. Study of electropolymerised polyaniline films using cyclic voltammetry, atomic force microscopy and optical spectroscopy. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 17 (2006) 537–541.

41. H. Tang, A. Kitani and M. Shiotani. Effects of anions on electrochemical formation and overoxidation of polyaniline. *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1561-1567.
42. G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso. Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline, the role of anions in the polymerization mechanism. *J. Electroanal. Chem.*, 239 (1988) 387-396.
43. M. Gholamian, A.Q. Contractor. Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 252 (1988) 291-301.
44. K. Teshima, K. Yamada, N. Kobayashi, R. Hirohashi. 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.*, 426 (1997) 97-102.
45. M. Bláha, M. Varga, J. Prokeš, A. Zhigunov, J. Vohlídal. Effects of the polymerization temperature on the structure, morphology and conductivity of polyaniline prepared with ammonium peroxodisulfate. *Eur. Polym. J.*, 49 (2013) 3904–3911.

Capítulo 3

Justificación, Hipótesis y Objetivos

En este Capítulo se presentan la Justificación, Hipótesis y Objetivos del trabajo de Tesis. En virtud a la naturaleza de este trabajo, que posee dos partes bien definidas, este capítulo se dividió en dos: En una primera parte se presentan tanto la justificación como las hipótesis y los objetivos de la modificación de membranas de intercambio iónico con PANi a dos temperaturas diferentes. En una segunda parte se presentan las correspondientes para el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en la determinación de la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico.

3.1 Parte I

3.1.1 Justificación

Las membranas de intercambio iónico son materiales de naturaleza polimérica que permiten el paso a través de ellas a solo algunas especies en función de su carga o tamaño. Esta característica ha llevado a utilizar estos materiales en dominios tan diversos como en la separación de una especie de interés (electrodialisis), la generación de energía limpia (celdas de combustible o gradientes de salinidad) o en el análisis y cuantificación (electrodos indicadores).

Para que esto sea posible se solicita de estos materiales, entre otras propiedades, una buena selectividad que se define como la capacidad de discriminar el paso de una cierta especie de entre una mezcla con otras especies. En la literatura se encuentran diversas estrategias para modificar esta propiedad entre las que se utiliza un material para modificar su superficie o para impregnar su seno. Entre estos se encuentran los polímeros conductores electrónicos, los cuales son materiales de naturaleza orgánica que se caracterizan por presentar una conductividad eléctrica semejante a la de un metal, dependiente de diferentes parámetros y condiciones como la metodología de síntesis, la temperatura de síntesis o la naturaleza del medio en que se sintetiza. Particularmente, el polímero conductor que más se ha utilizado para este propósito es la polianilina, debido en parte a que es el único integrante de este grupo que puede

presentarse en diferentes formas químicas según el estado redox y además a que puede ser dopado química y/o electroquímicamente. No obstante, estas características traen consigo un cuidado particular al momento de interpretar los resultados, debido a que múltiples efectos que pueden intervenir en la modificación de las propiedades de transporte de una membrana de intercambio iónico y que deben ser entendidas con plenitud.

Entre los parámetros que han sido poco estudiados en la modificación de membranas selectivas con polianilina se encuentra la temperatura utilizada durante la síntesis del polímero. Como es del dominio público, al menos sobre electrodos sólidos, los depósitos de polianilina presentan diversas características cuando se sintetizan a diferentes temperaturas. Por ejemplo, un polímero preparado a baja temperatura puede poseer una alta masa molar, lo cual afecta positivamente a la conductividad intracadenas del material en virtud a la alta cristalinidad del polímero obtenido. Sin embargo, por otra parte, si la temperatura es alta puede tener un efecto adverso sobre la polimerización al incrementar la difusión hacia la solución de los dímeros, trímeros, etc, formados durante la polimerización, sensible a la temperatura, de tal modo que un incremento en la temperatura puede disminuir la eficiencia de la polimerización.

Según esto, el efecto de la temperatura es determinante para fijar las propiedades del material polimérico, tanto en la electropolimerización, empleando un electrodo sólido, como en la polimerización química de la anilina; sin embargo, no se sabe cómo puede afectar a las propiedades de las membranas selectivas cuando son modificadas con este material.

3.1.2 Hipótesis

El uso de temperaturas diferentes en la preparación de membranas de intercambio iónico modificadas con polianilina impactará sus propiedades de transporte.

3.1.3 Objetivo general

Preparación y caracterización de membranas de intercambio iónico modificadas con polianilina utilizando diferentes temperaturas de síntesis.

3.1.4 Objetivos particulares

(a) Preparación de depósitos de polianilina obtenidos voltamperométricamente sobre membranas de intercambio aniónico empleando 20 y 40 °C.

- (b) Obtención del número de transporte del contraion y de la capacidad de intercambio iónico.
- (c) Caracterización por difracción de rayos X, por espectroscopia de infrarrojo, por cronopotenciometría y utilizando las curvas de I-E.

3.2 Parte II

3.2.1 Justificación

Las membranas de intercambio iónico (MII) o membranas selectivas son materiales que se encuentran cada vez con más frecuencia en dominios tan diversos como por ejemplo para la obtención de compuestos de interés, para la eliminación de especies contaminantes presentes en efluentes acuosos, o más recientemente para la generación de energía. Esta versatilidad de las MII se debe gracias a que posee, además de una malla que le da estabilidad y resistencia mecánicas para soportar la presión que ejercen los líquidos que separa, grupos ionizables unidos covalentemente a una matriz polimérica. Estos grupos fijos, o cargas fijas, le confieren la propiedad de dejar pasar solo a ciertos iones que intentan atravesarla valiéndose de las interacciones electrostáticas entre ellos.

Existe una serie de parámetros que permite predecir su eficiencia en alguno de los procesos mencionados anteriormente, los cuales le son propios como por ejemplo la capacidad de intercambio iónico (CII), el número de transporte del contraion o la resistencia iónica (r_m). Esta última ocupa un lugar importante, ya que no solo influye en los costos de operación del proceso en que es empleada, sino que además, como lo han señalado en diferentes trabajos, puede afectar de manera importante las propiedades de transporte iónico que se producen en su seno. Tal es su importancia que para favorecer la minimización de los costos, estos materiales se encuentran en el mercado en forma de láminas muy delgadas, de diferentes dimensiones, cuyo espesor ronda los 200 μm .

La resistencia iónica de una membrana de intercambio iónico se define como la oposición que ejerce la membrana al libre tránsito de los portadores de carga iónicos a través de ella, relacionada directamente a la cantidad de cargas fijas y a la naturaleza química de la matriz polimérica. Cabe señalar que a este parámetro también se le da el nombre de resistencia eléctrica, lo cual es fuente de confusiones, ya que se le puede asociar con la propiedad de conducción eléctrica del material con el que se prepara a las membranas.

En la literatura se pueden encontrar diversas metodologías para determinar a r_m , entre las cuales sobresale el uso de una corriente directa o de una corriente alterna. Un ejemplo de esta última es la

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). El interés de la EIE es que no es una metodología destructiva ni altera a la membrana durante la medición de r_m . Debido a esto, en la literatura se emplea con relativa amplitud para obtener r_m ; sin embargo, para obtener resultados confiables se deben de tomar en cuenta diferentes detalles experimentales. Por ejemplo, que los electrodos sean simétricos e inertes, que estén separados una distancia conocida, y el uso de una celda fácil de construir.

En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de propuestas metodológicas para obtener el valor de este parámetro utilizando la EIE, por ejemplo, una de las configuraciones sugeridas es la de medir transversalmente la resistencia.

En esta configuración se encuentran diferentes arreglos: por ejemplo, en un arreglo compacto se utiliza un par de placas metálicas en contacto directo con la membrana con ayuda de membranas auxiliares del mismo tipo, pero suaves para facilitar el contacto con los electrodos. La solución en este esquema tiene contacto con la membrana a través de los bordes de la misma. Otro arreglo, no compacto, consiste en utilizar a las dos placas metálicas y colocar a la membrana entre ellas, de modo a que fluya una solución de la misma naturaleza química por ambas caras de la membrana, muy parecido a como pasa en una celda de conductividad.

En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos que indican que la resistencia de la membrana, en el arreglo compacto, es función de la presión ejercida para mantener a las membranas y a los electrodos unidos. En tanto que, en el arreglo no compacto, parecido a una celda de conductividad, las evidencias experimentales muestran muy pocos parámetros que influyen sobre la determinación, excepto los parámetros que afectan a todas las mediciones de este parámetro: la concentración de la solución, la distancia entre los electrodos y su naturaleza, la temperatura y la naturaleza de la perturbación. La diferencia en ambas configuraciones radica en que en la primera el volumen de la solución empleada es muy pequeño respecto al volumen de la solución involucrado en la segunda.

No obstante las diferencias, ambas configuraciones se pueden llevar a cabo empleando una celda de trabajo que facilite el acceso a la resistencia iónica.

3.2.2 Hipótesis

El uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y un dispositivo adecuado pueden permitir la determinación de la resistencia de una membrana de intercambio iónico.

3.2.3 Objetivo general

Diseño de un dispositivo para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico empleando la espectroscopia de impedancia electroquímica

3.2.4 Objetivos particulares

(a) Diseño de la celda en acrílico para la determinación de la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico.

(b) Empleo del dispositivo en la determinación de la resistencia eléctrica de membranas de intercambio aniónico por espectroscopia de impedancia electroquímica.

Capítulo 4

Experimental

El capítulo aborda el desarrollo experimental seguido para alcanzar los objetivos en la comparación de membranas de intercambio iónico modificadas con PANi a dos temperaturas diferentes. Este se divide en dos partes importantes: En la primera se detallan las condiciones operatorias de la modificación de las membranas con PANi, mientras que en la segunda se describen los principios de las metodologías seguidas para determinar los parámetros de transporte de las membranas modificadas.

4.1 Obtención de las membranas modificadas con depósitos de PANi

4.1.1 Membrana comercial de estudio

La membrana de estudio fue una de intercambio aniónico denominada por el proveedor comercial: AFX, y es fabricada por Tokuyama Soda Co. Ltd. Algunas de las principales características de esta membrana son presentadas en la siguiente Tabla.

Tabla 4.1. Algunas propiedades de la membrana comercial de intercambio aniónico AFX [1].

Parámetro	Valor
$r_m / \Omega \text{ cm}^2$	0.767
$t(\text{NO}_3^-)$	0.947
$t(\text{Cl}^-)$	0.834
IEC /meq g ⁻¹	0.829
Temperatura de uso (°C)	≤ 40

Adicionalmente, esta membrana tiene un tejido de refuerzo que le confiere resistencia mecánica y le permite soportar la presión de los líquidos que separa. Sin embargo, este tejido le confiere ciertas propiedades a la superficie de la membrana, como se puede apreciar en la Figura 4.1 en la que se muestra

una microfotografía de la superficie de esta membrana comercial.

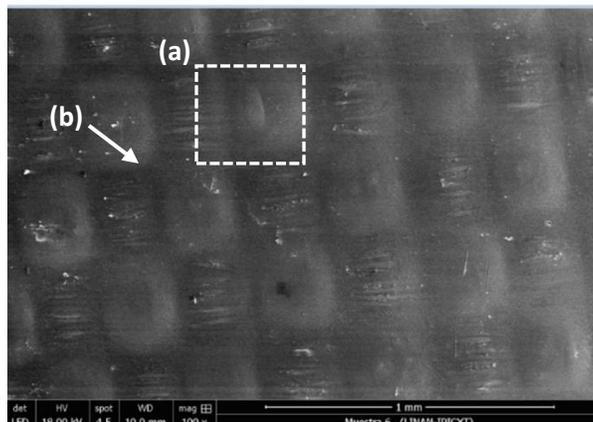


Figura 4.1. Microfotografía de la superficie de la membrana AFX. (a) meseta y (b) valle.

Como es evidente, la superficie de la membrana comercial está constituida de mesetas (a) y valles (b), lo cual le confiere una cierta rugosidad intrínseca que se debe de tomar en cuenta para discutir los resultados obtenidos en este trabajo.

4.1.2 Electroodos

El electrodo de trabajo que sirvió de soporte para adherir a la membrana y poder depositar electroquímicamente a la polianilina, en una de sus caras, fue preparado como se señala en la referencia [2] al mezclar 60% de grafito en polvo (< 0.1 mm, Fluka Chemie) y 40% de nujol (Alfa Aesar). La pasta homogeneizada resultante se utilizó para rellenar un tubo de jeringa de 1.8 cm de diámetro, quedando expuesta una superficie de 2.5 cm^2 de pasta correspondiente al área modificada de la membrana.

El electrodo de referencia fue una celda de $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- 3 \text{ M}$ marca BASS y como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino en forma de espiral de 10 cm de largo de la misma marca. Cabe señalar que tanto el electrodo de referencia como el electrodo auxiliar se pusieron en contacto con la solución de trabajo con ayuda de unas extensiones de vidrio, las cuales permiten el contacto iónico y fueron llenadas con solución de H_2SO_4 1 M sin anilina.

4.1.3 Solución de trabajo

La solución de trabajo empleada para la modificación de las membranas fue preparada a partir de una solución de H_2SO_4 1 M, a la cual se le añadió anilina (marca Sigma) suficiente para tener una

concentración final de monómero de 0.1 M.

Los reactivos utilizados fueron agua desionizada obtenida de un desionizador de la marca MilliPore, el cual produce agua con una resistividad de 18 M Ω cm. El H₂SO₄ empleado fue de la marca Alfa Aesar® con una concentración del 95%. La anilina empleada fue de la marca Sigma con una concentración del 99% (esta anilina se destiló antes de su empleo para retirar la anilina oxidada generada por el tiempo de almacenamiento). Posteriormente la solución se resguardó en un ambiente oscuro para evitar la degradación de la anilina.

4.1.4 Pretratamiento de la membrana de trabajo

Se emplearon cortes circulares de la membrana comercial AFX fabricada por Tokuyama Soda Co. Ltd. con un diámetro de 2.3 cm. Antes de realizar la modificación de los cortes de la membrana estos se colocaron en una solución de H₂SO₄ 1 M por 24 horas, ya que la inmersión de las membranas en H₂SO₄ 1 M, previo a su modificación, mejora la adherencia de las membranas al electrodo de pasta de carbón y genera la obtención de depósitos de PAni mas homogéneos.

4.1.5 Equipo y montaje experimental

El montaje experimental empleado para la modificación de las membranas con los depósitos de PAni a diferente temperatura consistió en primer lugar en una celda de vidrio diseñada especialmente para alojar a tres electrodos. Como ya se dijo el electrodo de pasta de carbón sirvió para adherir a la membrana de trabajo y se introdujo a la celda en la que se mantuvo en contacto con la solución de anilina.

Cabe destacar que el diseño de la celda permite controlar la temperatura, lo que se llevó a cabo con un baño termostático LAUDA ALPHA RA8.

La técnica electroquímica empleada para obtener los depósitos de PAni sobre la membrana fue la voltamperometría cíclica, para lo cual se utilizó un potencióstato-galvanostato de la marca AUTOLAB modelo PGSTAT302N. Este equipo fue controlado con PC y el software NOVA 10.

4.1.6 Condiciones operatorias de la modificación de las membranas

El conjunto de la membrana de estudio y del electrodo de pasta se pusieron en contacto con la solución de trabajo y un alambre de cobre inserto en la pasta sirvió para conectarlo al potencióstato. Cabe resaltar que el electrodo de trabajo junto con la membrana de estudio se puso en contacto por capilaridad con la

solución electrolítica que contiene el monómero de anilina, cuidando de este modo que la membrana no quedara completamente sumergida en la solución, sino que solo una de las caras de la membrana estuviera en contacto con ella. Para realizar la electrodeposición de la película PANi sobre la membrana se emplearon ciclos de barrido de potencial desde -100 mV hasta 950 mV a una velocidad de 100 mV/s. Se prepararon cuatro tipos de membranas modificadas con cantidades diferentes de depósito según el número de ciclos de barrido de potencial efectuados. Para ello se realizaron barridos de potencial a 100, 120, 140 y 160 ciclos. Además, se fijó como potencial de inicio y de finalización de los ciclos de potencial el valor de -100 mV. Cabe resaltar que cada cantidad de ciclos de barrido fue obtenida a valores de temperatura de 20 y 40°C para evaluar su efecto.

4.2 Caracterización de las membranas modificadas

Una vez realizada la electrodeposición de las películas de PANi se desprendió la membrana del electrodo de pasta y se enjuagó con cloroformo o etanol con la ayuda de un ultrasonido para eliminar los vestigios de pasta de carbón y subproductos de la electrosíntesis. Posteriormente las membranas se enjuagaron con agua desionizada y se secaron cuidadosamente con papel Kimwipes®. Esta operación se llevó a cabo previamente con cada una de las membranas modificadas para realizar la obtención de cualquier parámetro de caracterización y de análisis. Cabe señalar que se utilizó una membrana modificada para cada experimento de caracterización.

4.2.1 Determinación de las respuestas voltamperométricas de las membranas modificadas

Con la finalidad de analizar la respuesta electroquímica de los depósitos de PANi en la membrana se adhirió ésta nuevamente al electrodo de pasta renovado cuidando que el lado de la membrana que estuviera en contacto con el electrodo fuera el mismo que estuvo en contacto con él cuando se realizó la electrosíntesis. Una vez hecho esto se obtuvieron sus respuestas voltamperométricas con límites de potencial de -100 mV y 950 mV aplicando diferentes velocidades de barrido (25, 50, 75, 100, 125, 150 y 200 mVs⁻¹) en una solución de H₂SO₄ 1 M sin anilina a la que se le hizo pasar previamente una corriente de nitrógeno.

4.2.2 Análisis por espectroscopia de infrarrojo, por difracción de rayos X y por microscopia de barrido de electrones (MEB)

Las membranas modificadas se analizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier empleando un espectrofotómetro Thermo Nicolet 470 FTIR. Además, se obtuvieron los espectros de difracción de rayos X empleando un Difractómetro Rigaku DMAX 2200. Por último, las microfotografías de los depósitos de la superficie de las membranas modificadas se obtuvieron por microscopia electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio ESEM FEIQUANTA 200. En estos tres tipos de análisis las membranas modificadas se secaron previamente en una estufa Hinotek DHG-9145A a 55 °C durante tres horas para evitar la interferencia del agua.

4.2.3 Determinación del número de transporte del ión Cl⁻ empleando las membranas modificadas

La determinación del número de transporte del contraión se realizó a través del método de celdas de concentración [3], el cual consiste en medir, con la ayuda de dos electrodos, el potencial de membrana que se genera cuando una membrana separa dos soluciones de actividades diferentes.

En esta determinación se colocó a la membrana modificada entre dos soluciones de NaCl de concentración (a_1) 0.1 y (a_2) 0.01 M con un área expuesta de 1 cm². Se utilizaron dos electrodos de referencia Ag|AgCl|NaCl (3 M) para medir el potencial de membrana que se desarrollaba. Cada uno de estos electrodos se colocó en una prolongación de vidrio en la que se encontraba una solución NaCl 3 M. La punta de este tubo fue obstruida por un tapón de una suspensión de agar al 3% en peso y NaCl 3 M, lo que evitó el vaciado de la solución de NaCl y permitió el contacto iónico. Durante las mediciones del potencial de membrana, las puntas de estas prolongaciones se colocaron en las proximidades de la membrana en un mismo punto. Las mediciones del potencial de membrana fueron tomadas cada 10 segundos por 15 min con un multímetro UNI-T UT70C el cual se conectó a una computadora mediante un puerto R232 y se controló con la ayuda del software UT70C. Cabe mencionar, que durante este tiempo se mantuvo una agitación constante y se registró la temperatura al inicio y al final de la prueba.

Es importante señalar que, cuando se trabajó con las membranas modificadas con películas superficiales se cuidó que la cara modificada siempre fuera la primera barrera contra la difusión de los iones de la solución concentrada a la diluida.

El potencial de membrana se relaciona al número de transporte del contraión (t_{ca}) mediante la expresión:

$$E_m = (2t_{ca} - 1) \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)$$

Donde E_m es el potencial de membrana, a_1 y a_2 son las actividades de las soluciones, siendo a_1 la actividad de la concentración baja y a_2 la actividad de la solución a concentración alta, R es la constante de los gases, T la temperatura y n y F representan la carga y la constante de Faraday respectivamente.

4.2.4 Determinación de la Capacidad de intercambio iónico y porcentaje de Humedad de las membranas modificadas

La metodología empleada en este trabajo para determinar la cantidad de grupos fijos en la modalidad de la Capacidad de intercambio iónico (IEC) fue adaptado del trabajo de Karas et al. [4], la cual consiste en convertir a la membrana a su forma con NO_3^- y posteriormente convertirla a la forma de Cl^- de modo a determinar, por método espectrofotométrico, el número de moles de NO_3^- intercambiados por los iones Cl^- .

La membrana en este método fue inmersa en 100 mL de solución de KNO_3 1 M durante 24 horas para transformarla a la forma de NO_3^- . Transcurrido ese tiempo la membrana fue enjuagada cuidadosamente con agua destilada para remover el exceso de solución con iones NO_3^- . Posteriormente fue inmersa en 500 ml de solución de NaCl 0.1 M durante 48 horas. Finalmente, esta solución se utilizó para determinar la concentración en miliequivalentes (meq) de NO_3^- intercambiados por los iones cloruro. Para esto la solución de NaCl con los nitratos intercambiados fue analizada espectrofotométricamente usando un espectrofotómetro UV-VIS Genesys 10S de la marca Thermo Scientific a una longitud de onda de 210 nm. La concentración de los iones intercambiados fue calculada de acuerdo a una curva de calibración. En este caso la cantidad de iones desplazados está relacionada con el peso de la membrana seca para determinar así la capacidad de intercambio acorde a la siguiente fórmula:

$$\text{IEC} = \frac{\text{meq NO}_3^-}{W_f}$$

El peso seco de la membrana (W_f) fue obtenido empleando una estufa Hinotek DHG-9145A a una temperatura de 55 °C hasta obtener el peso constante de la muestra. Estos datos también sirvieron para determinar el porcentaje de agua presente en la membrana modificada mediante la fórmula:

$$\%H_2O = \frac{W_0 - W_f}{W_f} * 100$$

Donde el peso inicial (W_0) de la membrana modificada se obtuvo al pesarla después de haberle sacado cuidadosamente la solución de NaCl con nitratos y enjuagarla con agua destilada.

4.2.5 Obtención de las curvas cronopotenciométricas y de las curvas I-E

4.2.5.1 Arreglo de las membranas de estudio

En la Figura 4.2 se muestra un esquema del montaje experimental empleado para la determinación de las curvas cronopotenciométricas (E_m vs t). En este montaje se muestra una celda de cuatro compartimientos en el que se tienen dos tipos diferentes de compartimientos los compartimientos centrales o compartimientos de estudio y los compartimientos exteriores o compartimientos de los electrodos de trabajo. El alojamiento de las membranas se dispuso de la siguiente manera entre los compartimientos centrales se alojó a las membranas de estudio (membranas AFX modificadas y sin modificar para obtener el blanco o referencias), entre el compartimiento del electrodo negativo y el compartimiento central de la izquierda se colocó una membrana catiónica CMX con la finalidad de evitar que los iones OH^- generados en el compartimiento del electrodo negativo atravesaran hacia el compartimiento central y generaran interferencias, mientras que entre el compartimiento del electrodo positivo y el compartimiento central derecho se colocó una membrana aniónica AFX con la finalidad de evitar el paso de los iones H^+ generados en el compartimiento de del electrodo positivo hacia el compartimiento central.

Para obtener las curvas cronopotenciométricas se utilizó el valor de la corriente límite (I_{lim}) de la membrana sin modificar como referencia para elegir los valores de la corriente durante 90 s, la cual se obtiene a partir de las curvas corriente potencial, I-E, empleando el mismo dispositivo.

Ambas clases de curvas se obtuvieron colocando a la membrana modificada con la carga modificada orientada hacia el cátodo.

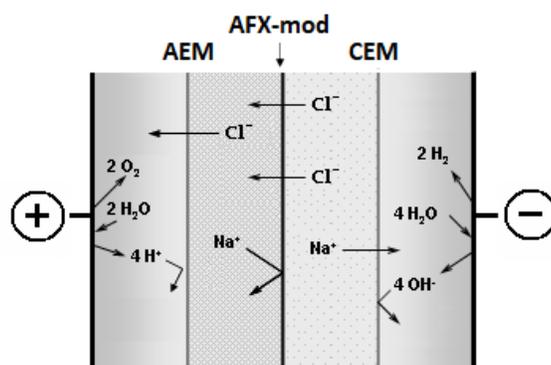


Figura 4.2. Esquema del arreglo de las membranas en el dispositivo para la realización de las curvas cronopotenciométricas de las membranas y las curvas I-E.

4.2.5.2 Soluciones, materiales y equipo

La solución empleada para obtener tanto las curvas de I-E como las curvas cronopotenciométricas fue una solución de NaCl 0.05M.

En tanto que los electrodos fueron dos placas de platino de 99.997% de pureza comercializadas por Alfa Aesar© que de acuerdo al diseño del dispositivo experimental se expone a la solución solo 1 cm^2 . Para medir el potencial desarrollado en la membrana (E_m) se midió con dos electrodos de referencia Ag | AgCl(s) | Cl(ac) colocados equidistantes entre ellos de cada lado de la membrana.

Para la obtención de las curvas cronopotenciométricas (E_m vs t) las corrientes y los potenciales de membrana involucrados fueron impuestas y adquiridos utilizando un pontenciostato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N con ayuda de una PC y el software NOVA 10. En cuanto a las curvas I-E, éstas se obtuvieron empleando el mismo equipo a través del cual se varió la corriente a una velocidad de $50 \mu\text{A s}^{-1}$.

Referencias bibliograficas

1. Tokuyama Soda, www.astom-corp-jp/en/en-main2-neosepta.html.
2. J. G. Avila Rodríguez. Estudio cronopotenciometrico de la selectividad en medio neutro de membranas de intercambio ionico modificadas con pelciulas PAni/PESNa. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (2012).
3. R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair. 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., 37 (2001) 627-639.
4. F. Karas, J. Hnát, M. Paidar, J. Schauer, K. Bouzek. Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes. Int. J. of Hydrogen Energy 39 (2014) 5054-5062.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este Capítulo se presentan los resultados más importantes de la comparación entre membranas de intercambio iónico modificadas con PANi empleando dos temperaturas diferentes de síntesis. Para este propósito el capítulo se dividió en dos partes: En una primera parte se presenta los resultados de la modificación, mientras que en la segunda se discuten los resultados de la comparación entre membranas modificadas.

5.1 Modificación de las membranas en función de la temperatura

5.1.1 Propiedades electroquímicas de las membranas modificadas

En la Figura 5.1 se muestran las respuestas voltamperométricas obtenidas en solución de ácido sulfúrico, sin anilina, de los depósitos de polianilina presentes en una de las caras de las membranas empleando diferente número de ciclos de barrido para su obtención en las dos temperaturas de estudio.



Figura 5.1. Respuestas voltamperométricas en ácido sulfúrico 0.1 M a 50 mV s^{-1} en ausencia de anilina de los depósitos de polianilina presentes en las membranas selectivas obtenidos después de 100, 120, 140 y 160 ciclos de barrido a (a) $20 \text{ }^\circ\text{C}$, y (b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Antes de iniciar el análisis de los resultados se debe mencionar que de acuerdo con el método empleado en este trabajo para modificar a las membranas, solo en una de sus caras se localiza el depósito de polianilina tal y como ha sido señalado [1]. De acuerdo con esto, la cara de la membrana adherida a la pasta, durante la síntesis, es la que presenta el depósito de polianilina.

Considerando esto, las curvas voltamperométricas de la Figura 1, claramente muestran diferencias importantes dependientes tanto del número de ciclos de barrido, efectuado para realizar los depósitos sobre la membrana, como de la temperatura utilizada. En primer lugar, se observa que solo cuando la temperatura empleada en la síntesis de la PANi en las membranas es de 20 grados, aparecen bien definidos tres picos de corriente tanto en valores anódicos (A_a , B_a y C_a) como en catódicos (A_c , B_c y C_c), típicos de la electroactividad del material en medio ácido. De acuerdo con diferentes trabajos, los picos A_a/A_c , localizados entre 0 y 200 mV, y C_a/C_c situados entre 600 y 1000 mV, están asociados a los procesos redox de transición de las formas leucoemeraldina \rightleftharpoons emeraldina y emeraldina \rightleftharpoons pernigranilina, respectivamente. Por lo que respecta a los picos B_a/B_c , situados entre 200 y 600 mV, estos son atribuidos generalmente a la degradación del polímero.

Tal y como se documenta ampliamente en la literatura existente [2, 3], esta característica revela que las propiedades electroactivas de los depósitos obtenidos son muy buenas cuando se utilizan 20 °C.

Por otra parte, al utilizar 40 grados, las curvas voltamperométricas muestran picos de corriente apenas perceptibles, por lo que presentan una forma que revela un comportamiento capacitivo marcado. Según diferentes autores esto es característico de depósitos compactos [4, 5], pobres conductores y de baja electroactividad.

Adicionalmente, las respuestas voltamperométricas de los depósitos de PANi obtenidos al emplear la temperatura de 20 grados poseen ordenes de magnitud de la corriente que aumentan proporcionalmente con el aumento en el número de ciclos de barrido utilizado para la electropolimerización. Por ejemplo este orden es de aproximadamente de ± 2 mA para 100 ciclos o ± 8 mA para cuando se efectuaron 160 ciclos. Por el contrario, para cuando se utilizó una temperatura de 40 grados, solo la respuesta voltamperométrica del depósito de PANi obtenido a 100 ciclos es diferente del resto. Efectivamente, cuando se utilizaron 100 ciclos de barrido para modificar a la membrana con PANi, su respuesta voltamperométrica tiene un orden de magnitud en la corriente de alrededor de ± 2 mA, mientras que para el resto de las respuestas, estas presentan prácticamente el mismo orden de magnitud de ± 5 mA.

Si se considera que el área bajo la curva de estas respuestas es equivalente a la carga y ésta a la masa de material polimérico electroactivo, entonces se puede señalar que a 20 °C, la cantidad de PAni aumenta progresivamente con el incremento del número de ciclos de barrido. Por el contrario, a una temperatura de 40 grados la cantidad de polianilina depositada alcanza un límite para cuando se emplean más de 120 ciclos de barrido. Ambos comportamientos se ponen en evidencia más fácilmente si se utiliza el pico de corriente anódico situado entre 0 y 200 mV (pico A_a) como referencia para evaluar el estado de la polimerización, en función del número de ciclos de barrido empleado para modificar a las membranas a diferente temperatura, Figura 5.2.

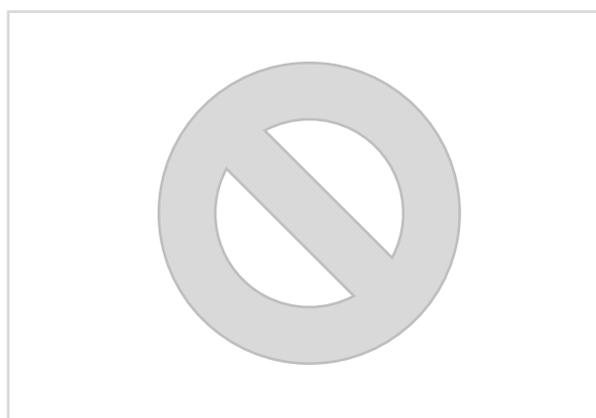


Figura 5.2. Curva de la corriente de pico (I_p), del pico anódico localizado entre 0 y 200 mV, en función del número de ciclos de barrido empleado para modificar a las membranas a diferente temperatura.

Según estas curvas, el pico de corriente A_a aumenta progresivamente con el número de ciclos de barrido al utilizar 20 °C para sintetizar los depósitos en la membrana, mientras que cuando se utiliza una temperatura de 40 °C, el pico se mantiene prácticamente constante después de 120 ciclos. Así, estos resultados muestran por ejemplo que la modificación de las membranas a 20 °C con diferentes cantidades de PAni puede realizarse variando el número de ciclos de barrido de potencial, mientras que a 40 °C ese control de la síntesis de los depósitos solo es posible para menos de 120 ciclos. Además, para esta última temperatura si se utiliza un número superior de ciclos de barrido a 120 se deposita prácticamente la misma cantidad de PAni en las membranas, es decir se alcanza un valor límite de material polimérico depositado. De acuerdo con algunos autores [6, 7], 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.

Adicionalmente se observa que al considerar constante al número de ciclos de barrido, la magnitud el pico A_a es inferior cuando se utiliza una temperatura de 40 °C respecto a cuando se utilizan 20 °C. Esto concuerda con lo mencionado anteriormente que si se considera que a 20 °C la conductividad del depósito en sus primeras etapas es mejor que a 40 °C, lo que conlleva a que se deposite mas a 20 °C respecto a 40 °C. Esto se encuentra en concordancia con lo reportado por Gholamian et al. y Thesima et al. [6, 7].

Para tener más información sobre el efecto de la temperatura en los depósitos de PANi obtenidos se analizaron los espectros de rayos X. En la Figura 5. 3 se muestran los espectros de rayos X solo para cuando se utilizaron 100 ciclos de barrido a las dos temperaturas de estudio.

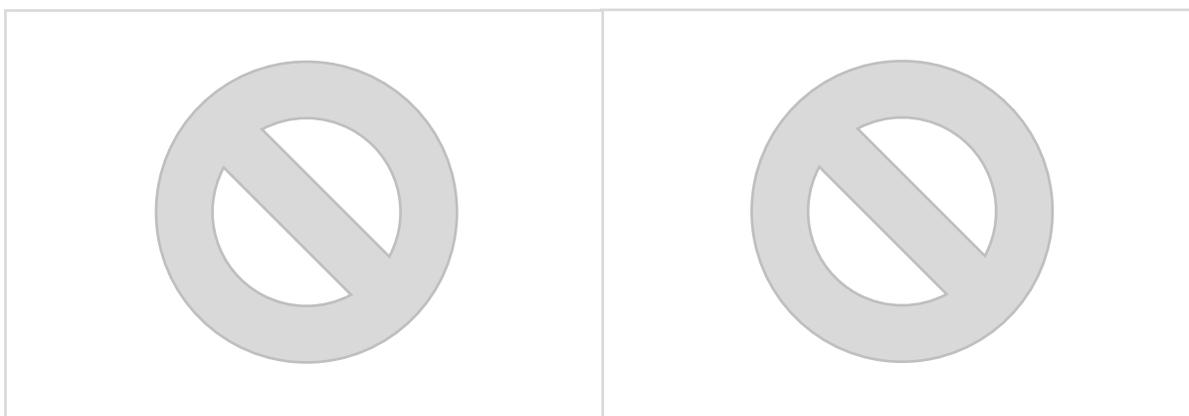


Figura 5.3. Diagramas de difracción de rayos X de la PANi sintetizada a (a) 20 °C y (c) 40 °C. Empleando 100 ciclos de barrido para la modificación.

En primer lugar, se debe mencionar que los espectros de difracción son similares a los reportados por otros autores al depositar polianilina sobre diferentes sustratos [8, 9]. En nuestro caso se observa claramente que en ambos espectros se tiene un pico amplio centrado alrededor de $2\theta = 21^\circ$, característico de materiales prioritariamente amorfos. También se observan algunos otros picos a 2θ como a 25° , cuando la temperatura de síntesis de los depósitos es baja (20 °C). Ambos picos corresponden al arreglo periódico paralelo y perpendicular de las cadenas poliméricas de la PANi, respectivamente, lo que confirma su carácter amorfo. Sin embargo, un rasgo importante de estos diagramas es que la intensidad relativa de los picos de difracción es mayor para el material obtenido a

20° C, lo que revela una mayor densidad de planos de difracción por unidad de volumen en la polianilina. Así, esta información permite señalar que la cristalinidad, a pesar de su naturaleza prioritariamente amorfa, de los depósitos de PAni sobre la membrana es menor cuando se utilizan temperaturas altas (40 °C), mientras que la cristalinidad de los depósitos de PAni aumenta cuando la temperatura desciende. En la bibliografía se ha reportado [10, 11] que el cociente (HW/H) de la mitad de la amplitud de un pico (HW) de difracción entre su altura (H) permite conocer el grado de cristalinidad de un material. De acuerdo con esto, mientras mas bajo sea este cociente mayor cristalinidad posee; así, según los datos mostrados en la Tabla 5.1, en el caso de los depósitos preparados a baja temperatura el cociente es de 0.0231 mientras que los obtenidos a alta temperatura es de 0.0340.

Tabla 5.1. Datos del cociente (HW/H), de la mitad de la amplitud de un pico (HW) de difracción de rayos X y de su altura (H) en función de la temperatura.

Temperatura /°C	Mitad de la amplitud de un pico /°	Altura	HW/H
20	13.05	565	0.0231
40	11.45	337	0.0340

Según estos datos, se puede considerar que los depósitos de PAni presentes en la membrana preparados a baja temperatura presentarían una mayor cristalinidad con respecto a los obtenidos a alta temperatura. Como veremos más adelante esta característica de los depósitos es expresada en diferentes resultados.

5.1.2 Efecto de la velocidad de barrido sobre las respuestas voltperométricas

Para ilustrar una de las propiedades de los depósitos de PAni obtenidos en este trabajo se utilizaron las respuestas voltperométricas a baja temperatura (20 °C), en virtud a lo discutido anteriormente. Específicamente en la Figura 5. 4 se muestra el efecto de velocidad de barrido (v) sobre las corrientes máximas del pico A_a (ver Figura 5. 1a).



Figura 5.4. Curva de la corriente de pico (I_p), del pico anódico A_a , situado entre 0 y 200 mV, en función de la velocidad de barrido (v) para la membrana modificada a 20 °C y 100 ciclos.

De acuerdo con estas gráficas, los datos de corriente de pico anódico (I_p), siguen un comportamiento lineal con la velocidad de barrido (v) (curva de la izquierda) solo para velocidades inferiores a 75 mV/s, según lo esperado para una especie electroactiva fija sobre el electrodo. Sin embargo, la dependencia lineal de la corriente de pico es más evidente en el intervalo de velocidades estudiado cuando se grafica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido como corresponde a un proceso controlado por difusión (Figura de la derecha). De acuerdo con diferentes autores [12, 13] este comportamiento es característico de depósitos electroactivos gruesos y altamente reticulados inmovilizados sobre el electrodo. Según estos autores, la corriente (flujo electrónico) fluye a través de los filamentos del polímero fijado sobre el electrodo (presente en la membrana, pero detectado por el electrodo de pasta) y que al terminar estos o al tener contacto con otro, el paso de los electrones de un filamento a otro filamento se comporta como un proceso controlado por difusión. Por lo tanto, considerando los resultados mostrados hasta aquí, los depósitos de polianilina en las membranas se pueden considerar como gruesos, pero que poseen morfologías y propiedades fisicoquímicas diferentes dependientes de la temperatura de síntesis empleada. Cabe señalar que en otros estudios de este tipo, en que los depósitos de PANi son delgados, si siguen el comportamiento previsto entre I_p y v en un amplio intervalo de valores para una especie electroactiva fijada sobre el electrodo [14, 15]

5.2 Características de las membranas modificadas en ausencia de una corriente eléctrica que las atraviese

5.2.1 Número de transporte del contraión

Para tener información sobre el efecto de las temperaturas de síntesis de los depósitos de PAni presentes en las membranas, en la Figura 5.5 se muestran los valores numéricos del número de transporte del contraion, así como los correspondientes a la membrana sin modificar.

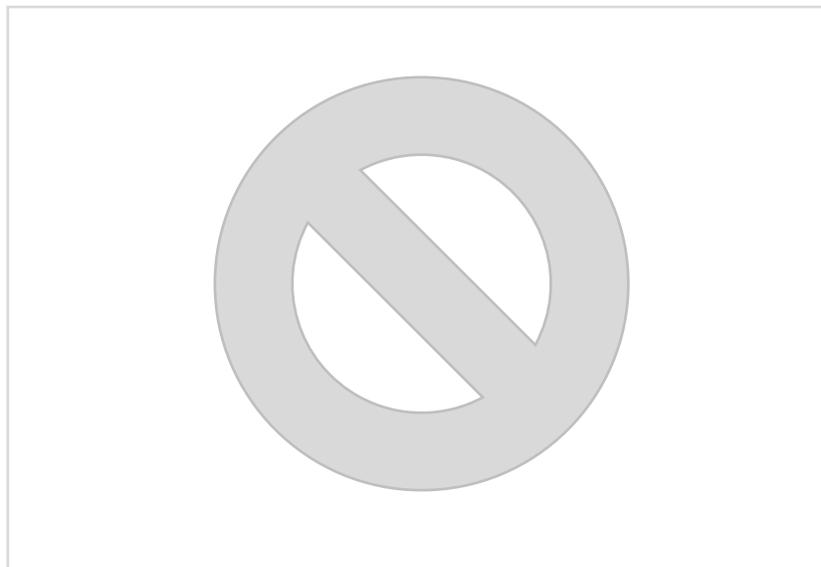


Figura 5.5. Grafico del número de transporte del contraion (Cl^-) para las diferentes membranas modificadas con diferentes cantidades de PAni empleando las dos temperaturas de interés y los obtenidos con la membrana sin modificar (línea punteada).

Estos datos muestran en primer lugar que las membranas modificadas con los depósitos de PAni, independientemente de la temperatura y del número de ciclos utilizados, se comportan de diferentes maneras respecto a la membrana sin modificar, lo cual indica que la polianilina depositada contribuye a la selectividad de la membrana de diferentes formas. Efectivamente, si se analiza con más detalle a los valores del número de transporte se observa que los obtenidos con las membranas modificadas empleando una temperatura baja ($20\text{ }^\circ\text{C}$) son superiores, en diferentes proporciones, a los obtenidos con las membranas modificadas a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y al de la membrana sin modificar, lo que revela que los depósitos obtenidos a baja temperatura contribuyen en mayor grado a la selectividad de la membrana que los depósitos a alta temperatura. Por otra parte se observa que las membranas con los depósitos obtenidos a $40\text{ }^\circ\text{C}$ presentan números de transporte que son prácticamente iguales al de la membrana sin modificar

y hasta ligeramente menor cuando se utilizan 160 ciclos en la preparación del depósito. Esto revela que los depósitos de PAni obtenidos a esta temperatura solo afectan ligeramente la selectividad de la membrana.

En cuanto a las membranas modificadas a 20 °C, todas ellas aumentan su selectividad (número de transporte) respecto a la membrana sin modificar y a la modificada a 40 °C.

Este comportamiento parece estar relacionado a la cantidad y naturaleza química de los depósitos obtenidos a 20 grados. Efectivamente, como se ha analizado, Figura 5. 1 o 5. 2, La temperatura influye sobre la cantidad de material polimérico depositado. Esto es a 20 °C siempre se deposita más PAni que a 40 °C, sin importar el número de ciclos empleado. Además, diferentes reportes han señalado que la electrosíntesis de anilina empleando la voltamperometría cíclica en medio ácido produce la forma protonada de la polianilina. El espectro de infrarrojo así lo confirma, Figura 5. 6.

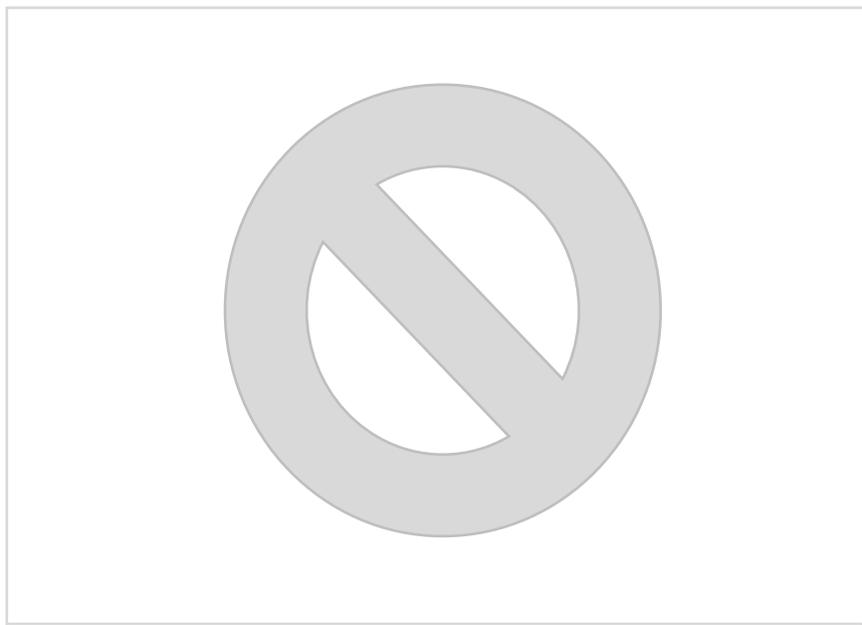


Figura 5.6. Espectro de infrarrojo del depósito de PAni presente sobre una membrana empleando una temperatura de 20 °C.

De acuerdo con el espectro obtenido empleando la membrana modificada (curva AFX+PAni) se observan claramente las bandas de absorción asociadas a la PAni. Por ejemplo se tienen las bandas de absorción a 1132, 1301, 1482, 1500 y 1567 cm^{-1} , las cuales no aparecen en el espectro de la membrana sin modificar (curva AFX). Según diferentes reportes encontrados en la literatura [16], las bandas en 1567, 1500 y 1482 están relacionadas con el estiramiento de los anillos quinoides y benzenoides. Por otra parte,

las bandas a 1132 y 1301 se atribuyen a los modos de flexión N-H y estiramiento asimétrico C-N del anillo benzenoide. Cabe señalar que estas bandas de absorción son características de la emeraldina, por lo que estos resultados permiten establecer que en esta forma química se encuentran los depósitos de PANi presentes en las membranas modificadas.

Dado que estas bandas se encuentran en los espectros IR de las otras membranas modificadas, es posible mencionar que la cantidad de la forma protonada es la que juega en el comportamiento del número de transporte y por consiguiente es la responsable de la selectividad de las membranas modificadas. Es decir, las membranas que poseen mayor cantidad de PANi poseerán mayor proporción de emeraldina, ya que la cantidad y calidad del polímero es dependiente del número de ciclos de barrido y de la temperatura empleada, de modo que tendrán mas cargas fijas, en prácticamente el mismo volumen de membrana, y por consiguiente mayor número de transporte.

Por el contrario, a mayor temperatura la cantidad de PANi es menor y por consiguiente la proporción de cargas fijas será menor respecto a las membranas modificadas a 20 °C, pero prácticamente igual a la de la membrana sin modificar.

5.2.2 Capacidad de intercambio iónico

Los argumentos presentados en el párrafo anterior parecen estar sustentados con los resultados de la capacidad de intercambio iónico (CII) de las membranas modificadas. Este parámetro está relacionado directamente con la cantidad de grupos fijos, o de cargas fijas, presentes en la membrana. En la Figura 5. 7 se presentan los valores obtenidos de este parámetro empleando las membranas modificadas preparadas en este trabajo.

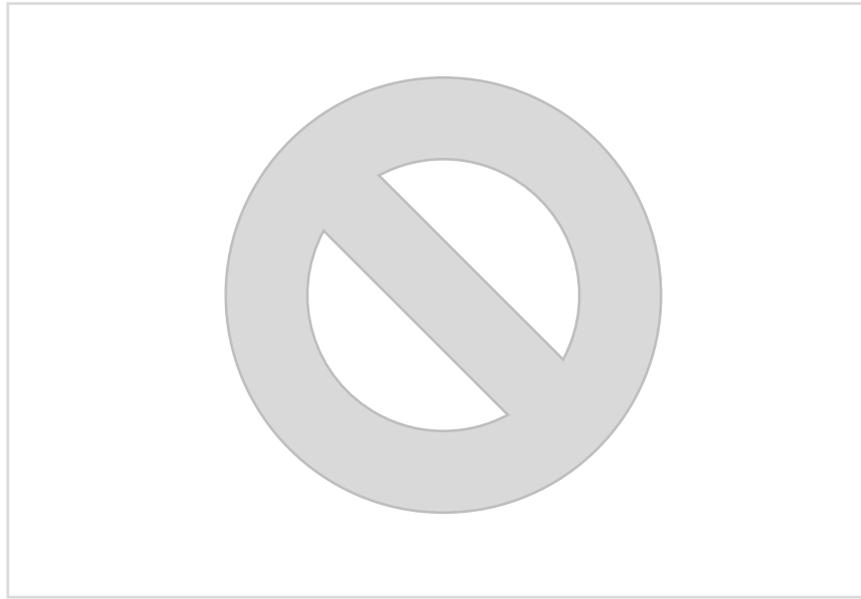


Figura 5.7. Valores de la capacidad de intercambio (CII) en función del número de ciclos de barrido empleados para la modificación de las membranas con las dos temperaturas.

Una primera característica de la capacidad de intercambio iónico asociadas a las membranas modificadas es que sus valores son superiores al de la membrana sin modificar, independientemente de la temperatura empleada en la modificación. Esto implica en primer lugar que la modificación de las membranas con los depósitos de PANi, no disminuye la concentración de los grupos fijos preexistentes en la membrana, es decir, que no se bloquean grupos fijos sino al contrario se adicionan, como ya había sido demostrado por Nagarale et al. [17].

Sin embargo, los resultados obtenidos muestran la existencia de diferencias importantes entre las membranas modificadas dependientes de la temperatura empleada durante la síntesis de la PANi. Por ejemplo, todos los valores de CII obtenidos empleando las membranas modificadas a 20 °C son superiores tanto a los valores de CII de la membrana sin modificar, así como a los de las membranas modificadas empleando 40 °C. Además, los valores de CII asociados a las membranas modificadas a 20 °C presentan un aumento proporcional monótonico con el incremento en el número de ciclos de barrido entre 100 y 140 ciclos, pero si se utilizan 160 ciclos, entonces la CII aumenta de manera importante.

Por otra parte, otra característica de estos datos muestra que cuando se emplean 40 °C para modificar a las membranas comerciales, estas presentan valores de CII que también tienden a aumentar ligeramente con el incremento del número de ciclos empleados durante la modificación, excepto cuando se emplearon 140 ciclos, pero casi siempre en menor proporción que para el caso de utilizar 20 °C.

Este comportamiento de los valores de la CII de las membranas modificadas, con ambas temperaturas y el número de ciclos de barrido, está relacionado sin duda con el estado redox, cantidad y calidad de los depósitos de PANi. Así, se tiene que si los valores de CII son mayores en las membranas modificadas que el valor obtenido para la membrana sin modificar, esto es debido a que la polianilina en las membranas, se encuentra en una condición dopada (emeraldina) lo que introduce cargas positivas. En esta condición, los grupos $-R_2NH^+$ de la PANi actúan como grupos fijos en la membrana y por tanto incrementan los valores de CII. Respecto a que las membranas modificadas a 20 °C posean altos valores de CII, respecto a la membrana sin modificar y a las membranas modificadas con PANi a 40 °C, tiene que ver con la cantidad y calidad de los depósitos de PANi presentes en las membranas. Esto es que según los resultados discutidos en el apartado de modificación de las membranas, la cantidad de PANi depositada es favorecida a baja temperatura que a mayor, para un mismo número de ciclos de barrido dado. Pero, además, como ya se mencionó, la cristalinidad de los depósitos de PANi obtenidos a 20 °C es mayor que la obtenida a 40 °C, por lo que las membranas modificadas a 20 °C deben presentar mayor cantidad de grupos $-R_2NH^+$ y por tanto mayores valores de CII. Finalmente, la variación de CII con el número de ciclos de barrido tiene relación con la cantidad de PANi depositada en la membrana y ésta es función de la temperatura empleada.

Estas características de las membranas modificadas pueden utilizarse para entender la selectividad de las membranas preparadas. Por ejemplo, en ambas temperaturas el incremento de la cantidad de PANi es progresiva con el número de ciclos de barrido entre 100 y 140 ciclos, sobre todo cuando se utiliza 20 °C, la cantidad de PANi depositada en la membrana es mayormente favorecida que a temperatura alta. Así, el aumento en la cantidad de PANi con el número de ciclos de barrido conlleva a un aumento progresivo de CII, sobre todo a baja temperatura, y por consiguiente a un incremento progresivo de la selectividad. Sin embargo, cuando el número de ciclos de barrido alcanza un valor de 160, los valores de CII de ambas membranas modificadas presentan comportamientos contrarios. En el primer caso, a temperatura baja, el incremento de CII se entiende debido al incremento en la cantidad de PANi que conlleva a un incremento en la cantidad de grupos $-R_2NH^+$.

Sin embargo, este incremento en la CII no se traduce en un incremento proporcional en el número de transporte, sino en una atenuación de este último. Por lo que respecta a la membrana modificada a 40 °C, se produce una disminución a la CII que se traduce eso si en una disminución en la selectividad de la membrana (disminución del número de transporte). Esto se puede entender si se toma en cuenta que

las CII de las membranas modificadas son en realidad el resultado global de dos contribuciones. Por un lado, se encuentra la contribución de los grupos fijos preexistentes en la membrana comercial a la CII y por otro lado la contribución de grupos $-R_2NH^+$ agregados por el depósito de PANi en la membrana debidos a la forma dopada. De acuerdo con nuestros resultados parece que cuando se modifican a las membranas a 40 °C, los depósitos de PANi obstruyen los grupos preexistentes de la membrana en mayor intensidad que cuando se modifican a las membranas a 20 °C, como ya ha sido demostrado por otros autores [ref], y por lo tanto disminuye la CII en mayor proporción que a 20 °C.

Esto parece estar apoyado por lo mencionado anteriormente en el sentido que los depósitos a 20 °C son de mayor calidad que los obtenidos a 40 °C.

Cabe mencionar que existen otras propiedades de la membrana que afectan a la selectividad de la membrana y que son dependientes de su microestructura [18]. Así Xu et al han señalado que la cantidad de agua presente en la membrana puede afectar la selectividad de la membrana al favorecer la difusión del coion a través de la membrana.

En este sentido, se determinaron los valores de la cantidad de agua presente para las diferentes membranas modificadas, los cuales son mostrados en la Figura 5. 8.

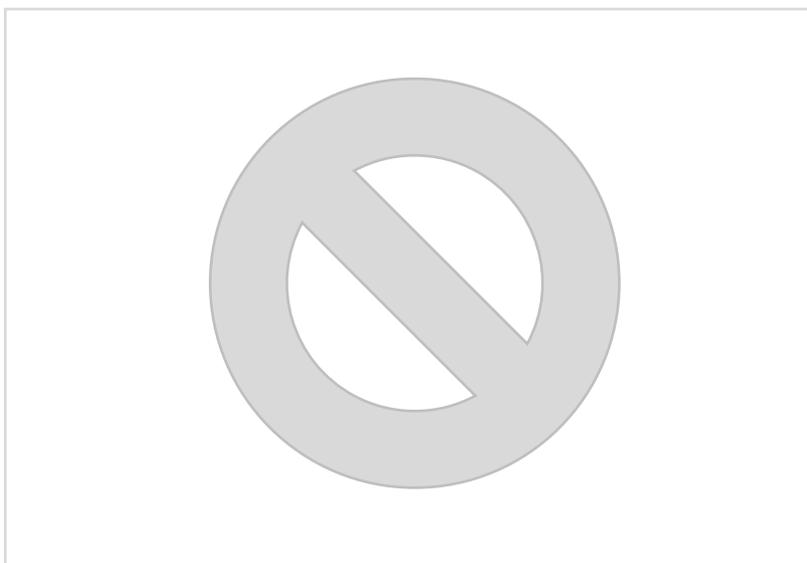
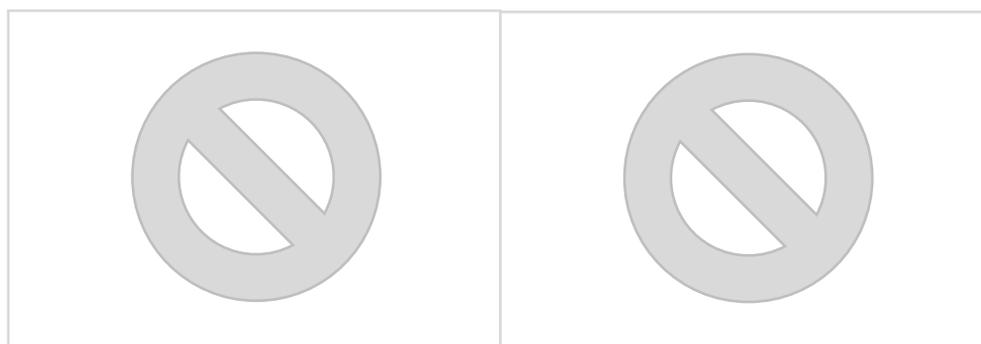


Figura 5.8. Porcentaje de agua (%H₂O) presentes en las membranas modificadas en función del número de ciclos de barrido a las dos temperaturas de estudio: (Δ) 20 °C y (\square) 40°C.

De acuerdo con estos valores sobresale en primer lugar que los porcentajes de agua asociados a las membranas modificadas son superiores, en prácticamente todos los casos, al porcentaje de agua de la

membrana sin modificar, lo que conlleva a que en la membrana debe existir más agua para solvatar a las cargas aportadas por la PANi, tal y como ha sido evidenciado por otros autores [17]. Igualmente, se puede apreciar claramente que los valores de %H₂O son siempre superiores para las membranas modificadas a 40 °C, mientras que los valores de %H₂O asociados a las membranas modificadas a 20 °C presentan una tendencia a incrementarse con el número de ciclos de barrido empleados para su modificación. Según se desprende de estos datos las membranas modificadas poseen una afinidad mayor por el agua que la membrana sin modificar, debido a que necesita más agua para solvatar a las cargas aportadas por la PANi. De igual forma se desprende que al parecer las membranas modificadas a 20 °C presentan una capacidad creciente para alojar agua, la cual está directamente relacionada con la proporción creciente de grupos -R₂NH⁺ adicionados por la PANi depositada a medida que el número de ciclos de barrido aumenta. Mientras que las membranas modificadas a 40 °C, su capacidad de alojar agua es prácticamente la misma pero superior a la de las membranas modificadas a 20 °C. Para entender este comportamiento se debe de considerar que el porcentaje de agua es función de al menos dos características de la membrana. Por un lado, se encuentra la cantidad de grupos fijos y por otra este parámetro es también función de las características morfológicas de su superficie [18]. De esta forma, el porcentaje de agua en las membranas modificadas a 20 °C parece ser mas dependiente de la cantidad de grupos fijos, pues aumenta con el número de ciclos de barrido (cantidad de PANi depositada en la membrana), mientras que en el caso de las membranas modificadas a 40 °C este parámetro parece depender más de las propiedades morfológicas de la superficie, pues la dependencia con el número de ciclos de barrido prácticamente no existe. Para obtener información sobre este punto se obtuvieron las micrografías por SEM de las membranas modificadas y en la Figura 5. 9 solo se muestran para cuando se emplearon 120 ciclos de barrido para la obtención del depósito de polianilina empleando las dos temperaturas de estudio.



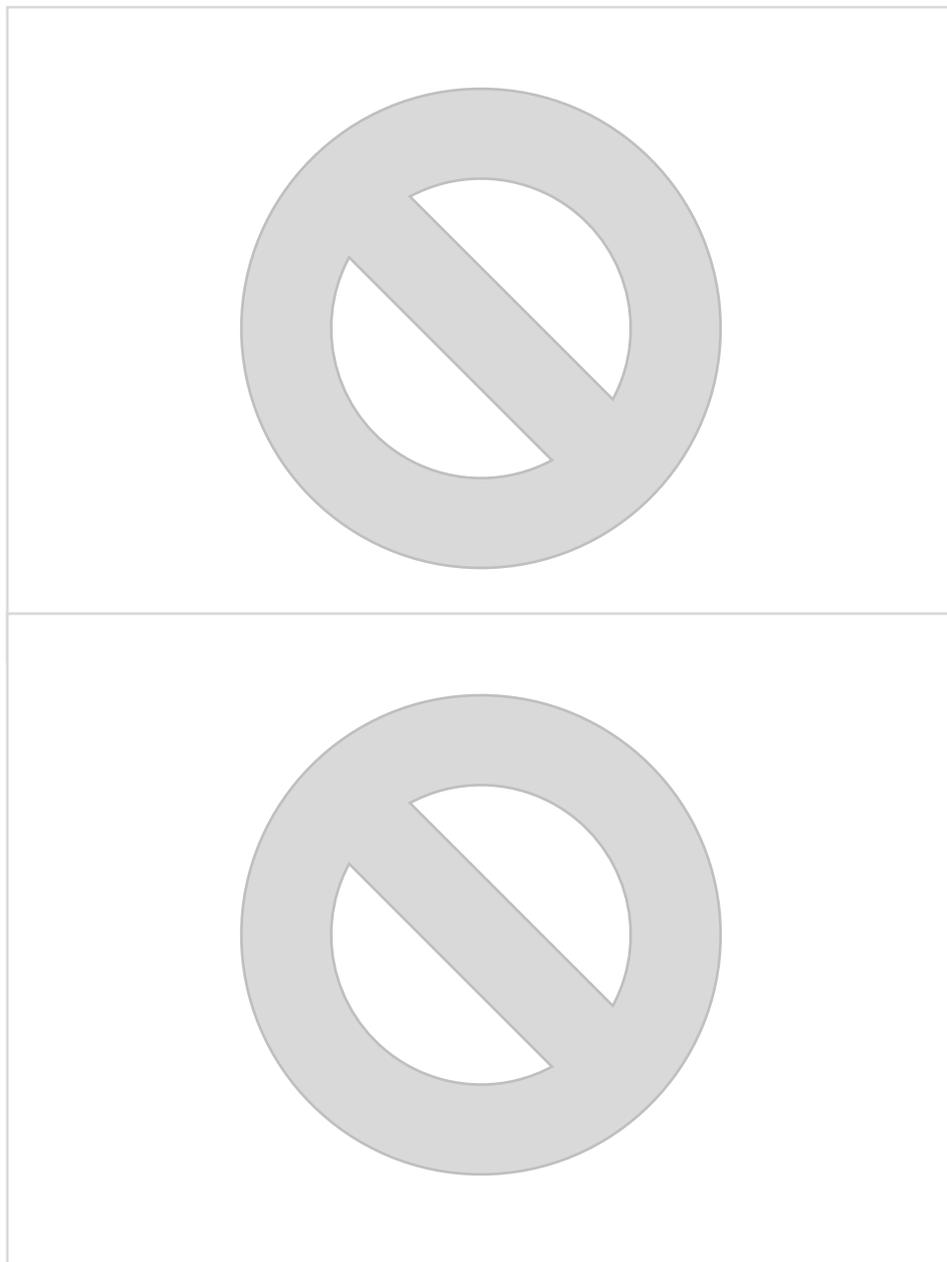


Figura 5.9. Microfotografías de la superficie de las membranas modificadas a bajas, 20 °C, (a-d) y altas, 40 °C, (e-h) temperaturas obtenidas utilizando 100, 120, 140 y 160 ciclos.

Una primera característica que se debe recordar es que la superficie de la membrana comercial está compuesta de valles y mesetas (ver Figura 4. 1 en el Capítulo 4), en la que los valles se forman entre dos hilos del tejido que le da soporte mecánico a la membrana.

Considerando esto, en trabajos previos se ha podido establecer que el proceso de modificación de la membrana empleado en este trabajo conlleva a que la polianilina se observe más nítidamente en los valles.

En el caso de las microfotografías de la Figura 5. 9, las fotos a-d corresponden a los depósitos de PANi obtenidos a 20 °C cuando se utilizaron 100, 120, 140 y 160 ciclos de barrido, mientras que las fotos e-h se obtuvieron de depósitos preparados a 40 °C variando en el mismo orden el número de ciclos de barrido de potencial. De este modo, en todas las microfotografías de la Figura 9 se observan claramente la presencia de estructuras de diferente forma relacionadas con el depósito de polianilina en la membrana dependientes tanto del número de ciclos de barrido como de las dos temperaturas de empleadas en este estudio. Así las fotos a y b de los depósitos de PANi, obtenidos a 100 y 120 ciclos a 20 °C, se distingue que el depósito del polímero está constituido de “hojuelas” individuales distribuidas uniformemente sobre la superficie de la membrana, de la misma forma en que las hojas de un árbol se encuentran distribuidas en el suelo. Si el número de ciclos se incrementa las hojuelas se agrupan para formar un depósito continuo (foto c) que deviene en una película altamente rugosa (foto d). Por otra parte, si la temperatura de síntesis de los depósitos de PANi se incrementa a 40 °C, entonces las hojuelas que inicialmente forman el depósito (foto e) se agrupan formando unidades en forma de “roseta de maíz” que también están distribuidas uniformemente sobre la superficie de la membrana, solo si el número de ciclos de barrido es superior a 100.

Es notorio de estas fotos que en el caso de los depósitos obtenidos a 20 °C éstos presentan una rugosidad baja, característica propia de un material que se forma con una cinética lenta, de acuerdo con la consideración de que a una temperatura baja el depósito se arregla de una manera mas uniforme [19, 20]. Por el contrario, un depósito más rugoso y poroso es producto de una cinética acelerada desarrollada a 40 °C.

De acuerdo con estos resultados se tiene que el empleo de una temperatura baja genera depósitos compactos y mas homogéneos por lo que las membranas presentan una superficie mas lisa, parece también que esta condición favorece un arreglo mas ordenado de la PANi y por lo tanto un material polimérico con una cristalinidad mas elevada; mientras que si la temperatura se eleva, entonces los depósitos de PANi obtenidos presentan una porosidad mayor y las membranas modificadas así presentan una superficie con una rugosidad mas marcada. Tomando en consideración esto se puede decir que las membranas modificadas a 40 °C poseen una rugosidad superficial mas importante y por consiguiente esa característica influye mas fuertemente en la cantidad de agua en ella que la cantidad de cargas fijas. Esto implica valores elevados de %H₂O regulado por la rugosidad de la superficie en lugar de la cantidad de PANi y por consiguiente de las cargas fijas. En el caso de las membranas modificadas a baja temperatura,

su superficie se caracteriza por presentar una rugosidad baja y por tanto no influye de manera importante sobre la cantidad de agua presente en ellas. En este caso la cantidad de especies fijas es la que dicta el comportamiento de $\%H_2O$. Tomando en cuenta estos resultados entonces las membranas modificadas a 40 °C presentan una menor selectividad (menor número de transporte) debido a que una mayor afinidad por el agua favorece el paso del coión. Esta característica es más marcada a 160 ciclos debido a que la membrana es mas rugosa que las demás, por lo que permitirá más fácilmente el paso del coión y tendrá una selectividad más baja.

5.3 Características de las membranas modificadas en presencia de una corriente eléctrica que las atraviese

La determinación de parámetros de las membranas modificadas empleando una corriente no nula permite conocer diferentes aspectos de su desempeño en el movimiento iónico a través de su seno. En este trabajo se realizaron solo dos tipos de determinaciones con estas características: de las curvas de polarización o I-E y de las curvas cronopotenciométricas. Ambas curvas proporcionan particularmente información importante sobre el efecto de sus características superficiales sobre el transporte iónico en la membrana.

5.3.1 Análisis de las curvas de polarización y cronopotenciométricas

Las curvas de polarización o I-E de las diferentes membranas modificadas se muestran en la Figura 5.10.

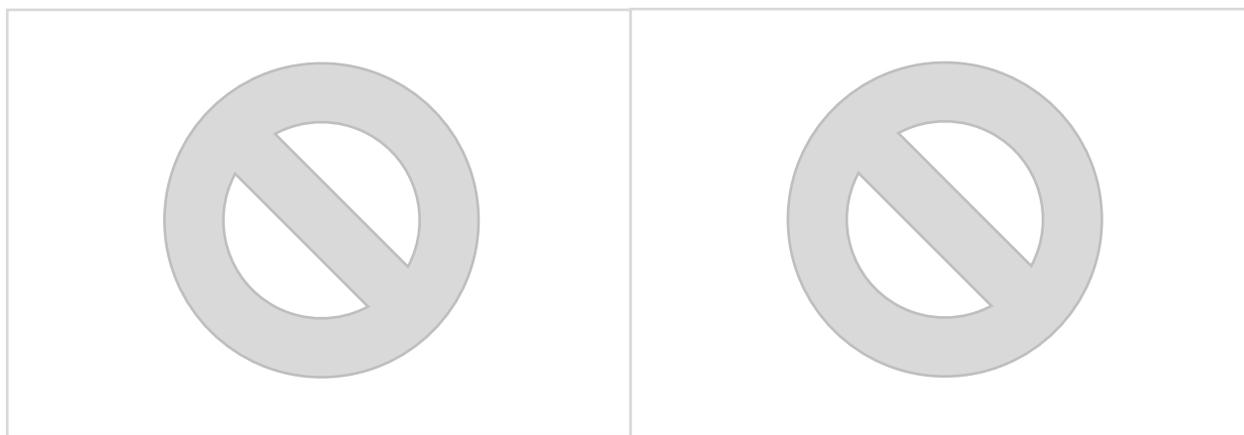


Figura 5.10. (Izquierda) Curvas I-E de las diferentes membranas modificadas empleando para esto 100, 120, 140 y 160 ciclos a 20 °C. Notas: azul es 100C, negro es 120 C, verde es 140C y rojo es de 160C. (Derecha) Curvas para determinar los puntos de inflexión empleando la primera derivada de E.

Una primera característica a señalar de estas curvas es que ellas muestran, excepto la obtenida a 160 ciclos, las secciones típicas de una curva de polarización de una membrana homogénea [21]: una sección a bajos valores de potencial de membrana en que la corriente evoluciona linealmente con el potencial, que se conoce como sección óhmica (S1). A potenciales altos la corriente también evoluciona linealmente con el potencial, pero la pendiente de ambas secciones es diferente (S3). Algunos autores [21] identifican a esta última sección como de electroconvección, por el fenómeno de destrucción de la capa de difusión y el reaprovisionamiento de especie iónica cerca de la membrana disponible para su transporte a través de ella. La importancia de estas dos secciones radica en que se pueden determinar diferentes parámetros que proporcionan información sobre las características morfológicas de la superficie de la membrana. Entre estos parámetros se encuentran por supuesto las resistencias R_{S1} y R_{S3} , el cociente de resistencias, el potencial en que finaliza $E(R_{S1})$ o inicia $E(R_{S3})$ la sección. Otra característica es que entre estas dos secciones se localiza la sección en el que la corriente se mantiene prácticamente constante a cualquier variación de potencial que se asemeja a una meseta (S2). Esta zona es de suma importancia puesto que a partir de ella se determina la corriente límite (i_{lim}) o la amplitud de la meseta (ΔE_{S2}). El primero permite fijar las condiciones de operación en procesos como la electrodiálisis, y el segundo proporciona información sobre la rugosidad o heterogeneidades de la superficie de la membrana.

Así a partir de estas curvas se obtuvieron los valores de corriente límite de las membranas modificadas, utilizando la derivada del potencial respecto a la corriente (dE/dI) (un ejemplo se muestra en la parte derecha de la Figura 5. 10.). A partir de estos datos se trazaron las curvas que se presentan en la Figura siguiente.

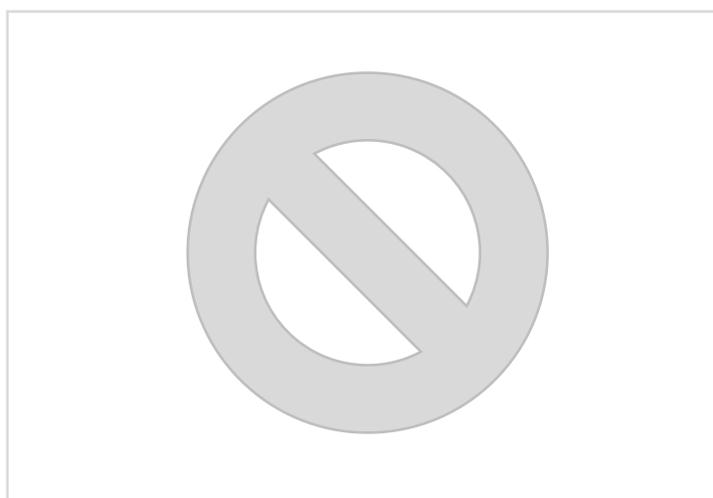


Figura 5.11. Corrientes límite (i_{lim}) en función del número de ciclos utilizando las curvas de polarización de la Figura 5.10, a las dos temperaturas de estudio: (▲) 20 °C y (■) 40°C.

Una primera característica de esta figura es que los valores de corriente límite de las membranas modificadas son en su mayoría inferiores respecto al valor de la corriente límite obtenida con la membrana sin modificar. Además, entre membranas modificadas se tiene que los valores de I_{lim} siempre son superiores para cuando se emplea a las membranas modificadas a 20 °C. Finalmente, ambas series de valores muestran una tendencia a disminuir progresivamente con el aumento en el número de ciclos de barrido empleados para la modificación.

Si se considera que la expresión que relaciona a la corriente límite está dada por:

$$I_{lim} = \frac{|z_i|CFDS}{\delta(t_i^m - t_i^{sol})}$$

En la que t_i^m y t_i^{sol} son el número de transporte del contraión en la membrana y en la solución, respectivamente, δ es el espesor de la capa de difusión, S es el área de la membrana, C es la concentración del contraión en solución y los demás parámetros mantienen su significado habitual.

De acuerdo con esta expresión la corriente límite I_{lim} es directamente proporcional a la concentración de contraión, del coeficiente de difusión D de la solución y de la carga del contraion. Por otra parte, la I_{lim} es inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión δ y a la diferencia entre los números de transporte del contraión en las dos fases $t_i^m - t_i^{sol}$.

Dado que se empleó el mismo contraión y su concentración se mantuvo constante en todos los experimentos, la I_{lim} solo depende de δ y del número de transporte del contraión en la membrana. Así, en el supuesto que la capa de difusión se mantuviera constante, entonces según los valores del número de transporte del contraión a través de las membranas modificadas (Figura 11), la corriente límite obtenida de las membranas modificadas a 20 °C debería de ser menor a los de las membranas modificadas a 40 °C dado que presenta los mas altos valores de numero de trasnporte. De igual forma, según esos datos, la I_{lim} debería de aumentar proporcionalmente con el aumento en el número de ciclos de barrido realizado durante la modificación de las membranas dado que el número de transporte de ambas membranas tiende de a disminuir.

Dado que el comportamiento de los valores de la I_{lim} es contrario a lo anteriormente mencionado entonces δ no puede mantenerse constante. Efectivamente, si δ varía, por ejemplo si aumenta, entonces el comportamiento de I_{lim} se ajusta a los datos experimentales. Esto es, un aumento de δ conlleva a una disminución de la corriente límite. Por lo tanto, es importante analizar los factores por los cuales el espesor de la capa de difusión pudiera variar su valor. En la literatura se menciona [22, 23] que la capa de difusión

podría afectarse por las características morfológicas de la superficie de la membrana, específicamente las heterogeneidades y rugosidad superficiales podrían hacer que se compactara o que se extendiera. Así, una superficie muy rugosa o altamente heterogénea provocaría que la capa de difusión se extendiera debido a los vórtices originados por el transporte iónico tangencial. Esto podría corroborarse a través de un parámetro determinado de las curvas I-E, que es la amplitud de la meseta, ΔE_{s2} . En la Figura 5.12 se presentan los datos obtenidos de este parámetro empleando las membranas modificadas.



Figura 5.12. Amplitud de la meseta (ΔE_{II} o ΔE_{s2}) en función del número de ciclos utilizando las curvas de polarización de la Figura 5.10, a las dos temperaturas de estudio: (▲) 20 °C y (■) 40°C.

Estos valores muestran diferentes características importantes que mencionar. Por un lado, todos los valores obtenidos empleando las membranas modificadas son inferiores al valor obtenido con la membrana sin modificar. Por otro lado, se tiene que para las membranas modificadas a 40 °C, ΔE_{s2} siempre son inferiores a los correspondientes de las membranas modificadas a 20 °C. Finalmente, este parámetro disminuye para ambas clases de membranas modificadas con el incremento del número de ciclos de barrido.

Como ya ha sido señalado en la literatura [22, 23] la amplitud de la meseta en la curva I-E tiene que ver con el grado de heterogeneidades y la rugosidad de la superficie de la membrana, así mientras más heterogénea y rugosa sea la superficie de la membrana, la amplitud de la meseta en la curva será mas pequeña. Esto es debido a que la meseta se considera como la zona de transición en la que se pasa del agotamiento del contraíón en la capa de difusión y de la electroconveccion, en la que se reaprovisiona contraion debido al aumento de la capa de difusión. Ambos procesos son dependientes de la rugosidad

ya que, si una superficie es muy heterogénea y rugosa esta transición es rápida, es decir la rugosidad y las heterogeneidades de la superficie facilitan la transición. Considerando esto, las superficies de nuestras membranas modificadas son mas rugosas y heterogéneas que la superficie de la membrana sin modificar, dado que las mesetas en las curvas de polarización son mas cortas que la meseta en la curva de la membrana sin modificar. Además, de las dos series de membranas modificadas, la más rugosa y heterogénea es la serie modificada a 40 °C, como ya ha sido establecido a partir de las microfotografías de MEB. Considerando esto, para este tipo de membranas, la capa de difusión posee una extensión creciente con el número de ciclos de barrido por lo que la corriente limite disminuye. En cuanto a las membranas modificadas a 20 °C, estas poseen una menor amplitud de la meseta y por consiguiente la corriente limite obtenidas son mas cercanas al valor correspondiente de la membrana sin modificar, cuando se utilizaron menos de 120 ciclos de barrido para obtener los depósitos de PANi. Adicionalmente, si el número de ciclos es superior a 120 entonces la disminución de la corriente limite se debe a un aumento importante de la capa de difusión puesto que la rugosidad de la membrana se ve incrementada de acuerdo con las microfotografías de MEB.

Una característica importante que se observó en las curvas I-E obtenidas utilizando membranas modificadas que se prepararon con un número superior a 140 ciclos, con ambas temperaturas, fue que presentan una inflexión intermedia (ver curva roja en Figura 5. 10). Esta inflexión esta mas marcada en las curvas I-E obtenidas con membranas modificadas a 40 °C que en las obtenidas a 20 °C, como se ve en la Figura 5. 13.



Figura 5.13. Curvas de polarización de las membranas modificadas a 20 °C (a) y a 40 °C (b).

El hecho de que se presente la inflexión en las curvas obtenidas empleando las membranas modificadas a altas temperaturas y a altos número de ciclos revela que las características superficiales de estas membranas influyen de manera determinante sobre la aparición de esta inflexión. En la literatura se menciona que una inflexión en una curva I-E puede deberse a diferentes motivos, por ejemplo a la presencia de diferentes especies iónicas [24, 25] o a la alta rugosidad de la superficie. Sin embargo, esta forma de la curva también se puede deber a que se forma una bicapa de polaridad opuesta, de la misma forma a una membrana bipolar.

Dado que en la solución empleada para obtener las curvas I-E en este trabajo únicamente contiene a la sal de NaCl, solo queda que la inflexión esté asociada a la alta rugosidad o a la formación de bicapas de polaridad opuesta producto de la modificación de las membranas con polianilina.

En el primero de los casos, la bibliografía señala [25] que debido a la presencia de rugosidades de diferente magnitud en la superficie de la membrana, el contraíón se agotará en primer lugar en las secciones de más baja rugosidad y posteriormente en la secciones de rugosidad mas alta. En este trabajo, las membranas que presentan superficies de mas alta rugosidad son las modificadas a alta temperatura (40 °C) y cuando se emplean mas de 120 ciclos de barrido, o cuando se emplean 20 °C y mas de 140 ciclos de barrido. De acuerdo con esto la rugosidad de la superficie de las membranas modificadas a estas condiciones es la responsable de la aparición de la inflexión; sin embargo, no se descartó del todo la formación de la bicapa y su efecto sobre la curva I-E, debido a los resultados que se muestran a continuación.

En las figuras siguientes (Figura 5. 14 y 5.15) se presentan las series de curvas cronopotenciométricas de todas las membranas modificadas empleando las dos temperaturas de estudio obtenidas utilizando la corriente límite de la membrana sin modificar (7.6 mA) para fijar la condiciones experimentales. Por ejemplo, en la Figura 5. 14 se muestran las curvas cronopotenciométricas obtenidas empleando a las membranas modificadas a 20 °C con diferente número de ciclos de barrido de potencial para depositar la PANi. De acuerdo con esta Figura, las curvas obtenidas presentan diferentes comportamientos, los cuales permiten distinguir dos grupos: (a) las curvas obtenidas utilizando corrientes inferiores a la I_{lim} poseen una forma en que el potencial se mantiene constante en todo el intervalo de tiempo en que duró el experimento y (b) las curvas que presentan una o varias inflexiones, que se obtuvieron empleando corrientes superiores a la I_{lim} . Como ya se ha establecido en la bibliografía [25], el primer tipo de curvas se caracteriza por un flujo continuo del contraíón a través de la membrana por lo que el potencial es dependiente del

valor de corriente aplicada. En cuanto al segundo grupo de curvas, estas presentan un solo punto de inflexión si la corriente aplicada es ligeramente superior a la corriente aplicada

forma característica de una curva cronopotenciométrica empleando una membrana homogénea, con un solo punto de inflexión asociado al tiempo de transición τ , va evolucionando a curvas en las que se observa un máximo de potencial a tiempos muy bajos de pulso de corriente, sobre todo cuando se utilizan las membranas modificadas con más de 140 ciclos (curvas c y d).

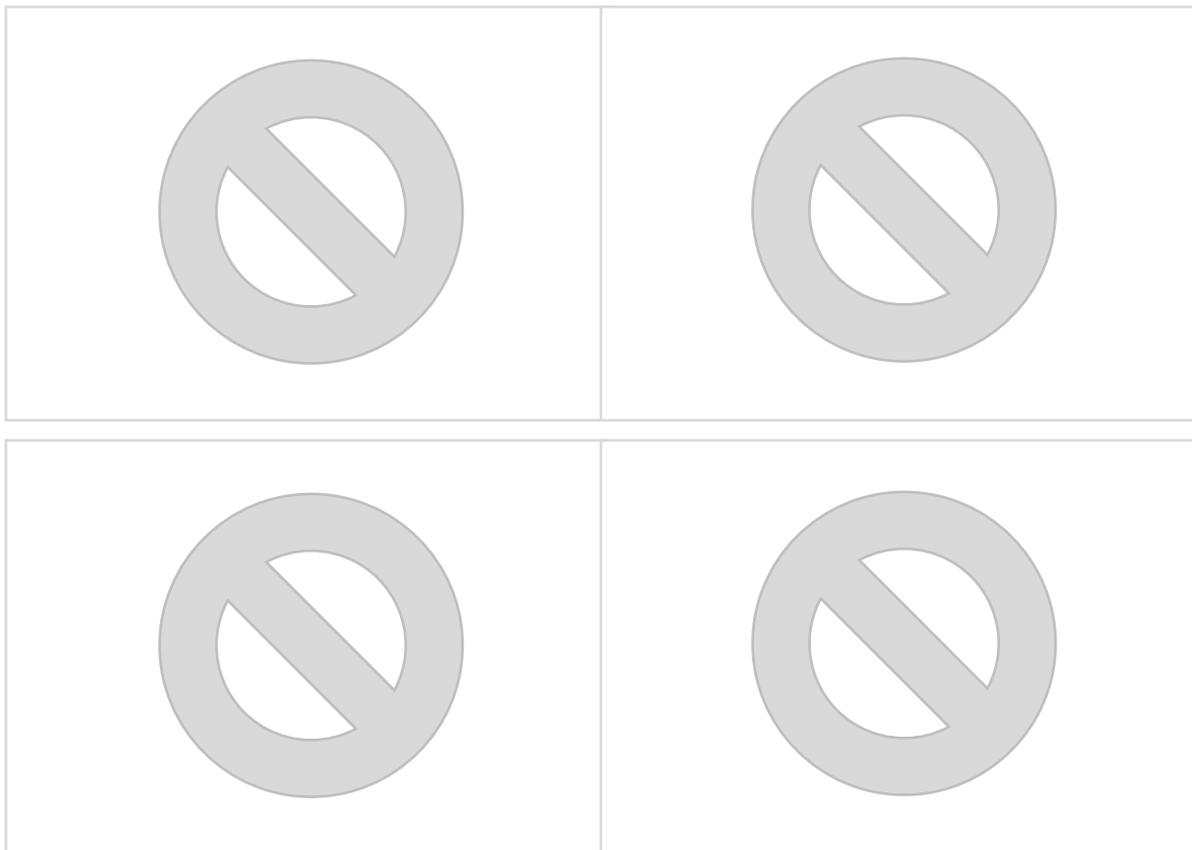


Figura 5.14. Curvas cronopotenciométricas de las membranas modificadas a 20 °C después de (a) 100, (b) 120, (c) 140 y (d) 160 ciclos de barrido de potencial.

En cuanto a las curvas cronopotenciométricas obtenidas empleando las membranas modificadas a 40 °C, éstas se muestran en la Figura 5.15. Según esta figura, las curvas cronopotenciométricas solo presentan la forma característica de una membrana homogénea cuando se modificaron con menos de 120 ciclos de barrido (curvas a y b). En cuanto a las curvas c y d, el pico de potencial se presenta a tiempos inferiores a 5 s para la membrana modificada a 40 °C y 160 ciclos (curvas d).

De acuerdo con la bibliografía [26], la existencia del pico a tiempos inferiores al tiempo de transición se debe a que la superficie de la membrana posee zonas conductoras y no conductoras (con microcanales de diámetro variable, inferior al diámetro del contraion por ejemplo) lo que hace que se agote el contraion de manera totalmente heterogénea, en diferentes instantes, primero en las zonas conductoras y posteriormente en las no conductoras.

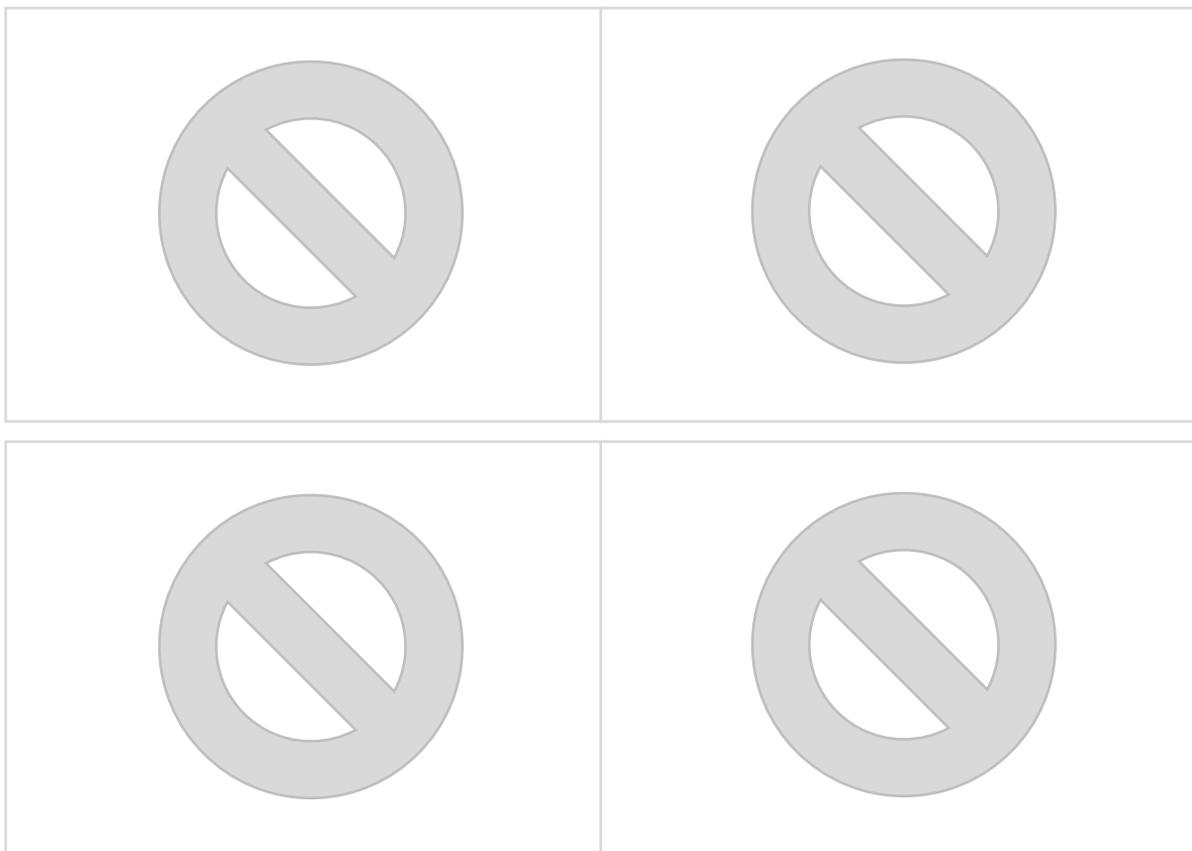


Figura 5.15. Curvas cronopotenciométricas de las membranas modificadas a 40 °C después de (a) 100, (b) 120, (c) 140 y (d) 160 ciclos de barrido de potencial.

Estas características parecen mas importantes en las membranas modificadas a 40 °C como se puede ver de los tiempos de transición τ graficados en función de la corriente aplicada,, Figura 5. 16.

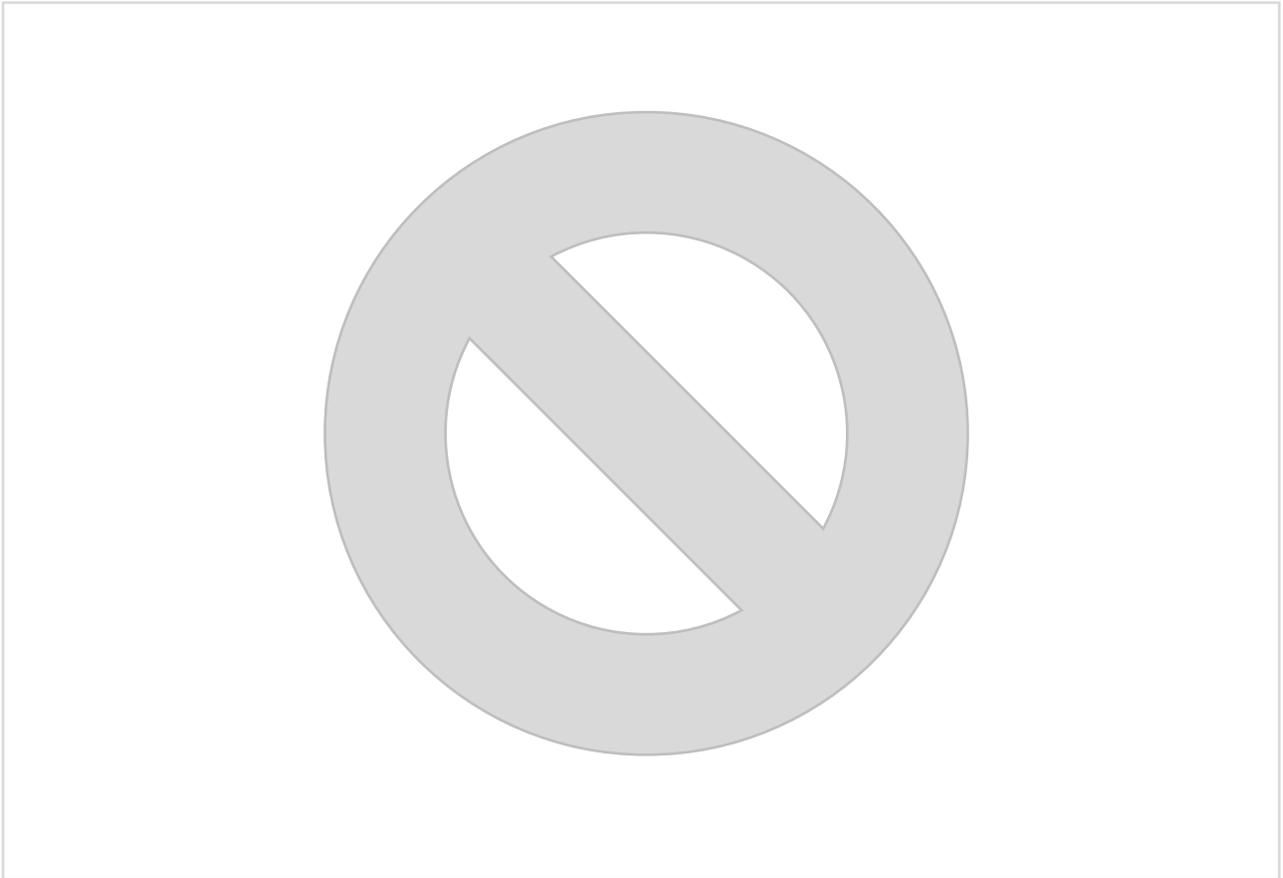


Figura 5.16. Evolución del tiempo de transición para las membranas modificadas a (a) 20 °C y (b) a 40 °C.

De acuerdo con estos datos, los tiempos de transición, tiempo que lleva agotar al contraion en la zona cercana a la membrana, presentan un comportamiento decreciente con el incremento de la corriente aplicada, tanto en la membrana sin modificar como en las membranas modificadas con las dos temperaturas. Adicionalmente se observa que su valor ronda al de la membrana sin modificar, cuando se utilizan las membranas modificadas a 20 °C, prácticamente sin importar el número de ciclos de barrido con el que fueron modificadas (Figura 5. 16 a); mientras que para las membranas modificadas a 40 °C, el tiempo de transición disminuye a medida que el número de ciclos de barrido aumenta, excepto para la membrana modificada a 120 ciclos (Figura 5. 16b). Este comportamiento revela por una parte que, a medida que la corriente aumenta el agotamiento del contraion en las inmediaciones de la membrana es mas rápido, como ha sido comprobado en la literatura [26]. Por otra parte, para las membranas modificadas a 20 °C, el agotamiento de la especie aniónica se lleva a cabo prácticamente de la misma

manera y modo que al utilizar a una membrana sin modificar. Esto indica que las modificaciones de PANi, obtenidas a diferente número de ciclos de barrido, no alteran el comportamiento de la membrana homogénea sin modificar. Sin embargo, cuando se utilizan a las membranas modificadas a 40 °C, el tiempo de transición disminuye con el incremento en el número de ciclos de barrido de potencial. Este comportamiento revela que las características morfológicas de la superficie de las membranas conferidas por los diferentes depósitos de PANi obtenidos a esta temperatura aceleran el agotamiento del contraion en las cercanías de la membrana. Como se ha mencionado anteriormente estas membranas poseen una rugosidad creciente con el incremento del número de ciclos de barrido de potencial. Así, mientras mas rugosa sea la superficie menos tiempo lleva el agotamiento del contraion en la zona próxima a la membrana. En el caso de la membrana modificada a 120 ciclos, los tiempos de transición obtenidos son las mas pequeños respecto a los de las membranas restantes, por lo que se tiene que esta membrana posee ciertas características que aceleran a lo máximo el proceso de empobrecimiento del contraion en las cercanías de la membrana.

No obstante, un análisis más detallado de las curvas cronopotenciometricas obtenidas empleando corrientes superiores a la i_{lim} revela un comportamiento interesante de las membranas modificadas. Efectivamente, según las curvas obtenidas por ejemplo a 11 mA (45% superior a la corriente límite de la membrana sin modificar), presentadas en la Figura 5.17, muestran no solo una segunda inflexión sino además un pico a tiempos bajos, como ya se señaló anteriormente, únicamente cuando se emplean las membranas modificadas con mas de 120 ciclos, en ambas temperaturas. Como ya se indicó anteriormente la segunda inflexión se encuentra relacionada a la diversidad en la rugosidad de la superficie de las membranas modificadas, mas el pico, según algunos autores [27], pudiera estar asociado a la formación de una membrana bipolar, ya que es característico en las curvas cronopotenciometricas obtenidas al utilizar de este tipo de membranas, específicamente cuando la corriente aplicada es superior a la límite. Efectivamente, de acuerdo con lo reportado por Wilhelm et al. y mas recientemente por Marti-Catalayud et al. [27, 28], la presencia del pico de potencial a tiempos bajos de aplicación de la corriente se presenta en membranas bipolares debido al desdoblamiento del agua en la interfaz bipolar. Este supuesto es respaldado por la parte de los cronopotenciogramas obtenidos después de interrumpir la corriente aplicada (Figura 5. 17).

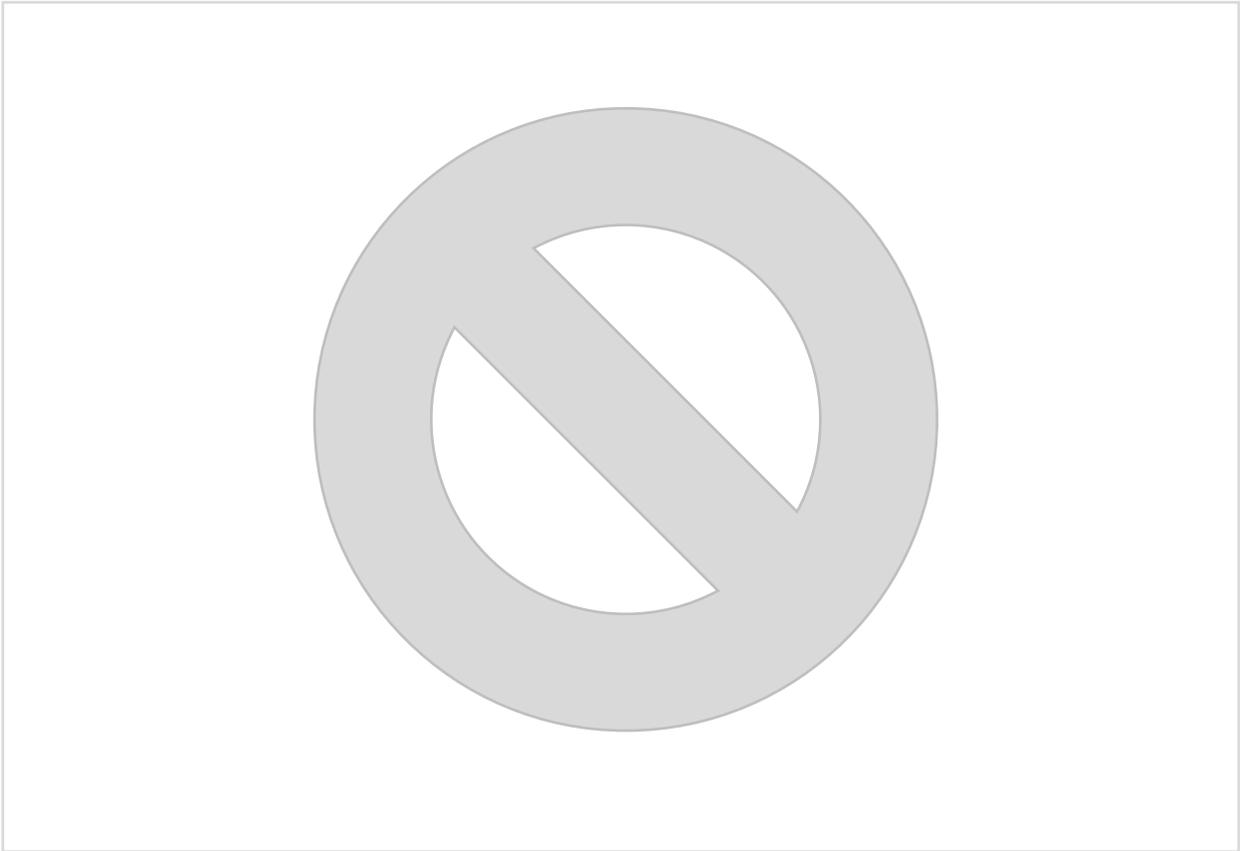


Figura 5.17. Curvas cronopotencometricas de las membranas modificadas.

Según esta parte de las curvas, la evolución del potencial con el tiempo es dependiente de la rugosidad de la membrana modificada. Efectivamente, mientras mas alta sea la rugosidad, por ejemplo para las membranas modificadas con 160 ciclos a 20 °C y 140 y 160 ciclos a 40 °C, la evolución del potencial después de la interrupción de la corriente es mas lenta. De acuerdo con esto, a corrientes superiores a la corriente limite los productos generados por el desdoblamiento del agua se recombinan y, dependiendo de su cantidad en la interfaz de las bicapas, el potencial va a variar más o menos según la rugosidad de las membranas.

Así, estos resultados permiten proponer el esquema mostrado en la Figura 5. 18 para describir la formación de la bicapa.

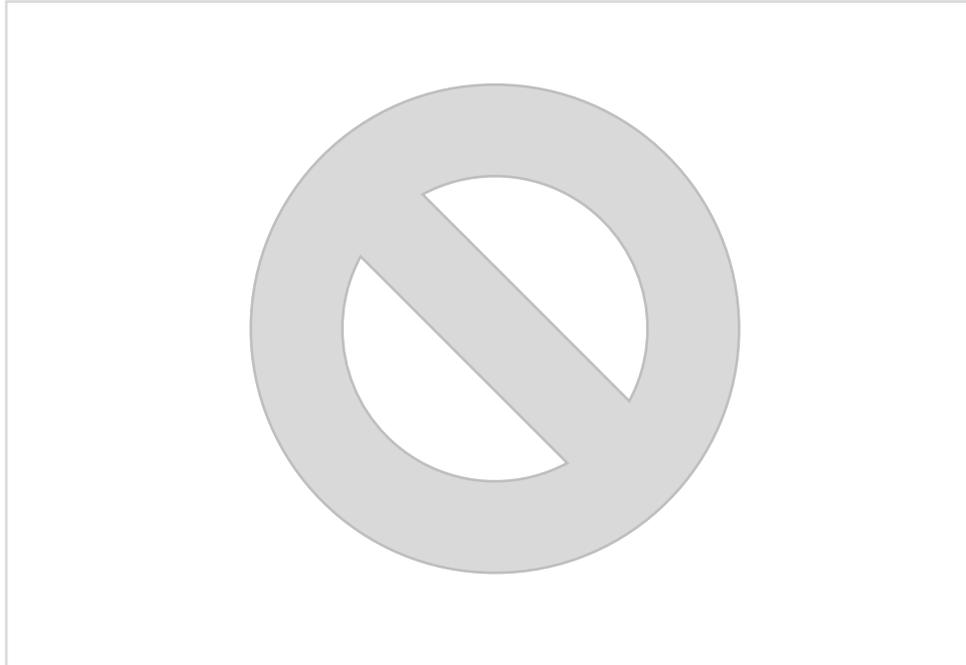


Figura 5.18. Esquema de la formación de la bicapa en la membrana modificada a alto número de ciclos de barrido. No se encuentra a escala.

De acuerdo con lo discutido arriba, la modificación de la membrana por los depósitos de PAni implica la formación de emeraldina protonada, la cual a alto número de ciclos de barrido posee una alta rugosidad. En esas condiciones, los aniones del medio que funcionan como iones dopantes en la PAni, quedan aprisionados en la red polimérica y son estas especies que constituyen una capa negativa del lado del depósito. En cuanto al lado de la membrana comercial en la que no se encuentra la PAni, los contraiones son móviles y no participan en la constitución de la bicapa sino las cargas fijas positivas. De acuerdo con esto mientras más rugoso sea el depósito de PAni en la membrana más probable será que el contraion quede aprisionado en la red polimérica, y por tanto el efecto de la bicapa será más marcado como se ve a 160 ciclos y 40 °C.

5.4 Conclusiones

Se modificaron membranas de intercambio aniónico con depósitos de polianilina obtenidos por voltamperometría cíclica empleando diferente número de ciclos de barrido para controlar la cantidad de polímero a dos temperaturas (20 y 40 °C). De acuerdo con los resultados obtenidos se encontró lo siguiente:

- a) Los depósitos obtenidos a 20 °C sobre las membranas presentan una superficie menos rugosa, que refleja una cinética lenta y una mayor cristalinidad que los obtenidos a 40 °C.
- b) Los depósitos de PANi sobre la membrana comercial están constituidos de agrupaciones en forma de rosetas de maíz distribuidos uniformemente, lo cual le confiere una rugosidad más pronunciada que las membranas modificadas a 20 °C.
- c) Los depósitos obtenidos a 20 °C están constituidos de una proporción mayor de la forma protonada de la polianilina, emeraldina, lo que le confiere una mayor capacidad de intercambio iónico y una mayor selectividad.
- d) La inclusión de aniones a la PANi durante el proceso de dopado se produce de manera irreversible, sobretodo para las membranas modificadas a 160 ciclos y 40 °C, de manera que al quedar aprisionados en la red polimérica, se forma una bicapa con la PANi protonada de comportamiento similar a una membrana bipolar.

Referencias bibliográficas

1. J. G. Avila Rodríguez. (2012) Estudio cronopotenciometrico de la selectividad en medio neutro de membranas de intercambio ionico modificadas con pelculas PAni/PESNa. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosi, Mexico.
2. R. Ansari, M. B. Keivani. Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies. *Electrochim. Acta*, 3 (2006) 202-217.
3. Y.-H. Chen, J.-Y. Wu, Y.-Ch. Chung. Preparation of polyaniline-modified electrodes containing sulfonated polyelectrolytes using layer-by-layer techniques, *Biosens. Bioelectron.*, 22 (2006) 489–494.
4. J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, P. Jan, M. Helmstedt, P. Holler. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synth. Met.*, 96 (1998) 55–61.
5. S. Bhadra, N. K. Singha, S. Chattopadhyay, D. Khastgir. Effect of Different Reaction Parameters on the Conductivity and Dielectric Properties of Polyaniline Synthesized Electrochemically and Modeling of Conductivity Against Reaction Parameters Through Regression Analysis. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 45 (2007) 2046–2059.
6. M. Gholamian, A. Q. Contractor. Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 252 (1988) 291-301.
7. K. Teshima, K. Yamada, N. Kobayashi, R. Hirohashi. 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.*, 426 (1997) 97-102.
8. M. A. C. Mazzeu, L. K. Faria, A. M. Cardoso, A. M. Gama, M. R. Baldan, E. S. Gonçalves. Structural and Morphological Characteristics of Polyaniline Synthesized in Pilot Scale. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 39 (2014) 16132-16138.
9. M. Ayad, S. Zaghlol. Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye. *Chem. Eng. J.*, 204–206 (2012) 79–86.
10. H. Farrokhzad, M. R. Moghbeli, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen. Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline. *React. Funct. Polym.*, 86 (2015) 161–167.
11. L. F. Warren, J. A. Walker, D. P. Anderson, C. G. Rhodes. A Study of Conducting Polymer Morphology. The Effect of Dopant Anions Upon Order. *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2286-2295.

12. N. Oyama, F. C. Anson. Factors Affecting the Electrochemical Responses of Metal Complexes at Pyrolytic Graphite Electrodes Coated with Films of Poly(4-Vinylpyridine). *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 640-647.
13. P. Daum, J. R. Lenhard, D. Rolison, R. W. Murray. Diffusional Charge Transport through Ultrathin Films of Radiofrequency Plasma Polymerized Vinylferrocene at Low Temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4649-4653.
14. A. J. Quezada Renteria. (2014) Caracterización de membranas selectivas modificadas electroquímicamente con películas superficiales de diferente naturaleza química y caracter redox. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosi, Mexico.
15. N. B. Jimenez Chávez. (2015) Estudio de las propiedades de separación de membranas modificadas superficialmente con Polianilina de diferente caracter redox y composición química. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosi, Mexico.
16. R. Chun, D. Jun, H. Hui, G. Zhong-Cheng. Fabrication and evaluation of polyaniline nanofibers via ethyl cellulose template. *High Perform. Polym.*, 26 (2014) 27–33.
17. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. Shahi, G. S. Trivedi, R. Rangarajan. Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes. *J. Colloid Interf. Sci.*, 277 (2004) 162-171.
18. T. W. Xu, Y. Li, L. Wu, W. H. Yang. A simple evaluation of microstructure and transport parameters of ion-exchange membranes from conductivity measurements. *Sep. Purif. Technol.*, 60 (2008) 73-80.
19. N. Plesu, A. Kellenberger, M. Mihali, N. Vaszilcsin. Effect of temperature on the electrochemical synthesis and properties of polyaniline films. *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010) 1081–1088.
20. S.-J. Choi, S.-M. Park. Effects of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology. *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) 26-34.
21. S. A. Mareev, D. Y. Butylskii, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment. *J. Membr. Sci.*, 500 (2016) 171-179.
22. H.-J. Lee, M.-K. Hong, S.-D. Han, S.-H. Moon. *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 549–555.
23. J. Balster, M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, R. G. H. Lammertink, V. Jordan, M. Wessling. *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 2152-216.

24. M. Garcia-Gabaldon, V. Perez-Herranz, E. Ortega. Evaluation of two ion-exchange membranes for the transport of tin in the presence of hydrochloric acid. *J. Membr. Sci.*, 371 (2011) 65-74.
25. T. Benvenuti, M. Garcia-Gabaldon, E. M. Ortega, M.A.S. Rodriguez, A.M. Bernardes, V. Perez-Herranz, J. Zoppas-Ferreira. Influence of the co-ion on the transport of sulfate through anion Exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 542 (2017) 320-328.
26. E. I. Belova, G. Y. Lopatkova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 13458-13469.
27. F. G. Wilhelm, N. F. A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann. Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 502 (2001) 152–166.
28. M. C. Martí-Calatayud, D. C. Buzzi, M. García-Gabaldón, A. M. Bernardes, J. A. S. Tenório, V. Pérez-Herranz. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *J. Membr. Sci.*, 466 (2014) 45–57.

Parte II

Capítulo 6

Implementación de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico

La segunda parte de este trabajo de tesis concierne el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico. Para esto se presentan en una primera parte los antecedentes del trabajo. Posteriormente se presenta la parte experimental utilizada. Finalmente se presentan los resultados obtenidos y las principales conclusiones.

6.1 Antecedentes

Las membranas de intercambio iónico (MII) o membranas selectivas son materiales que se encuentran cada vez con más frecuencia en dominios tan diversos como por ejemplo para la obtención de compuestos de interés, Lee y col. (1998), Haerens y col. (2012), para la eliminación de especies contaminantes presentes en efluentes acuosos, Mameri y col. (2018), o más recientemente para la generación de energía, Mei y col. (2018). Esta versatilidad de las MII se debe gracias a que posee, además de una malla que le da estabilidad y resistencia mecánicas para soportar la presión que ejercen los líquidos que separa, grupos ionizables unidos covalentemente a una matriz polimérica. Estos grupos fijos, o cargas fijas, le confieren la propiedad de dejar pasar solo a ciertos iones que intentan atravesarla valiéndose de las interacciones electrostáticas entre ellos.

Existe una serie de parámetros que permite predecir su eficiencia en alguno de los procesos mencionados anteriormente, los cuales le son propios como por ejemplo la capacidad de intercambio iónico (CII), el número de transporte del contraión o la resistencia iónica (r_m). Esta última ocupa un lugar importante, ya

que no solo influye en los costos de operación [Chehayeb y col. (2017), Kang y col. (2018)] del proceso en que es empleada, sino que además, como lo han señalado en diferentes trabajos [Güler y col. (2013), Hassanvand y col. (2017)], puede afectar de manera importante las propiedades de transporte iónico que se producen en su seno. Tal es su importancia que para favorecer la minimización de los costos, estos materiales se encuentran en el mercado en forma de láminas muy delgadas, de diferentes dimensiones, cuyo espesor ronda los 200 μm [Xu (2005)].

La resistencia iónica de una membrana de intercambio iónico se define como la oposición que ejerce la membrana al libre tránsito de los portadores de carga iónicos a través de ella, relacionada directamente a la cantidad de cargas fijas y a la naturaleza química de la matriz polimérica [Niftaliev y col. (2017), Galama y col. (2016), Geise y col. (2013)]. Cabe señalar que a este parámetro también se le da el nombre de resistencia eléctrica, lo cual es fuente de confusiones, ya que se le puede asociar con la propiedad de conducción eléctrica del material con el que se prepara a las membranas.

En la literatura se pueden encontrar diversas metodologías para determinar a r_m , entre las cuales sobresale el uso de una corriente directa o de una corriente alterna [Strathmann (2004), Zhang y col. (2016)]. Un ejemplo de esta última es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) [Galama y col. (2014)]. El interés de la EIE es que no es una metodología destructiva ni altera a la membrana durante la medición de r_m . Debido a esto, en la literatura se emplea con relativa amplitud para obtener r_m ; sin embargo, para obtener resultados confiables se deben de tomar en cuenta diferentes detalles experimentales. El principio de la EIE consiste en aplicar con ayuda de un par de electrodos una perturbación sinusoidal por ejemplo de potencial de baja amplitud con frecuencia variable [Macdonald (2006)], a un sistema electroquímico constituido por una membrana o mas intercalada(s) entre ellos, separando o no a una solución electrolítica. La corriente así obtenida como respuesta es función también de la frecuencia. Si el sistema es lineal y se encuentra en estado estacionario (invariante con el tiempo) se puede utilizar la perturbación impuesta al sistema y su respuesta para definir el término de impedancia $Z(j\omega)$:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (1)$$

en la que ω es la frecuencia angular, la cual es 2π veces la frecuencia convencional f de la perturbación en Hz, Z' y Z'' son los componentes real e imaginario, respectivamente, de la impedancia y j es el número complejo ($\sqrt{-1}$).

La ecuación de la impedancia puede expresarse como

$$Z(j\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (2)$$

donde $|Z|$ es el módulo de la impedancia, definido por la expresión

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3)$$

y ϕ es el ángulo de fase entre el componente real y el imaginario

$$-\phi = \tan^{-1}\left(\frac{-Z''}{Z'}\right) \quad (4)$$

Cabe señalar que las ecs. 1 y 2 pueden utilizarse para representar los datos de impedancia a través de los diagramas de Nyquist (Z'' vs Z') y de Bode ($\log |Z|$ en función de $\log(\omega)$) o los equivalentes empleando la admitancia ($Y = 1/Z$). Estos diagramas son de gran utilidad, ya que al interpretarlos se pueden asociar a los elementos de un circuito equivalente al sistema, lo cual facilita, por ejemplo la predicción de parámetros propios del sistema electroquímico de estudio [Orazem y col. (2008)].

Entre las ventajas que posee esta técnica cuando se aplica al estudio de membranas de intercambio iónico se encuentra, que es posible identificar los componentes resistivos de las diferentes capas en que está constituida la interfaz membrana/solución, entre las cuales se encuentra la resistencia individual de la membrana [Długołęcki y col. (2010); Park y col. (2006)], o se pueden caracterizar los procesos que toman lugar en el seno de la misma. Además, dada la naturaleza de la perturbación aplicada es una técnica, como ya se mencionó anteriormente, que no altera al material con el que se fabrica a la membrana por lo que no es destructiva. No obstante, para la determinación confiable de la resistencia de la membrana empleando esta técnica se requiere un dispositivo experimental con ciertos atributos como, por ejemplo, que los electrodos sean simétricos e inertes, que estén separados una distancia conocida, y el uso de una celda fácil de construir.

En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de propuestas metodológicas para obtener el valor de este parámetro utilizando la EIE, por ejemplo, una de las configuraciones sugeridas es la de medir longitudinalmente la resistencia o transversalmente [Sedkaoui y col. (2016), Cooper (2011)], Fig. 6.1.



Fig. 6.1. Representación esquemática de los modos en que se mide la resistencia de una membrana de intercambio iónico: (1) Longitudinalmente y (2) transversalmente.

En la configuración transversal se encuentran diferentes arreglos: por ejemplo, en un arreglo compacto se utiliza un par de placas metálicas en contacto directo con la membrana con ayuda de membranas auxiliares del mismo tipo, pero suaves para facilitar el contacto con los electrodos. La solución en este esquema tiene contacto con la membrana a través de los bordes de la misma (Fig. 6.2a). Otro arreglo, no compacto, consiste en utilizar a las dos placas metálicas y colocar a la membrana entre ellas, de modo a que fluya una solución de la misma naturaleza química por ambas caras de la membrana, muy parecido a como pasa en una celda de conductividad (Fig. 6.2b).



Fig. 6.2. Representación esquemática de diferentes arreglos para la medición de la resistencia de la membrana transversalmente. (a) Arreglo compacto y (b) arreglo no compacto del tipo de una celda de conductividad. 1 y 3 son los electrodos, y 2 es la membrana.

En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos que indican que la resistencia de la membrana, en el arreglo compacto, es función de la presión ejercida para mantener a las membranas y a los electrodos unidos [Yun y col. (2012)]. En tanto que, en el arreglo no compacto, parecido a una celda de conductividad, las evidencias experimentales muestran muy pocos parámetros que influyen sobre la determinación, excepto los parámetros que afectan a todas las mediciones de este parámetro: la concentración de la solución, la distancia entre los electrodos y su naturaleza, la temperatura y la naturaleza de la perturbación. La diferencia en ambas configuraciones radica en que en la primera el volumen de la solución empleada es muy pequeño respecto al volumen de la solución involucrado en la segunda.

No obstante las diferencias, ambas configuraciones se pueden llevar a cabo empleando una celda de trabajo que facilite el acceso a la resistencia iónica.

En este artículo se presentan dos dispositivos de fácil construcción para la determinación de r_m por EIE, utilizando una membrana de intercambio aniónico comercial en un arreglo compacto y otro no compacto.

6.2. Experimental

6.2.1 Arreglos de la membrana de interés

Las celdas de trabajo empleadas en este trabajo se construyeron con placas de acrílico de 3 mm de espesor con 6 cm de base y 4 cm de altura. Los dos arreglos utilizados necesitan de diseños específicos de estas placas, por lo que a continuación se describen detalladamente.

6.2.1.1 Arreglo no compacto (del tipo a una celda de conductividad)

En este arreglo la membrana selectiva de interés separa a dos soluciones de la misma naturaleza química y de igual concentración. Para lograr esto, en la Fig. 6.3 se presentan los diseños de las placas empleadas para construir la celda de trabajo.



Fig. 6.3. Representación esquemática de las dos clases de placas empleadas para construir la celda de trabajo.

De acuerdo con estos diseños se tienen dos tipos de placas: las del tipo (a) consisten en placas con solo cuatro orificios en las esquinas para hacerles pasar un tornillo en cada uno y mantener unido el conjunto de la celda, y así evitar fugas de solución entre ellas, incluyendo a la membrana de estudio. Las placas del tipo (b) poseen las mismas dimensiones, pero además cuentan con un hueco cuadrado en el centro

de 1 cm de lado, lo que permite intercalar entre dos placas iguales a la membrana de estudio y alojar 0.3 mL de solución en cada lado de ella. Es gracias a este diseño que la membrana puede estar en contacto con la solución y con los electrodos. Adicionalmente las placas tipo (b) presentan un canal de 2 mm de diámetro que se localiza longitudinalmente a la placa, el cual comunica al hueco central con el exterior, lo que permite renovar la solución del dispositivo después de cada experimento.

El diseño de estas placas permite el ensamble de diferente número de ellas dependiente del número de compartimientos requeridos en los experimentos. Para este trabajo se utilizaron dos de cada tipo para poder formar dos compartimientos en que los electrodos estuvieran separados una distancia constante.

6.2.1.2 Arreglo compacto

El arreglo en esta configuración conlleva a que no exista solución entre las placas y que el contacto de ella con la membrana se produzca solo lateralmente. Por esto, el diseño de las placas para la construcción de la celda de trabajo debe de contemplar esta característica. En la Fig. 6.4 siguiente se muestra el diseño de placas para este tipo de arreglo.



Fig. 6.4. Representación esquemática de las dos clases de placas empleadas para construir la celda de trabajo en el arreglo compacto.

Según esta figura, el diseño de las placas del tipo (c) es similar al del tipo (a), descrito anteriormente, variando únicamente en la inclusión de un orificio en la parte media inferior para una mejor hermeticidad del conjunto. En cuanto a las placas del tipo (d), su forma es de una letra "E" lo que permite que en los huecos laterales circule la solución que estará en contacto con la membrana de interés. Es importante señalar que en este arreglo los electrodos se ponen en contacto directamente con la membrana de estudio

(M) empleando para esto dos membranas auxiliares (Ma), que deben ser de la misma categoría; es decir, si la membrana de estudio es aniónica, entonces las auxiliares son aniónicas también. Este arreglo de las membranas y los electrodos implica que estos últimos quedan expuestos al conjunto Ma+M+Ma a través de una plantilla de plástico, lo más delgada posible, la cual posee el mismo diseño que las placas tipo (b). Es importante señalar que la utilización de dos placas de acero de 3 mm de espesor, con el mismo diseño de las placas tipo (a), evita romper las placas de acrílico al momento de atornillar el conjunto.

6.2.2 Membrana comercial de estudio

La membrana comercial de estudio fue una de intercambio aniónico denominada por el proveedor como AFX. En la Tabla 6.1 se presentan algunas de las características de esta membrana [Astom (2018), Choi y col. (2002)].

Tabla 6.1. Características principales de la membrana Neosepta AFX. La resistencia iónica fue determinada con una solución 0.5 N de NaCl a 25°C [Astom (2018), Choi y col. (2002)].

Propiedad	Valor
Resistencia iónica ($\Omega \text{ cm}^2$)	1
Resistencia a la presión (MPa)	≥ 0.25
Espesor (mm)	0.17
Aplicación	Recuperación de ácidos

Para este trabajo se utilizaron cortes cuadrados de la membrana comercial de 1.5 cm de lado, denominada de interés en los dos arreglos, y membranas de las mismas dimensiones y del mismo tipo AFX para el arreglo compacto, denominadas auxiliares. Antes de realizar los experimentos la membrana de interés o de estudio y las auxiliares se estabilizaron en la solución de trabajo por 24 horas.

6.2.3 Soluciones, materiales y condiciones experimentales

6.2.3.1 Soluciones

Uno de los requisitos de la solución de trabajo es que esté constituida por un electrolito fuerte e inerte de una concentración tal que su resistencia no sea tan elevada, de modo que no interfiera en la determinación de la resistencia de la membrana de interés. Además, de acuerdo con algunos reportes, Długołęcki y col. (2010), se recomienda que la concentración de la solución debe de permitir que en la

medición de la resistencia por impedancia el termino resistivo de la membrana predomine sobre la resistencia de la doble capa y de la resistencia de la capa de difusión cerca de la membrana. Por último, el valor de la concentración de la solución no debe de reflejar la dependencia de este parámetro con la resistencia de la membrana tal y como ha sido señalado en la literatura [Długołęcki, y col. (2010b)]. Considerando esto, se decidió utilizar una solución acuosa de NaCl 1 M. La sal de NaCl fue marca Alfa Eser grado reactivo. El agua fue obtenida de un dispositivo Millipore que produce agua de baja conductividad.

6.2.3.2 Electroodos

En cuanto a los electrodos de trabajo utilizados en las mediciones de la resistencia de la membrana se han recomendado electrodos de Ag/AgCl, para evitar cambios en la composición de la solución que alteren el valor de r_m ; sin embargo, decidimos utilizar dos placas simétricas de Pt (Alfa Eser de 99.9 % de pureza) tomando en cuenta que es un material que se utiliza en los conductímetros comerciales, es inerte y porque la descomposición electrolítica del agua es rápida y reversible con este metal [De Souza y col. (2007)]. Estos electrodos fueron colocados uno frente al otro, separados por una distancia de 6 mm y un área expuesta a la solución de 1 cm².

6.2.3.3 Condiciones experimentales

Los experimentos de impedancia se realizaron en el modo potencioestático con una señal de amplitud de 10 mV. El intervalo de frecuencias estuvo establecido entre 10 kHz a 10 MHz. Esto fue posible con la ayuda de un potencioestado/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N equipado con un módulo de impedancia FRA2. La adquisición de datos y el ajuste de los mismos se realizaron con el software NOVA versión 1.8 proporcionado por el proveedor.

6.2.4 Obtención de la resistencia por unidad de área de la membrana r_m

6.2.4.1 Circuito eléctrico equivalente

Como ya se mencionó párrafos arriba, la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica permite no solo determinar la resistencia de la membrana sino otros parámetros del sistema electrodos-solución-membrana tales como la capacidad de la doble capa o la resistencia de transferencia de carga de la reacción que se lleva a cabo en los electrodos. Sin embargo, para esto se debe utilizar un circuito

eléctrico equivalente. En la literatura se encuentran diversos ejemplos de circuitos que pueden emplearse para describir al sistema implicado en los dos arreglos de la membrana de interés. En la Fig. 6.5 se muestra el circuito simplificado más sencillo considerando los componentes resistivos de los electrodos como no significativos [Bard y col. (2001), Macdonald (2005)].

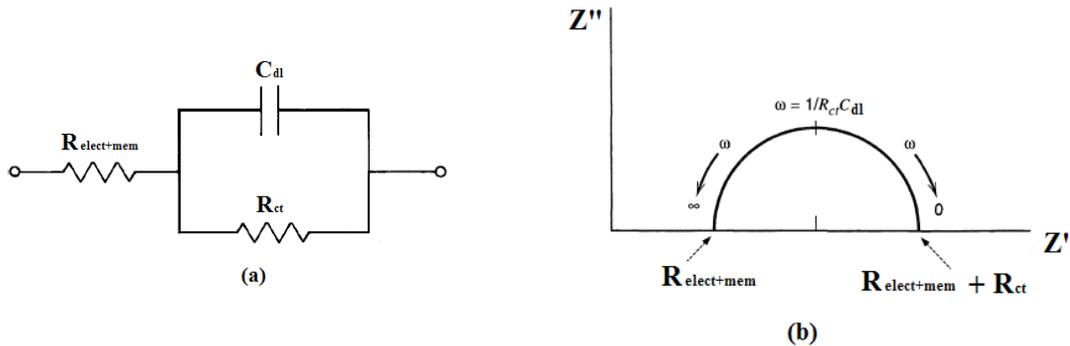


Fig. 6.5. (a) Circuito eléctrico equivalente simplificado del sistema electrodos-solución-membrana y su (b) diagrama de Nyquits correspondiente. R_{m+s} es la resistencia del sistema membrana/electrolito, R_{ct} es la resistencia de la transferencia de carga de la reacción que ocurre en los electrodos y C_{dl} es la capacidad de la doble capa electroquímica [Gabrielli (1994)].

De acuerdo con esta figura, el sistema constituido por la membrana de intercambio iónico en contacto con la solución e intercalada entre dos electrodos metálicos, puede representarse por un circuito equivalente constituido por una resistencia en serie con un circuito formado por un capacitor en paralelo con una resistencia (Fig. 6.5a). De acuerdo con este diagrama, el primer componente resistivo está constituido por la resistencia de los componentes que se encuentren entre los dos electrodos, por ejemplo por el electrolito (R_s) y la resistencia de la membrana (R_m), cuando se utiliza el dispositivo con la membrana, o solo por el electrolito en ausencia de membrana, en un arreglo no compacto, o por el conjunto de membranas (auxiliares y de interés o solo las auxiliares) cuando se utiliza el arreglo compacto. Un segundo componente eléctrico es el capacitivo equivalente a la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}) y finalmente el tercer componente asociado a la transferencia de carga (R_{ct}) en la interfaz electrodo/solución.

Por otra parte, la obtención del diagrama de Nyquits, correspondiente al circuito eléctrico propuesto, Fig. 6.5b, está constituido por un semicírculo simétrico desplazado sobre el eje del componente real de la impedancia (Z'). En esta figura, el corrimiento del semicírculo, a altas frecuencias, da cuenta de la resistencia de cualquiera de los componentes mencionados anteriormente, dependientes del arreglo

experimental utilizado: solución (s), membrana+ solución (m+s), membranas auxiliares+membrana de estudio (Ma+m+Ma) o solo las membranas auxiliares (Ma). En cuanto al máximo de este semicírculo es posible obtener la C_{dl} y del diámetro del semicírculo se obtiene la R_{tc} .

Es muy importante considerar que en el caso del arreglo compacto el circuito debe tomar en cuenta un componente difusional asociado al transporte de la especie electroactiva a través de los microcanales de la(s) membrana(s), [Gabrielli (1994)].

Adicionalmente, en el caso del diagrama de Bode del circuito propuesto, Fig. 6.6, la impedancia total Z presenta dos secciones horizontales, a muy bajas y a muy alta frecuencias, asociadas a la invariancia de la resistencia de los componentes localizados entre los electrodos (solución, membrana, capa de difusión, doble capa, etc), en cualquiera de sus arreglos experimentales, y de la R_{tc} asociada las reacciones en los electrodos [Girault (2001), Orazem y col. (2008)].

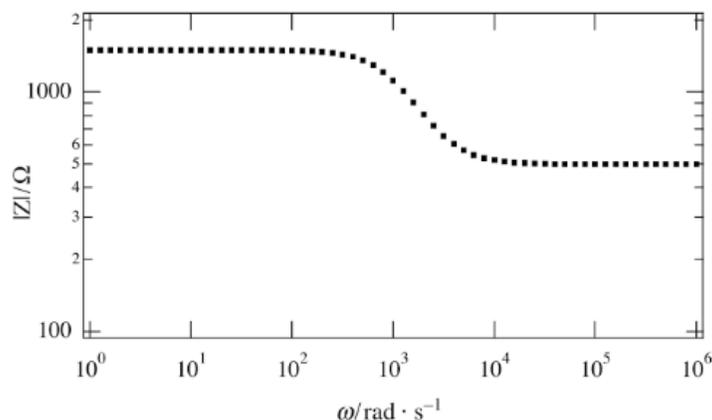


Fig. 6.6. Diagrama de Bode de un circuito constituido por una resistencia en serie con una resistencia y un condensador en paralelo [Girault (2001)].

Según lo planteado, la obtención de la resistencia de la membrana empleando EIE en los diferentes arreglos, pasa por obtener el valor del componente real de impedancia Z' a altas frecuencias [Barral y col. (1985), Zabulon (2010)]. Cabe señalar que esta determinación se puede llevar a cabo con o sin el ajuste de los datos experimentales con el modelo del circuito eléctrico y solo utilizando el valor de impedancia obtenido a altas frecuencias; sin embargo, en este trabajo se decidió ajustar los datos para la obtención de la resistencia iónica.

6.2.4.2 Formula de la resistencia de la membrana por unidad de área de la membrana

a) Arreglo no compacto

En la literatura se reportan diferentes formas de expresar la resistencia de una membrana de intercambio iónico [Strathmann (2004)]; sin embargo, el rasgo común es que todas ellas utilizan a la resistencia eléctrica R_m dependiente de la geometría del dispositivo empleado en la medición. Para evitar este efecto se utiliza la resistencia por unidad de área de la membrana, r_m , el cual es reportado por los diferentes proveedores de membranas comerciales. Este parámetro se define

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

donde ρ_{m+s} y ρ_s representan la resistencia eléctrica específica del conjunto membrana+solución y de la solución respectivamente, d_m y d son el espesor de la membrana y la distancia entre electrodos respectivamente.

Para determinar la resistencia eléctrica específica ρ_i en presencia y ausencia de la membrana se utiliza la ecuación

$$\rho_i = R_i \times \frac{A_m}{d_i} \quad (6)$$

Donde A_m es el área de contacto entre la membrana y la solución y R_i es la resistencia medida por EIE con y sin la membrana de interés.

b) Arreglo compacto

En este caso la fórmula 5 se adapta para dar

$$r_m = \rho_{M_a+M+M_a}(d_m + 2d_{M_a}) - \rho_{2M_a}d_{M_a} \quad (5)$$

En la que $\rho_{M_a+M+M_a}$ y ρ_{2M_a} representan la resistencia eléctrica específica del conjunto membranas auxiliares más la membrana de interés y del par de membranas auxiliares sin la membrana de interés respectivamente, mientras que d_m y d_{M_a} son el espesor de la membrana de interés y de las membranas auxiliares respectivamente.

En cuanto a los términos de la resistencia específica ρ_i tiene validez la ecuación 6.

3. Resultados y discusión

3.1 Obtención de la resistencia utilizando el arreglo no compacto

3.1.1 Con una sola membrana

3.1.1.1 Diagramas de Nyquits y de Bode del sistema

Antes de la determinación de la resistencia de la membrana se realizó el barrido en frecuencias para corroborar la pertinencia del arreglo experimental propuesto. En la Fig. 6.7 se muestran los diagramas del componente imaginario Z'' en función del componente real Z' de la impedancia, denominado comúnmente como diagrama de Nyquits, obtenido con la celda de trabajo con (a) y sin (b) la membrana de intercambio aniónica de estudio.

Como se puede observar claramente, la respuesta del sistema electrodos-solución-membrana es semejante a un semicírculo centrado en 0 en el que a altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$) se aproxima al origen del componente real Z' , mientras que bajas frecuencias no se cierra debido a que no se alcanza el estado estacionario del sistema.



Fig. 6.7. Diagramas de Nyquits de los datos de impedancia obtenidos con (a) y sin (b) una de las membranas de estudio, empleando la celda de trabajo y una solución de NaCl 1 M.



Fig. 6.8. Diagramas de Bode (curva Z vs f) obtenido del experimento de la curva (a) en la Fig. 6.7.

En cuanto al diagrama de Bode, Fig. 6.8, la impedancia presenta los dos segmentos invariantes a bajas (alrededor de 0.1 Hz) y altas frecuencias (entre 10^3 y 10^5 Hz), y entre estas su variación con la frecuencia. A partir de estos datos se procedió a realizar el ajuste al circuito eléctrico y en la Figura 6.9 se muestra un ejemplo del diagrama de Nyquits obtenido empleando los datos ajustados al utilizar la membrana de interés (curva (a) en la Fig. 6.7).



Fig. 6.9. Diagrama de Nyquits de los datos de impedancia obtenidos empleando la celda de trabajo y una solución de NaCl 1 M en presencia de la membrana después del ajuste.

Como es evidente, el semicírculo del diagrama de Nyquist para el conjunto electrodos-solución-membrana es más notorio después del ajuste, lo cual implica que el circuito equivalente describe adecuadamente los datos de impedancia del sistema obtenidos con el arreglo no compacto en presencia de membrana de estudio.

A partir de considerar el diagrama de Nyquits ajustado se pueden obtener los valores de los diferentes componentes del circuito equivalente propuesto. En el caso del experimento con membrana de estudio, los valores de los diferentes elementos resistivos se presentan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Datos generados después del ajuste para la base de datos de la Figura 6.7.

R_{m+s} (Ω)	R_{ct} ($k\Omega$)
11.80	12.50

Cabe mencionar que una vez verificado el comportamiento del sistema como el del circuito equivalente propuesto en la Figura 6.4, el término de resistencia de la solución con la membrana, que es de nuestro

interés, se puede determinar en experimentos posteriores a frecuencia constante, entre las altas frecuencias, tal y como se hace en las mediciones conductimétricas de una disolución.

Este mismo procedimiento se realiza en ausencia de la membrana para conocer el termino resistivo asociado únicamente a la solución electrolítica, R_s .

En el caso del diagrama de Nyquits obtenido en ausencia de la membrana, el valor obtenido de la resistencia de la solución es de 9.85Ω .

Considerando así estos valores de los componentes resistivos con y sin membrana se obtiene el valor de $R_m = 1.95 \Omega$.

Finalmente, en la Tabla 6.3 se muestran los valores de resistencia obtenidos para tres replicas con y sin membrana, así como el valor calculado de resistencia por unidad de área de la membrana comercial AFX (Ec 2).

Tabla 6.3. Datos generados de r_m a partir del análisis de los diagramas de Nyquits empleando el arreglo no compacto y una sola membrana de interés.

Replica	R_s / Ω	R_{m+s} / Ω	$r_m / \Omega \text{ cm}^2$
1	9.77	11.73	
2	9.85		
3	9.80		
Promedio	9.81		1.92

De acuerdo con los datos reportados en la Tabla 6.3, se pueden observar mediciones de la resistencia eléctrica consistentes y reproducibles, lo cual implica un adecuado funcionamiento de dispositivo experimental y una metodología aplicada reproducible. En cuanto al valor de resistencia obtenido para la membrana r_m , empleando las réplicas es de $1.92 \Omega \text{ cm}^2$ el cual es superior al reportado por el fabricante de la membrana comercial, aunque se desconoce el método utilizado para la obtención que se haya utilizado.

6.3.1.2. Obtención de la resistencia con dos membranas juntas

Si se observa cuidadosamente los datos de la Tabla 6.3, se notará que los valores de la resistencia eléctrica de la solución y del conjunto membrana+solución son muy cercanos, lo cual agrega un cierto grado de imprecisión al cálculo de R_m . Debido a esto, algunos autores recomiendan hacer la determinación utilizando dos y hasta tres cortes de membrana juntos. En este sentido, la celda empleada en este trabajo permite hacer esa determinación.

En la Figura 6.10 se muestra el diagrama de Nyquits de una serie de datos de impedancia sin y con ajuste obtenidos al colocar dos cortes de membrana juntos.

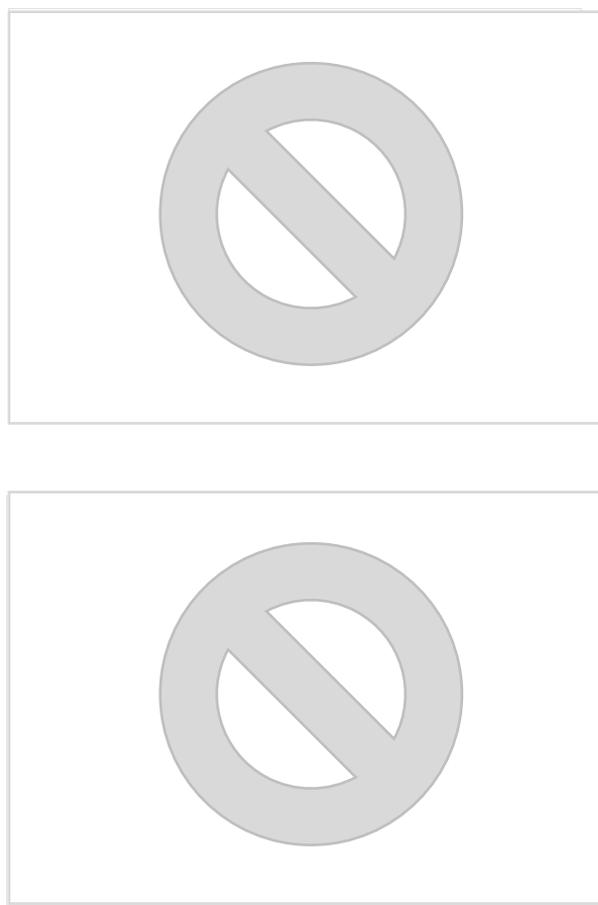


Fig. 6.10. Datos de impedancia obtenidos con dos membranas juntas en representaciones de Nyquits sin (a) y con (b) ajuste. La solución utilizada fue de NaCl de concentración 1 M.

Como se observa, los datos de impedancia obtenidos (Figura 6.10a) muestran el comportamiento de un semicírculo centrado sobre el eje del componente real, mientras que a frecuencias bajas el sistema no alcanza el estado estacionario, por lo que el sistema deriva. Si se eliminan estos últimos datos entonces

el ajuste produce un semicírculo, del cual solo se muestra un aparte (Figura 6.10b), lo que indica que el circuito eléctrico se mantiene confiable. A partir de estos datos se pueden obtener los valores de resistencia necesarios para calcular la resistencia de cada una de las dos membranas empleadas. En la Tabla 6.4 se presentan los datos obtenidos empleados para determinar R_m .

Tabla 4. Datos generados de r_m a partir del análisis de los diagramas de Nyquits ajustados empleando dos membranas juntas en el arreglo no compacto.



De acuerdo con criterios estadísticos para comparación de medias [Skoog y col. (2001)] se obtuvo que con un nivel de confianza superior a 90% se pueden considerar que los valores obtenidos con un corte o con dos cortes juntos de la membrana son similares, por lo que la determinación y el procedimiento para obtenerla son reproducibles sin importar el número de cortes de membrana empleado.

6.3.2 Obtención de la resistencia de la membrana utilizando el arreglo compacto

En este tipo de arreglo se debe de considerar que la ausencia de solución entre las dos placas de platino, y que ésta solo se encuentra presente en los microcanales del conjunto de membranas utilizado, plantea una situación importante. Esto es, la reacción electroquímica, en el sistema electroquímico así constituido, se produce sobre la superficie metálica del platino en la entrada de los microporos de la cara de la membrana en contacto con este metal. De esta forma, el aprovisionamiento de la especie electroactiva, en este caso el agua, hacia la superficie del electrodo está controlado por difusión a través de los microporos de la membrana. Así, las placas de platino se comportan como si fueran electrodos recubierto por una película porosa no conductora (conjunto de membranas), en el que la forma de estos microporos (cilíndricos o cónicos) influye sobre la respuesta de impedancia, Macdonald (2006).

En la Fig. 6.11 se muestra una de las respuestas obtenida empleando este arreglo de la membrana de interés junto con las dos membranas auxiliares, y como se puede notar claramente el diagrama de Nyquist se encuentra caracterizado por una línea cuya inclinación varía entre 38° y 78° , con lo que, la especie electroactiva se desplaza por difusión a través de los poros de la membrana, [Barral y col. (1985), Gabrielli (1994), Yun y col. (2012)]. Dado que la pendiente de la curva es próxima a 72° , se puede decir que los poros en las membranas se acercan más a una forma cónica según lo publicado por Macdonald [Macdonald (2006)].

Adicionalmente en esta respuesta no se aprecia el semicírculo a altas frecuencias, como lo han indicado algunos autores, [Barral y col. (1985)], por lo que la parte del poro en que se puede desarrollar la reacción electroquímica (la superficie de la placa de platino) no es completamente lisa [Macdonald (2006)]. Finalmente, de acuerdo con Yun y col, (2012), este espectro puede cambiar según la presión ejercida en el conjunto de las membranas, pero solo a bajas frecuencias, pues estas afectan al proceso de difusión de la especie electroactiva y no al comportamiento capacitivo del conjunto.

A partir de esto, la resistencia del conjunto de membranas entre los electrodos se localiza, como en el arreglo no compacto, a altas frecuencias.

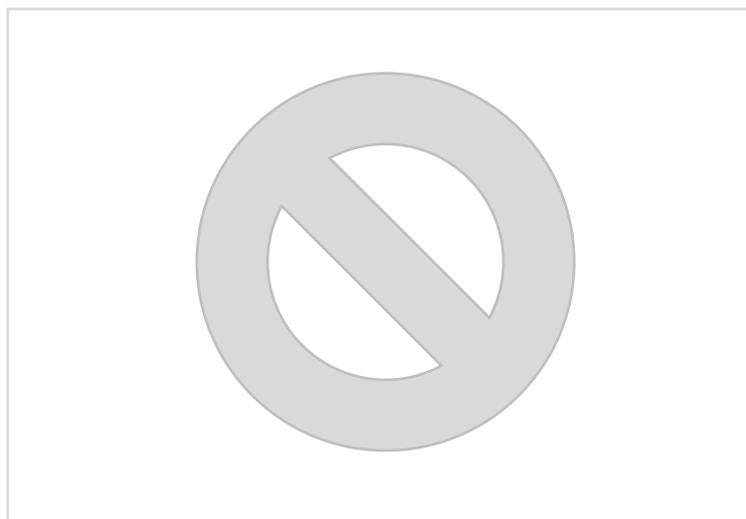


Fig. 6.11. Espectros de impedancia del tipo Nyquist y de Bode (inserto) obtenidos empleando el arreglo compacto del conjunto de tres membranas (dos auxiliares y la de interés) sin ajuste de datos.

Como ya se indicó en párrafos anteriores la resistencia de la membrana de interés se determina mediante la obtención de la resistencia del conjunto formado por las membranas auxiliares (dos) más la membrana de interés, a la que se le sustrae la resistencia de solo las membranas auxiliares. En la Tabla 6.5 se

muestra el dato obtenido en cada una de las réplicas de la resistencia de la membrana de interés al considerar a la resistencia de las membranas auxiliares igual a 3.157Ω .

Tabla 6.5. Datos generados de las diferentes replicas utilizando el arreglo compacto de la resistencia R_m de la membrana de interés y de r_m promedio.



Según los valores reportados, el valor obtenido de r_m ($1.01 \Omega \text{ cm}^2$) cae dentro del intervalo reportado por los proveedores, pero al mismo tiempo es menor al dato obtenido empleando el arreglo no compacto ($1.80 \Omega \text{ cm}^2$). Respecto a esto se debe mencionar en primer lugar, que los dos valores obtenidos, con los arreglos propuestos, presentan diferencias significativas entre ellos mismos a cualquier nivel de confianza. En segundo lugar, el valor obtenido con el arreglo no compacto cae fuera del intervalo de valores establecido por el proveedor de la membrana, presentando diferencias significativas (con un nivel de confianza de 95%). Esta diferencia podría explicarse si se considera que las placas de platino no se comportan como electrodos idealmente polarizables, por lo que a medida que se realizan los experimentos el semicírculo obtenido (ver Fig. 6.7) se desplaza hacia valores altos de Z' , lo cual afecta el valor de R_m+s y por consecuencia arroja valores más altos de r_m . Sin embargo, esto podría remediarse si se utilizan electrodos de plata recubiertos con AgCl.

De acuerdo con esto parece que el arreglo compacto, utilizando electrodos de platino, es el más adecuado para obtener r_m ; sin embargo, se desconoce el tipo de arreglo empleado por el proveedor para obtener r_m , por lo que esta comparación se debe tomar con reservas.

6.4. Conclusiones

Los dos arreglos experimentales (compacto y no compacto) para la medición de la resistencia iónica de una membrana comercial de intercambio aniónico, empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), permite generar resultados consistentes, reproducibles y fáciles de interpretar mediante un circuito eléctrico equivalente sencillo de un electrodo cubierto con una película porosa y el de un electrodo inatacable inmerso en una solución acuosa muy conductora. Si se toma como referencia al intervalo de valores de este parámetro, provisto por el comercializador de la membrana, los resultados obtenidos en este trabajo, con los dos arreglos, son diferentes entre sí. Sin embargo, el arreglo compacto generó el valor de r_m que cae en dicho intervalo, en los dos casos en que se utilizó a uno y a dos cortes de la membrana de estudio, por lo que parece ser este arreglo es el mas adecuado para esta determinación. En cuanto al arreglo no compacto, parece que los resultados obtenidos son afectados por las reacciones que se llevan a cabo en la interfaz de los electrodos, debido a lo cual, estos valores son ligeramente mayores que a lo reportado por el proveedor.

6.5 Recomendaciones

Consideramos que en el arreglo compacto se debe de controlar la presión con la cual se atornilla el dispositivo experimental, puesto que el valor de la resistencia depende de este parámetro. En nuestro trabajo ese parámetro solo se cuidó que fuera siempre el mismo sin supervisión alguna. En la práctica se puede fijar la presión empleando...

6.6 Nomenclatura

A_m	área de contacto entre la membrana y la solución, cm^2
C_{dc}	capacidad de la doble capa, F
d_m	espesor de la membrana de interés, cm
d	distancia entre electrodos, cm
d_{Ma}	espesor de las membranas auxiliares, cm
EIE	Espectroscopia de impedancia electroquímica
f	frecuencia convencional, Hz
r_m	resistencia por unidad de área, $\Omega \text{ cm}^2$

R_i	resistencia medida por EIE, Ω
R_{sol}	resistencia eléctrica de la solución, Ω
R_{tc}	resistencia de transferencia de carga, Ω
W	impedancia de Warburg, Ω
$Z(j\omega)$	impedancia, Ω
Z'	componente real de la impedancia, Ω
Z''	componente imaginario de la impedancia, Ω
$ Z $	módulo de la impedancia, Ω
ρ_{m+s}	resistencia eléctrica específica del conjunto membrana+solución, Ω cm
ρ_s	resistencia eléctrica específica de la solución, Ω cm
$\rho_{Ma+m+Ma}$	resistencia eléctrica específica del conjunto membranas auxiliares más la membrana de interés, Ω cm
ρ_{2Ma}	resistencia eléctrica específica del par de membranas auxiliares sin la membrana de interés, Ω cm
ϕ	ángulo de fase entre dos señales sinusoidales, grado
ω	frecuencia angular, Hz

Símbolos griegos

ϕ	ángulo de fase entre dos señales sinusoidales, grado
ω	frecuencia angular, Hz

Referencias bibliográficas

- Astom Corporation. (2018). Comparison table for detailed specifications of cation/anion Exchange membranes. Disponible en: <http://www.astom-corp.jp/en/product/10.html>. Accesado: 17 agosto de 2018.
- Belkada, F. D., Kitousa, O., Drouiche, N., Aoudjb, S., Bouchelaghem, O., Abdi, N., Grib, H., Mameri, N. (2018). Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater. *Separation and Purification Technology* 204, 108-115.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Editorial John Wiley & Sons, Inc., Nueva York.
- Barral, G., Diard, J. P., Le Gorrec, B., Tri, L. D., Montella, C. (1985). Impédances de cellules de conductivité. I. Détermination des plages de fréquence de mesure de la conductivité, *Journal of Applied Electrochemistry* 15, 913-924.
- Cooper, K. R. (2011). Characterizing Through-Plane and In-plane Ionic Conductivity of Polymer Electrolyte Membranes. *ECS Transaction* 41, 1371-1380.
- Chehayeb, K. M., Farhat, D. M., Nayar, K. G., Lienhard V, J. H. (2017). Optimal design and operation of electrodialysis for brackish-water desalination and for high-salinity brine concentration. *Desalination* 420, 167–182.
- Choi, J.-H., Oh, S.-J., Moon, S.-H. (2002). Structural effects of ion-exchange membrane on the separation of L-phenylalanine (L-Phe) from fermentation broth using electrodialysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 785-792.
- De Souza, R. F., Padilha, J. C., Goncalves, R. S., de Souza, M. O., Rault-Berthelot, J. (2007). Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *Journal of Power Sources* 164, 792–798.
- Długołęcki, P., Anet, B., Metz, S. J., Nijmeijer, K., Wessling, M. (2010b). Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations. *Journal of Membrane Science* 346, 163-171.
- Długołęcki, P., Ogonowski, P., Metz, S. J., Saakes, M., Nijmeijer, K., Wessling, M. (2010). On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport. *Journal of Membrane Science* 349 (2010) 369–379.
- Gabrielli, C. (1994). *Méthodes électrochimiques- Mesures d'impédances*. Techniques de l'Ingénieur, PE2210, Francia.

- Galama, A. H., Hoog, N. A., Yntema, D. R. (2016). Method for determining ion exchange membrane resistance for electrodialysis systems. *Desalination* 380, 1–11.
- Galama, A. H., Vermaas D. A., Veerman, J., Saakes, M., Rijnaarts, H. H. M., Post, J. W., Nijmeijer, K. (2014). Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science* 467, 279–291.
- Geise, G. M., Hickner, M. A., Logan, B. E. (2013). Ionic Resistance and Permselectivity Tradeoffs in Anion Exchange Membranes. *ACS Applied Materials and Interfaces* 5, 10294–10301.
- Girault, H. H. (2001). *Electrochimie Physique et Analytique*. Editorial PPP, Suiza
- Güler, E., Elizen, R., Vermaas, D. A., Saakes, M., Nijmeijer, K. (2013). Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 446, 266–276.
- Haerens, K., De Vreese, P., Matthijs, E., Pinoy, L., Binnemans, K., Van der Bruggen, B. (2012) Production of ionic liquids by electrodialysis. *Separation and Purification Technology* 97, 90-95.
- Hassanvand, A., Wei, K., Talebi, S., Chen, G. Q., Kentish, S. E. (2017). The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation. *Membranes* 54, 1-23
- Kang, B., Kim, H. J., Kim, D.-K. (2018). Membrane electrode assembly for energy harvesting from salinity gradient by reverse electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 550, 286–295.
- Lee, E.G., Moon, S.-H., Chang, Y. K., Yoo, I.-K., Chang, H.N. (1998). Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling. *Journal of Membrane Science* 145, 53-65.
- Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 51, 1376–1388.
- Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, (E. Barsoukov y J. R. Macdonald, eds.), p. 32, Wiley-Interscience, Nueva Jersey.
- Mei, Y., Tang, C. Y. (2018). Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review, *Desalination* 425, 156–174.
- Niftaliev, S. I., Kozaderova, O. A., Kim, K. B. (2017). Electroconductance of heterogeneous ion-exchange membranes in aqueous salt solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 794, 58–63.
- Orazem M. E., Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. Editorial John Wiley & Sons, Inc., New York.

- Park, J.-S., Choi, J.-H., Woo, J.-J., Moon, S.-H. (2006). An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 655–662.
- Strathmann, H. (2004). *Ion-exchange Membrane Separation Processes*, Membrane Science and Technology. Editorial Elsevier. Hungary.
- Sedkaoui, Y., Szymczyk, A., Lounici, H., Arous, O. (2016). A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science* 507, 34–42.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2001). *Química Analítica*, McGraw-Hill, México.
- Xu, T. (2005). Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* 263, 1–29.
- Yun, S.-H., Shin, S.-H., Lee, J.-Y., Seo, S.-J., Oh, S.-H., Choi, Y.-W., Moon, S.-H. (2012). Effect of pressure on through-plane proton conductivity of polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science* 417, 210–216.
- Zabulon, T. (2010). Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie. *Bulletin de l'union des Physiciens.*, 926, 777-795.
- Zhang, W., Wang, P., Ma, J., Wang, Z., Liu. H. (2016). Investigations on electrochemical properties of membrane systems in ion-exchange membrane transport processes by electrochemical impedance spectroscopy and direct current measurements. *Electrochimica Acta* 216, 110–119.

Conclusiones Generales

La modificación de membranas de intercambio iónico o selectivas con polímeros conductores electrónicos es un tema de gran interés, dado el potencial uso que tendrían en diferentes campos. Específicamente, el empleo de la polianilina (PAni) para realizar estas modificaciones despierta importantes expectativas dadas las propiedades particulares que posee y que lo distingue entre todos los polímeros conductores. Una de las estrategias para conocer con precisión los efectos que tienen las modificaciones con polianilina a las propiedades de transporte de las membranas selectivas, es controlar rigurosamente las propiedades del polímero, para lo cual hay literatura abundante, y enseguida evaluar el papel de estas modificaciones en la membrana. Entre los parámetros que determinan esas propiedades de la PAni se encuentra indudablemente la temperatura de síntesis. En efecto, el control de este parámetro permite influir en la morfología del material polimérico, la cual influye a su vez marcadamente en las propiedades como la forma química, el balance hidrofóbico/hidrófilo, etc. En la literatura se encuentran numerosos trabajos que se dedican a este tema, sin embargo, se utiliza un método químico para modificar a las membranas con este material y entre otras cosas, no se ha abordado el efecto de la temperatura en estas modificaciones. Por otra parte, la determinación de las propiedades de las membranas, modificadas o no, permite decidir las mejores condiciones de operación del método en que se utilice. Para esto se cuentan con metodologías destructivas y no destructivas de un mismo parámetro. Por ejemplo, la determinación de la resistencia eléctrica de una membrana se puede realizar empleando una perturbación continua o alterna. Esta última se caracteriza por utilizar por ejemplo la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, sin embargo, su implementación requiere de un dispositivo experimental particular.

Por lo anterior, en este trabajo se propuso, en una primera parte, estudiar el efecto de modificaciones de membranas con PAni controlando tanto su cantidad como la temperatura de síntesis utilizando la voltamperometría cíclica para modular la síntesis del material polimérico. En una segunda parte, se estableció el desarrollo experimental para determinar una de estas propiedades: la resistencia eléctrica, empleando la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

Considerando el mismo orden, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

a) Los depósitos obtenidos a 20 °C sobre las membranas presentan una superficie menos rugosa, que refleja una cinética lenta y una mayor cristalinidad que los obtenidos a 40 °C.

- b) Los depósitos de PANi sobre la membrana comercial están constituidos de agrupaciones en forma de rosetas de maíz distribuidos uniformemente, lo cual le confiere una rugosidad más pronunciada que las membranas modificadas a 20 °C.
- c) Los depósitos obtenidos a 20 °C están constituidos de una proporción mayor de la forma protonada de la polianilina, emeraldina, lo que le confiere una mayor capacidad de intercambio iónico y una mayor selectividad.
- d) La inclusión de aniones a la PANi durante el proceso de dopado se produce de manera irreversible, sobretodo para las membranas modificadas a 160 ciclos y 40 °C, de manera que al quedar aprisionados en la red polimérica, se forma una bicapa con la PANi protonada de comportamiento similar a una membrana bipolar.
- e) Se determinaron las resistencias de las membranas empleando dos arreglos experimentales: compacto y no compacto, para los cuales se utilizaron la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).
- f) Los resultados obtenidos son consistentes, reproducibles y fáciles de interpretar mediante un circuito eléctrico equivalente sencillo de un electrodo cubierto con una película porosa y el de un electrodo inatacable inmerso en una solución acuosa muy conductora.
- g) El arreglo compacto generó el valor de r_m más próxima al proporcionado por el proveedor, en los casos en que se utilizó a uno y a dos cortes de la membrana de estudio, por lo que parece ser este arreglo es el mas adecuado para esta determinación.
- h) En cuanto al arreglo no compacto, parece que los resultados obtenidos son afectados por las reacciones que se llevan a cabo en la interfaz de los electrodos, debido a lo cual, estos valores son ligeramente mayores que a lo reportado por el proveedor.

Anexos

Anexo 1

Tutorial de la determinación de la resistencia eléctrica de una membrana de intercambio iónico mediante espectroscopia de impedancia electroquímica

En este anexo se describe la forma en que se obtiene experimentalmente la resistencia eléctrica mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, empleando un montaje en que la membrana de interés separa dos soluciones de la misma concentración. En un inicio se describen algunos detalles a tomar en cuenta en el ensamble de la celda con la membrana de estudio. En una segunda parte se describe paso a paso la forma en que se obtiene el espectro de Nyquist, útil para obtener la resistencia, empleando el software NOVA®.

A.1. Armado y conexión de la celda con el potencióstato

A.1.1. Armado de la celda

La celda que se emplea para la obtención de la resistencia eléctrica de una membrana de intercambio iónico, MII, (Figura 1) permite interponer a una membrana entre dos soluciones, y está conformada por dos laminas simétricas de Pt (b) (área expuesta a la solución 1 cm^2) que fungen como electrodos y se encuentran separadas una distancia de 6 mm. Dos placas de acrílico con el diseño (d) permiten alojar solución y a la membrana de interés entre los electrodos. Estas placas tienen un espesor de 3 mm y una capacidad de volumen de 0.3 mL. Entre estas dos placas se coloca la membrana de estudio (a), puesto que delimitan las áreas expuestas de los electrodos a la solución, así como la de la membrana de interés y es de suma importancia que tanto las placas de platino como la membrana cubran perfectamente el área del canal del contenedor de solución. Finalmente, podemos encontrar 2 placas de acrílico tipo (c) de un espesor de 6 mm, las cuales sirven para sellar el dispositivo. Todo el montaje es unido a través de tornillos con tuerca y rondana. Para evitar que las placas de acrílico se rompan debido a la presión que se ejerce para sellar el dispositivo se recomienda que en los extremos de este se coloquen placas de acero las cuales deberán de ser iguales a las placas de acrílico (c) Los contenedores de solución se

llenaran con solución de NaCl, por ejemplo 1 M, con la ayuda de una jeringa. Cabe señalar que es necesario que las membranas a estudiar se estabilicen en la solución de trabajo por 24 horas antes de realizar los experimentos.

NOTA 1. Entre cada elemento de la celda se debe colocar un empaque o lamina de hule de bajo espesor, el cual deberá de tener la forma adecuada según el lugar en el que se coloque por lo que se tendrán 2 tipos de empaques similares a las placas de acrílico del tipo (c) y empaques similares a las placas de acrílico del tipo (d).

NOTA 2. Las placas de platino deberán sobresalir en la parte superior de la celda para que se puedan conectar con las terminales del potencióstato.

A.1.2. Conexión de la celda con el potencióstato

Para poder emplear el sistema de dos electrodos de la celda es necesario unir las cuatro salidas del potencióstato (e) de la siguiente manera:

- (i) La salida *sense* se conecta con la del electrodo de *trabajo* (f),
- (ii) La salida del electrodo de *referencia* se une con la salida del *contra electrodo* (g) y cada unión se conecta con cada una de las placas de platino.

Cabe mencionar que al realizar los experimentos, el valor de resistencia que se obtiene está constituida de la resistencia de la membrana y de la solución (R_{m+s}), por lo que es necesario realizar un experimento sin membrana para obtener el valor de la resistencia de la solución (R_s).

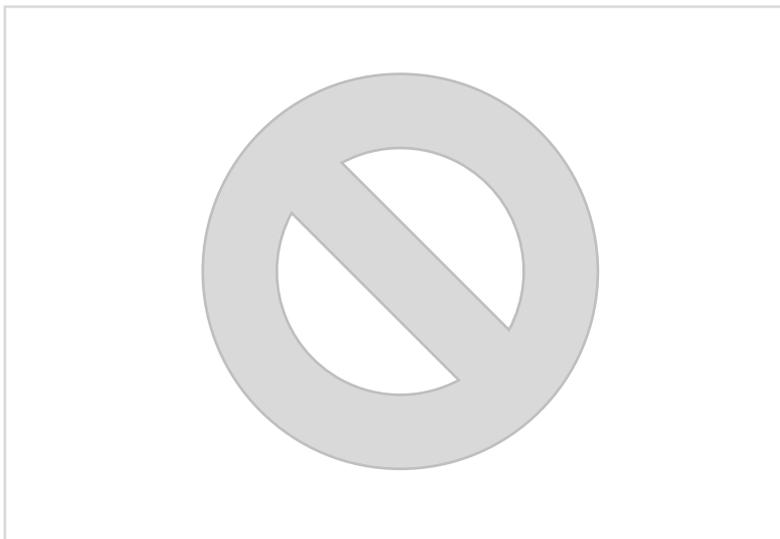
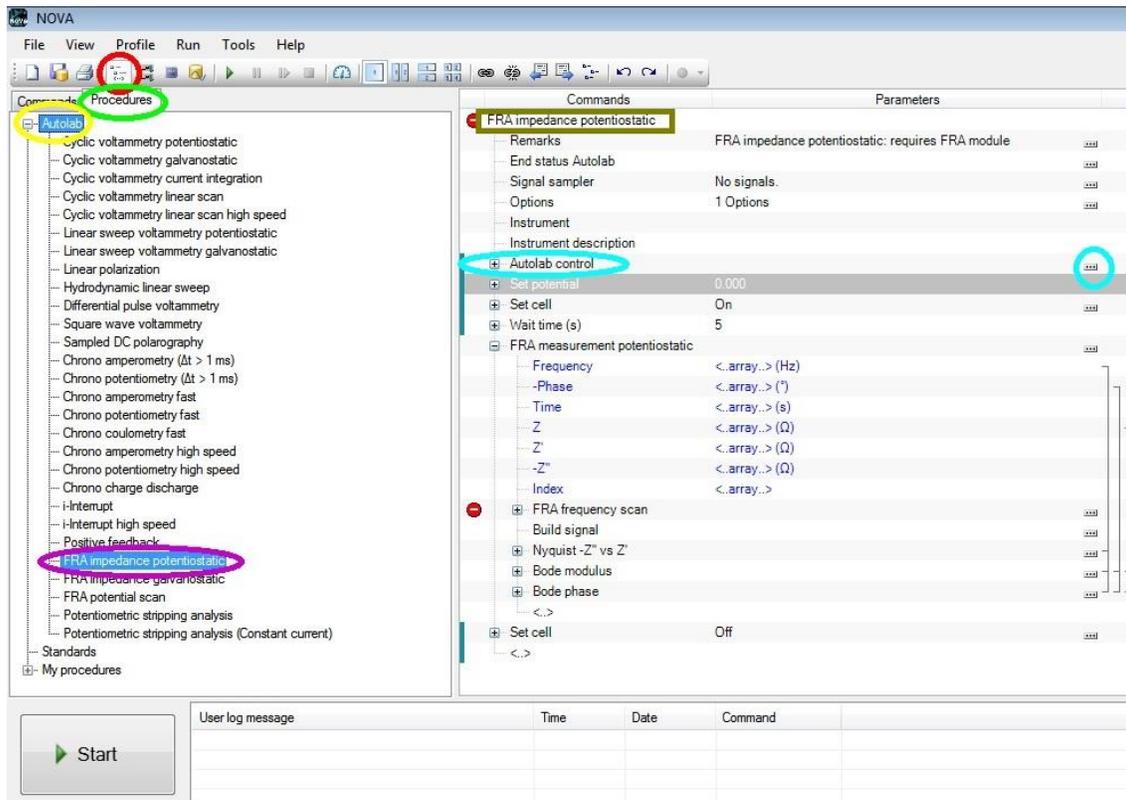


Figura 1. Representación esquemática de la celda experimental utilizada en la determinación de la resistencia eléctrica de la membrana de interés.

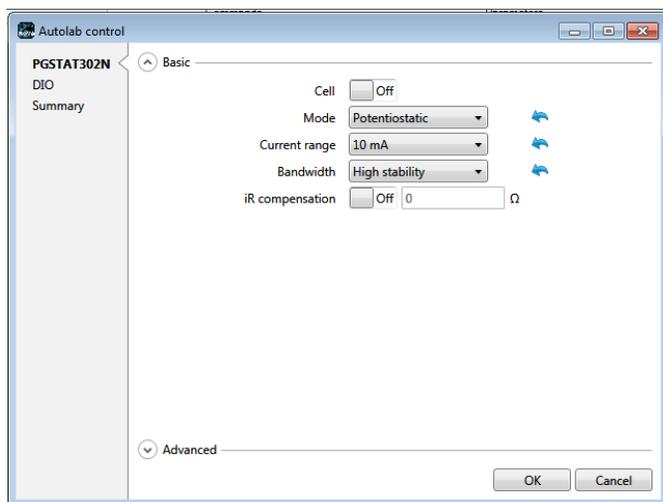
A.2. Manejo del software NOVA®

A.2.1. Programación para realizar la prueba

- 1.- Abrir el programa NOVA® y encender el potencioestado,
- 2.- En la ventana que aparece, Lamina 1, seleccionar en la barra de herramientas "Setup View" y posteriormente la pestaña "Procedures". En esta última seleccionar con doble click sobre "Autolab" y de la lista que se despliega seleccionar con doble click "FRA impedance potentiostatic".
- 3.- En la información que se despliega del lado izquierdo donde dice "FRA impedance potentiostatic" dar dos clicks espaciados para poder ponerle nombre a la prueba (el nombre que se ponga aquí será con el que se guarde el experimento por lo que se recomienda cambiar el nombre cada experimento).
- 4.- En esa misma ventana, Lamina 1, en la información del lado derecho encontraremos "autolab control" darle doble click en el icono con los 3 puntos y revisar que los parámetros de la ventana emergente que se despliega estén igual que los que se muestran en la Lamina 2. Una vez que se encuentren igual presionar "OK".

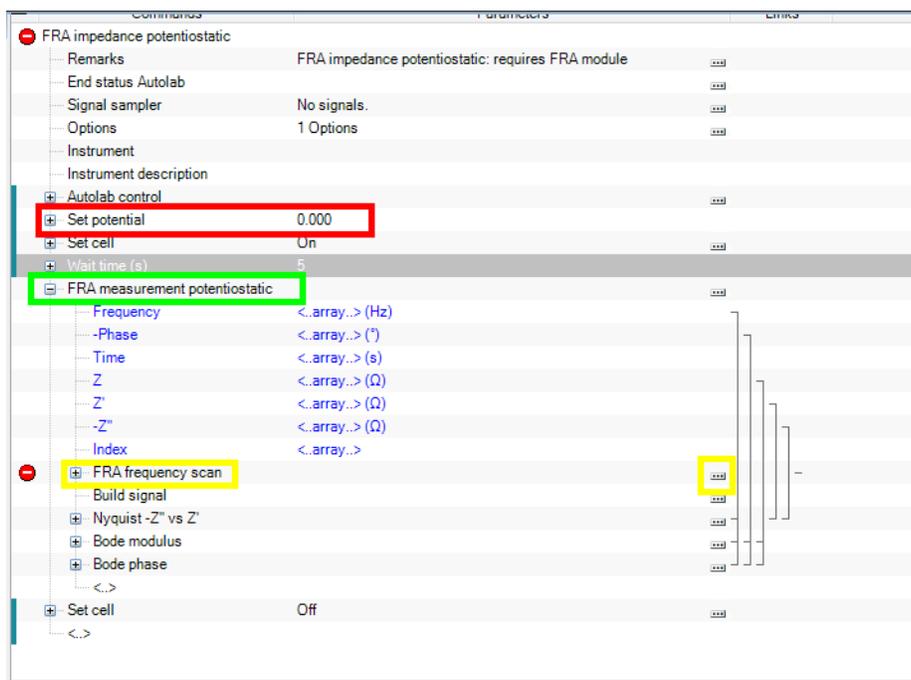


Lamina 1.



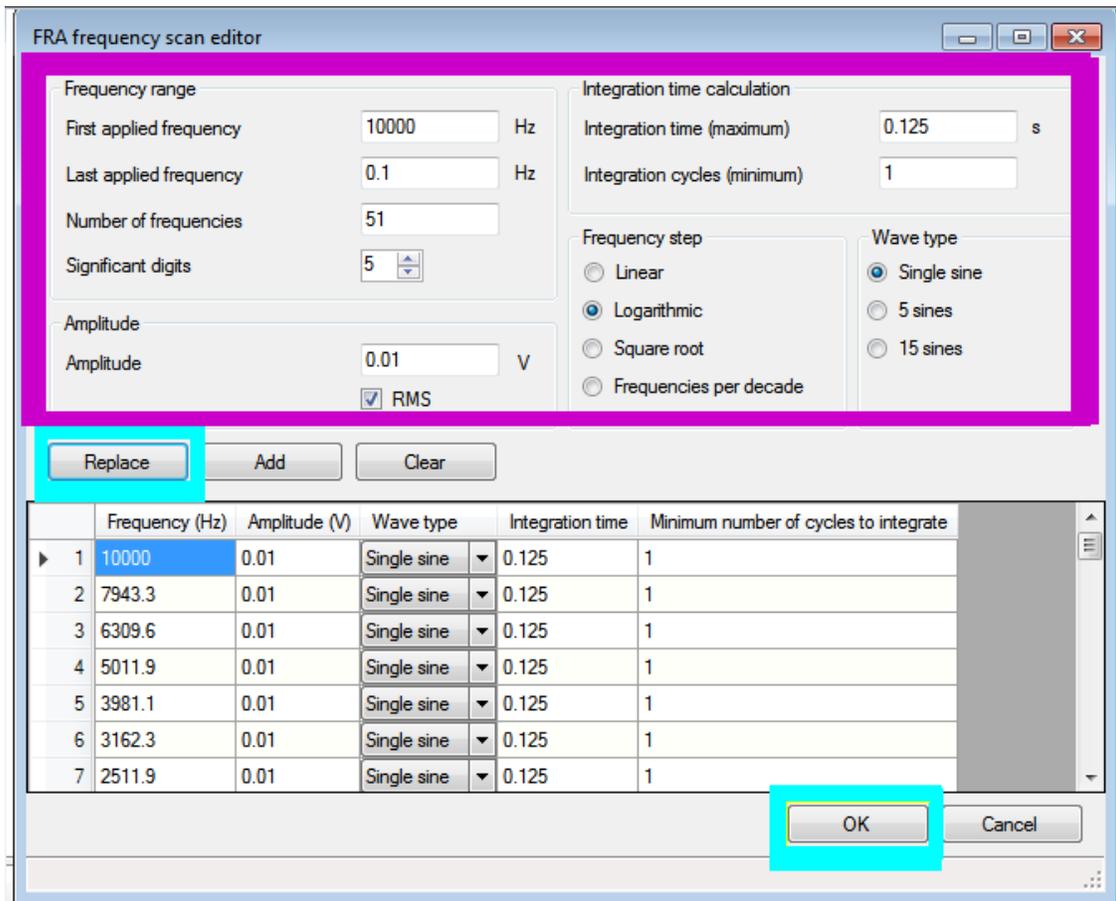
Lamina 2

5.- En la parte derecha de la Lamina 1 seleccionar Autolab Control, Lamina 3, por lo que se despliega las diferentes opciones. Entre ellas se encuentra la opción “Set Potencial”, la cual podrá revisarse para que el valor de esta sea “0”. En caso de que sea diferente, este se puede cambiar haciendo click sobre el valor numérico. Posteriormente más abajo se encuentra la opción “FRA measurement potentiostatic” desplegar la lista que se desprende presionando el icono con el signo “+”.



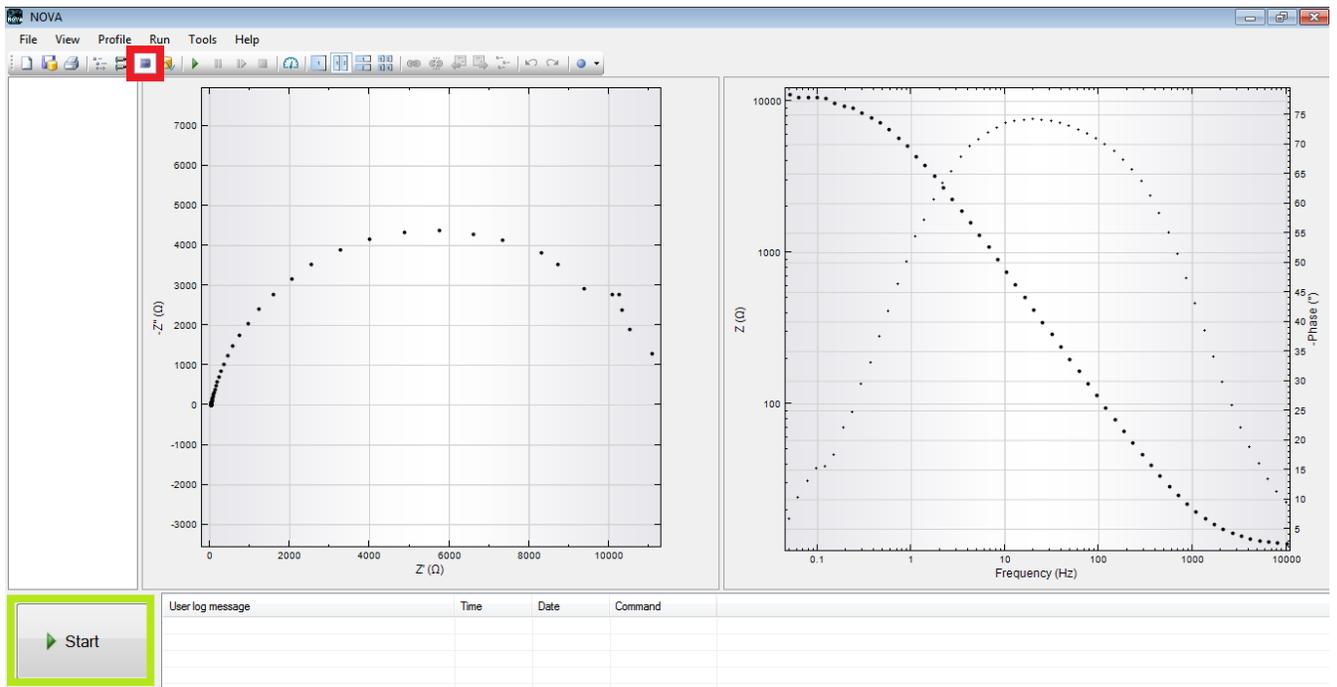
Lamina 3.

6.- En la ventana mostrada en la Lamina 3, de la lista que se desplegó, seleccione en donde dice “FRA frequency scan” y hacer doble click en el “icono con los tres puntos”. En la ventana que emergen colocar los parámetros como que los que se muestran en el recuadro morado de la Lamina 4. Una vez que se cambiaron los parámetros presionar el “botón Replace” y posteriormente el “botón OK”.



Lamina 4

7.- Una vez finalizado este paso se puede iniciar la prueba presionando el botón “Start” que se encuentra en la esquina inferior izquierda de la ventana mostrada en la Lamina 1. Una vez que comience la prueba el programa cambiara automáticamente a la ventana “measurement view” en donde veremos el desarrollo de la prueba, Lamina 5.



Lamina 5.

Finalmente, a partir de estas gráficas y base de datos realizar la medición de la resistencia eléctrica de la membrana de interés como se indica en el parte de II de esta Tesis.

Referencias bibliográficas

Documento operativo de NOVA®.