



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de la selectividad y heterogeneidad de una membrana de intercambio catiónico de polipirrol sobreoxidado empleando cronopotenciometría

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

L. Q. Oscar Israel Vega López

Director: Dra. Luz María Torres Rodríguez

Codirector: Dr. Antonio Montes Rojas

San Luis Potosí, S. L. P. Noviembre 2022



Estudio de la selectividad y heterogeneidad de una membrana de intercambio catiónico de polipirrol sobreoxidado empleando cronopotenciometría UASLP por Oscar Israel Vega López UASLP se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

El programa de Maestría en Ciencias Químicas de la universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT con registro 000519 en el Nivel Consolidado. Número de registro de la beca otorgada por CONACyT: 965006



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de la selectividad y heterogeneidad de una membrana de intercambio catiónico de polipirrol sobreoxidado empleando cronopotenciometría

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

L. Q. Oscar Israel Vega López

SINODALES:

Dra. Luz María Torres Rodríguez

Dr. Antonio Montes Rojas

Dr. Israel Rodríguez Torres

San Luis Potosí, S. L. P. Noviembre 2022

Comité de tesis

Dra. Luz María Torres Rodríguez, Director de tesis, Profesor Investigador de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Dr. Antonio Montes Rojas, Codirector de tesis, Profesor Investigador de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Dr. Israel Rodríguez Torres, Comité tutorial extendido, Profesor Investigador del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Agradecimientos

Se agradece a CONACyT por la beca otorgada: 965006.

A mi directora de tesis a la Dra. Luz María Torres Rodríguez por su apoyo, enseñanza y paciencia en la realización de este trabajo.

Al mi codirector de tesis el Dr. Antonio Montes Rojas por los conocimientos brindados durante la realización del trabajo.

Al Dr. Israel Rodríguez Torres por sus comentarios y contribuciones para mejorar la presentación y formato de este trabajo, así como las observaciones realizadas durante el desarrollo de este.

De igual forma agradezco el amor y apoyo brindados por mi familia mis padres Oscar y Magdalena, sin ustedes no estaría aquí, a mis hermanos David y Fernanda por su compañía durante este camino, a Hebersin y a todos mis tíos que siempre me motivan a seguir adelante.

A mis compañeros de laboratorio durante mi estancia en el programa de maestría, Gloria, Bere, Luis y Carlos.

A mis fieles compañeros en mis desvelos... a mis gatos Bastet, Duque, Mapacha y Manuelita y a mi Reinita; fiel perrita compañera de la familia durante 14 años... ¡vuela alto Reinita!

A todos ellos: ¡Gracias!

Resumen

El uso de membranas de intercambió iónico (MII) se ha incrementado en los últimos años debido a que poseen múltiples aplicaciones, los estudios se han enfocado a modificar las membranas comerciales existentes y a la síntesis de nuevos materiales que puedan ser utilizados como MII. En este trabajo se abordó el estudio del polipirrol sobreoxidado (OPPy) como membrana de intercambio catiónico, dado que este material se caracteriza por presentar cargas fijas negativas, y probada selectividad a especies catiónicas, además de tener características que pudieran promover la electroconvección. El estudio se puede dividir en tres partes: (1) Encontrar las condiciones experimentales para obtener una MII a base de OPpy homogénea y que el método sea reproducible. (2) Caracterización de algunas propiedades de las MII y (3) Estudio del proceso de intercambio iónico utilizando el método de cronopotenciometría y del número de transporte, el cual se determinó por celdas de concentración.

En cuanto a la síntesis del material, ésta se basó en un método previamente reportado, basado en usar una celda típica de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue pasta de carbono en la que se inmovilizó un material sobre el que se deposita el polipirrol y posteriormente se realiza la electroxidación del mismo. Después de haber utilizado diferentes materiales como soporte, diferentes soluciones y distintas técnicas electroquímicas se encontró que la homogeneidad depende de la composición de la pasta de carbono, encontrándose que a media que incrementa la cantidad de nujol en la pasta de carbono, el depósito se distribuye más uniformemente.

En la parte de caracterización, se encontró que la conductividad del material es congruente con la de un conductor iónico como lo es el OPpy y que su permeabilidad es mayor con respecto al del PPy debido al incremento de su hidrofiliidad, por los grupos funcionales producidos durante la sobreoxidación.

Los números de transporte obtenidos a partir de las celdas de concentración muestran que la selectividad de la MII a base de OPpy es similar e incluso mejor que la de una MII comercial. Por otra parte, los resultados de las pruebas cronopotenciométricas indican que la electroconvección se favorece en el OPpy.

Palabras clave: Cronopotenciometría, electroconvección, membranas de intercambio iónico, polipirrol sobreoxidado.

Summary

The use of ion exchange membranes (IEM) has increased in recent years due to their multiple applications, studies have focused on modifying existing commercial membranes and the synthesis of new materials that can be used as IEM. In this work, the study of overoxidized polypyrrole (OPPy) as a cation exchange membrane was addressed, given that this material is characterized by presenting fixed negative charges, and proven selectivity to cationic species, in addition to having characteristics that could promote electroconvection. The study can be divided into three parts: (1) Find the experimental conditions to obtain a homogeneous IEM based on OPpy and that the method is reproducible. (2) Characterization of some properties of the IEM and (3) Study of the ion exchange process using the chronopotentiometry method and the transport number, which was determined by concentration cells.

Regarding the synthesis of the material, this was based on a previously reported method, based on using a typical cell with three electrodes, the working electrode was carbon paste the material used as support (waxed paper) was adhered on carbon paste electrode, polypyrrole was deposited, subsequently, the electrooxidation of the same was carried out. After having used different materials as support, different solutions and different electrochemical techniques, it was found that homogeneity depends on the composition of the carbon paste, finding that as the amount of nujol in the carbon paste increases, the deposit is distributed more evenly.

In the characterization part, it was found that the conductivity of the material is consistent with that of an ionic conductor such as OPpy and that its permeability is greater than that of PPy due to the increase in its hydrophilicity, due to the functional groups produced during the process. the overoxidation.

The transport numbers obtained from the concentration cells show that the selectivity of the IEM OPpy-based is similar to and even better than that of a commercial IEM. On the other hand, the results of the chronopotentiometric tests indicate that electroconvection is favored in the OPpy.

Keywords: Chronopotentiometry, electroconvection, ion exchange membranes, overoxidized polypyrrole.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
Referencias	4
Capítulo 1: Generalidades en el estudio de membranas de intercambio	6
1.1 Membranas de intercambio iónico.....	7
1.1.1 Componentes de una MII.....	7
1.2 Medida de la selectividad en MII.....	9
1.2.1 Número de transporte en una membrana.....	9
1.2.2 Método cronopotenciométrico en el estudio de MII.....	10
1.2.3 Cálculo de t_i^0 a través de celdas de concentración.....	12
1.3 Permeselectividad.....	15
1.4 Densidad de cargas fijas.....	15
1.5 Componentes del potencial de membrana.....	15
1.5.1 Potencial de Donnan.....	15
1.5.1.1 Exclusión de Donnan.....	18
1.5.2 Potencial de difusión en la membrana.....	19
1.6 Procesos de membrana en presencia de corriente.....	19
1.6.1 Polarización por concentración.....	19
1.6.2 Curva de Polarización.....	21
1.6.2.1 Electroconvección en una membrana heterogénea.....	25
Referencias.....	27
Capítulo 2: Polímeros conductores electrónicos y polímeros conductores sobreoxidados	31
2.1 Polímeros conductores.....	32
2.1.1 Conducción eléctrica en materiales.....	33
2.1.2 Estructura de bandas y dopaje en los polímeros.....	34
2.1.3 Uso de los PCE en membranas de intercambio iónico.....	36
2.2 Polímeros conductores sobreoxidados.....	39
Referencias.....	42

Capítulo 3: Metodología experimental	46
3.1 Reactivos y soluciones.....	47
3.2 Metodología en la obtención de una membrana de intercambio catiónico (MIC) basada en un polímero conductor sobreoxidado.....	47
3.2.1 Electroodos.....	47
3.3 Elaboración de una membrana de intercambio iónico, MII.....	47
3.3.1 Electrosíntesis de PPy sobre PE.....	47
3.4 Equipo y montaje experimental.....	49
3.5 Electrosíntesis de OPPy.....	49
3.6 Caracterización electroquímica de la membrana.....	50
3.6.1 Determinación del número de transporte por celdas de concentración.....	50
3.6.2 Estudio cronopotenciométrico.....	51
3.6.3 Medición de la resistencia eléctrica de la membrana.....	52
3.7 Permeabilidad.....	53
Referencias.....	54
Capítulo 4: Discusión de resultados	55
4.1 Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol sobreoxidado.....	56
4.1.1 Elección de las condiciones de síntesis.....	56
4.2 Caracterización de la membrana a base de OPPy.....	59
4.2.1 Determinación de la resistividad del PPy y OPPy.....	59
4.2.2 Permeabilidad.....	60
4.3 Estudio de las propiedades de transporte.....	61
4.3.1 Determinación de t_i por el método de celdas de concentración.....	61
4.3.2 Estudio cronopotenciométrico.....	64
4.3.2.1 Curvas cronopotenciométricas.....	64
4.3.2.2 Análisis de las curvas cronopotenciométricas.....	66
a) Corriente límite.....	66

b) Zona inicial de las curvas cronopotenciométricas.....	68
c) Incremento de la resistencia de polarización.....	69
4.3.2.3 Ajuste de los datos a la ecuación de Sand.....	70
4.3.2.4 Curvas de polarización.....	76
Referencias.....	80
Conclusiones generales	83
Anexo I Tabla de abreviaturas y símbolos	84
Anexo II Fichas de seguridad	87

Introducción



Los procesos electroquímicos asistidos por membranas de intercambio iónico (MII) son de suma importancia, entre los que destacan: las celdas de combustible [1], celdas microbianas [2], electrodiálisis inversa [3] y electrodiálisis [4]. La importancia de esta última radica en sus múltiples aplicaciones, como, por ejemplo: tratamiento de aguas residuales [5], separación de un ion a partir de una mezcla [6], desalinización de agua [7], tratamiento de desechos lácteos [8], producción de ácidos orgánicos [9], procesamientos de jugos [10] y vinos [11]. Un elemento muy importante en este proceso es la MII.

A pesar de que se han realizado grandes avances en su elaboración, aún hay aspectos que requieren optimización, por ejemplo, mejorar la selectividad de la MII, evitar el ensuciamiento, y modular el efecto de la polarización por concentración. El ensuciamiento y la polarización por concentración están relacionados, dado que esta polarización ocurre cuando durante el paso de la corriente en uno de los lados de la MII se agota el ion; esto da como resultado un incremento de la resistencia del medio. El valor de corriente en que esto ocurre es la densidad de corriente límite (I_{lim}); al no existir más suministro del ion, el agua tiende a disociarse generando un ambiente ácido o alcalino que puede promover la generación de incrustaciones y ensuciar la MII, dañándola.

Por ello, para mejorar el proceso se busca suprimir la polarización por concentración e incrementar la I_{lim} . Una manera de lograrlo es induciendo inestabilidad hidrodinámica en la superficie de la MII para producir vórtices en su superficie, lo que induce agitación en la capa de difusión, permitiendo así el transporte de nuevos iones por electroconvección [12]. Diferentes trabajos se han enfocado en buscar un diseño de MII que permita que el desarrollo de la electroconvección. Una de las estrategias

empleadas consiste en modular la superficie de la MII, ya sea estampando la MII [12], o adicionando resinas que incrementen la porosidad de la MII [13].

Un material que puede presentar una buena selectividad y una superficie que favorezca el abatimiento de la polarización por concentración y con esto evitar el ensuciamiento, es el polipirrol sobreoxidado (OPPy). Este material tiene probada selectividad hacia cationes [14-16], y existen estudios que muestran que tiene una estructura porosa [17], lo que pudiera favorecer la electroconvección. Existen trabajos para la evaluación de OPpy como MII [18], donde se ha demostrado que presenta selectividad al Na^+ . Sin embargo, en ese trabajo no se estudió la selectividad hacia cationes divalentes, ni se evaluó si hay o no una disminución de la polarización por concentración. Por lo que la hipótesis de este trabajo es:

De acuerdo a estudios previos, el OPpy es selectivo a cationes y poroso, por lo tanto, una MII elaborada a base de OPpy puede ser selectiva a iones monovalentes y divalentes, asimismo puede disminuir el efecto de la polarización por concentración, favoreciendo la electroconvección, lo cual se puede probar con estudios cronopotenciométricos.

Los objetivos particulares son:

1. Establecer las condiciones experimentales necesarias para obtener de forma reproducible un depósito electroquímico de OPpy homogéneamente distribuido sobre un soporte, con el fin de emplearlo como una MII.
2. Determinar algunas propiedades físicas de la MII a base de OPpy para compararlas con las de una MII comercial.
3. Determinar la selectividad de la MII a base de OPpy, hacia un ion monovalente y divalente, a través de la comparación de su número de transporte el número de transporte de una membrana comercial, del soporte usado, y del depósito de polipirrol (PPy), para descartar que la selectividad, provenga del soporte o el material precursor (PPy).

4. Realizar un estudio imponiendo un gradiente de campo eléctrico constante para definir la manera en qué los iones estudiados atraviesan la MII a base de OPPy, lo cual permitiría establecer si se favorece o no la electroconvección.

Referencias

- [1] Q. Razo, M. Sandra, G. Tibaquirá, E. Juan (2007), *Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico*, *Scientia et Technia*, VIII, 279-283.
- [2] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, I. Ieropoulos (2017), *Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review*, *J. Power Sources* 356, 225-244.
- [3] D. Angelo, M. Tedesco, A. Cipollina, A. Galia, G. Micale, O. Scialdone (2017), *Reverse electrodialysis performed at pilot plant scale: Evaluation of redox processes and simultaneous generation of electric energy and treatment of wastewater*, *Water Res.* 125, 123-131
- [4] A. Montes Rojas, L. M. Álvarez Cerda (2009), *Construcción y utilización de un electrodiálizador en serie para laboratorio*, *Quim. Nova* 32, 493-497.
- [5] M. R. Jakobsen, J. Fritt-Rasmussen, S. Nielsen, L. M. Ottosen (2004), *Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge*, *J. Hazard Mater.* 106, 127-132.
- [6] J. P. Ibañez, J. Ipniza, L. Cifuentes (2007), *Separación electrodiálítica de Cu(II) y As(V) en electrolitos ácidos*, *Revista de Metalurgia* 43, 5-10.
- [7] J.A. Schufle (1967), *Deionized water by electrodialysis*, *J. Chem. Edu.* 38, 17-19.
- [8] V. Hábová, K. Melzoch, M. Rychtera, B. Sekavová (2004), *Electrodialysis as a useful technique for lactic acid separation from a model solution and a fermentation broth*, *Desalination* 162, 361-372.
- [9] C. Huang, T. Xu, Y. Zhang, Y. Xue, G. Chen (2007), *Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments*, *J. Membr. Sci.* 288, 1-12.
- [10] B. Girard, L. R. Fukumoto (2000), *Membrane processing of fruit juices and beverages: a review*, *Cri. Rev. Food Sci.* 40, 91-157.

-
- [11] Y.E. Rayess, M. Mietton Peuchot (2016), *Membrane Technologies in Wine Industry: An Overview*, Cri. Rev. Food Sci.162, 361-372.
- [12] F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier, S. Schneider, A. Smailji, R. Tiwari, A. Mikosch, E. Karatay, A. Kühne, A. Walther, A. Mani, M. Wessling (2018), *2D Patterned ion-exchange membranes induce electroconvection*, Adv. Mater. Interfaces, 1801309.
- [13] E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva (2020), *Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection*. Electrochem. Commun. 111, 106659.
- [14] J. Peairs, A. E. Ross, B. J. Venton (2011), *Comparison of Nafion- and overoxidized polypyrrole-carbon nanotube electrodes for neurotransmitter detection*, Anal. Methods 3, 2379-2386.
- [15] A. G. MacDiarmid (2001), *"Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*, Angew Chem. Int, Ed. 40, 2581-2590.
- [16] A. Witowski, M. S. Freud, A. Brajter-Toth (1991), *Overoxidized polypyrrole films: a model for the design of permselective electrodes*, Anal Chem. 63, 622-626.
- [17] T. S. Koseoglu, A. Durgut (2020), *Development of a novel molecularly imprinted overoxidized polypyrrole electrode for the determination of sulfasalazine*. Electroanalysis 32, 9, 2072-2081.
- [18] O. I. Vega López (2019), *Empleo de polipirrol sobreoxidado en la síntesis y caracterización electroquímica de una membrana de intercambio catiónico y en la determinación electroanalítica de capsaicina*, Tesis para obtener el grado de Licenciado en Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
-

Capítulo 1

Generalidades en el estudio de membranas de intercambio



El objetivo de este capítulo es exponer conceptos esenciales en el estudio electroquímico de membranas de intercambio iónico (MII), así como describir los principios de las técnicas más comúnmente utilizadas en la caracterización electroquímica de una MII.

1.1 Membranas de intercambio iónico

El uso de membranas de intercambio iónico (MII) se ha incrementado debido a la variedad de aplicaciones que éstas tienen en la industria, entre las que destaca la electrodiálisis (ED) [1]. La ED es un método de separación que consiste en dirigir el paso de especies iónicas disueltas a través de una MII. Este método se aplica en la desacidificación de jugos, en el tratamiento de aguas residuales o en la desalinización de agua marina, entre muchas otras [2-4]. Debido sus potenciales aplicaciones, es que estas membranas son ampliamente estudiadas en aras de mejorar sus propiedades o con la intención de proponer nuevos materiales que sirvan de base para elaborarlas.

1.1.1 Componentes de una MII

Una membrana es una barrera que separa dos fases y restringe el transporte de una o varias especies químicas de una manera específica [5]. Una membrana de intercambio iónico o selectiva es aquella que únicamente permite el paso de especies con características específicas de carga y tamaño a través de ella [6]. Las características primordiales de una MII son su permeabilidad y su selectividad. La permeabilidad de una membrana se caracteriza por el flujo a través de ella y está relacionada directamente con la magnitud de la fuerza impulsora que la origina. La selectividad depende de la capacidad de la membrana para discernir entre las distintas especies, ya sea por su tamaño o por la carga que porta [7]. Estas características son conferidas en parte a la membrana por su estructura, por lo que es imprescindible conocer y entender antes de emprender en la elaboración o modificación de membranas comerciales ya existentes.

Los componentes generales de una MII son: (I) un soporte polimérico no conductor cuya principal función es dar estabilidad mecánica a la membrana, y (II) una parte conductora iónica formada por grupos ionizables que le conferieren el carácter selectivo. En la Figura 1.1 se muestran las dos partes mencionadas junto con otros elementos que se analizarán más adelante en este trabajo.

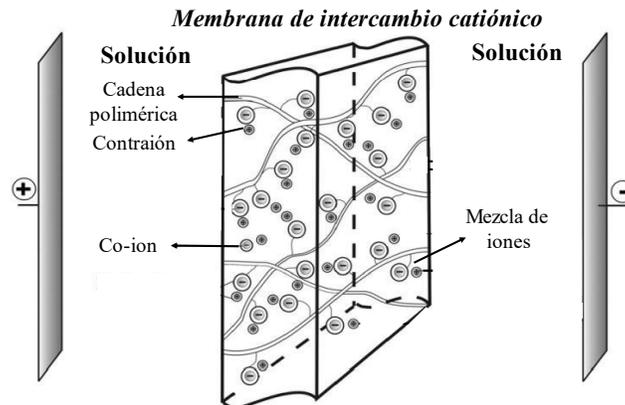


Figura 1.1. Esquema de la composición estructural de una MII [8].

De acuerdo con la parte iónica de la membrana, estas se suelen clasificar en [9]:

a) Membranas de intercambio catiónico (MIC)

Son aquellas membranas en las cuales su parte iónica posee cargas fijas negativas, por lo que tienen una permeabilidad selectiva hacia las especies cargadas positivamente (cationes), mientras que las especies cargadas negativamente (aniones) se ven repelidas electrostáticamente por las cargas fijas, Figura 1.2A.

b) Membranas de intercambio aniónico (MIA)

Son aquellas membranas en las cuales su parte iónica posee cargas fijas positivas por lo que tiene una permeabilidad selectiva hacia las especies aniónicas, mientras que las especies catiónicas se ven repelidas electrostáticamente por las cargas fijas, Figura 1.2B.

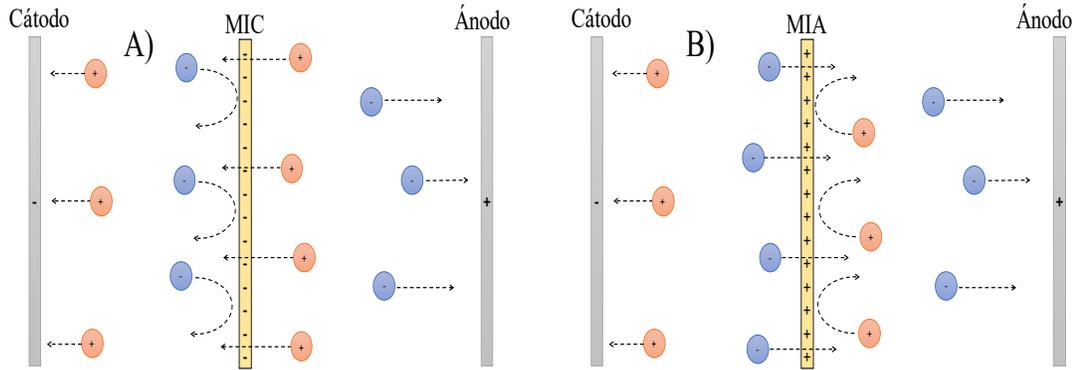


Figura 1.2 Ilustración del flujo de especies a través de una A) MIC y B) MIA cuando se aplica un campo eléctrico.

1.2. Medida de la selectividad en MII

1.2.1 Número de transporte en una membrana

El número de transporte (t_i^α) de una especie en su forma iónica i , que se encuentra en una fase α , se define como la fracción de corriente que la especie transporta (I_i) del total de la corriente (I_t) que atraviesa a la fase [10]. En una MII las especies que la pueden atravesar son los contraiones (iones de carga opuesta a la carga fija de la membrana), esto en condiciones ideales [11], por lo que el entendimiento de dicho parámetro permite conocer la capacidad selectiva de la membrana. Por ejemplo, entre más cercano sea a la unidad más selectiva es la membrana. Figura 1.3.

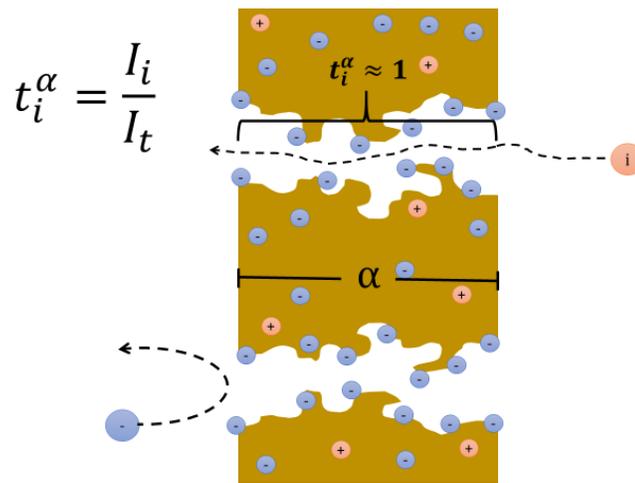


Figura 1.3 Esquematación de t_i^α de la especie i cuando atraviesa una MII (fase α).

El t^{α}_i puede ser determinado mediante [12], estudios cronopotenciométricos o mediante celdas de concentración.

1.2.2 Método cronopotenciométrico en el estudio de MII

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica que permite estudiar el cambio del potencial de electrodo, producido por una corriente controlada en función del tiempo [13]. Cuando esta técnica se utiliza en el estudio de MII, es posible seguir la variación de concentración en la interfaz membrana/solución mediante la medición del potencial de membrana (E_m) [14].

Cuando se aplica un pulso de corriente constante a través de una membrana, en esta se desarrolla un E_m debido a la polarización por concentración en su superficie. Cuando se grafica E_m en función del tiempo que dura el pulso de corriente se obtiene una curva cronopotenciométrica como la de la Figura 1.4.

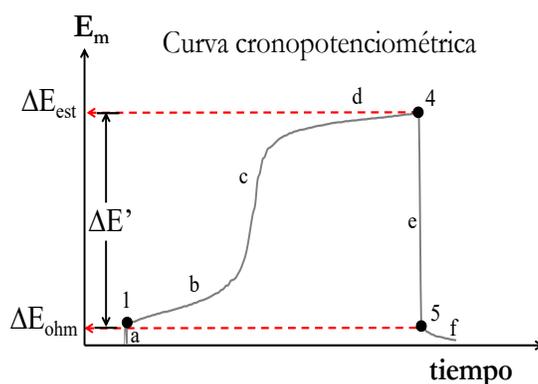


Figura 1.4. Secciones características de una curva cronopotenciométrica para una MII con los valores que de ella se obtienen.

Estas curvas presentan zonas fácilmente distinguibles [15] y cada una describe un proceso diferente. Antes de la aplicación del pulso eléctrico, la concentración de la especie es igual en cada lado de la MII, por lo que, idealmente, el potencial es cero. Cuando se aplica un pulso eléctrico se presenta la zona **a**, caracterizada por un incremento vertical del potencial que corresponde a la resistencia óhmica de la interfaz membrana/solución. Después, en la zona **b**, se observa un crecimiento gradual del potencial debido a la migración de los iones a través de la MII hasta un punto de

inflexión, donde se observa un incremento pronunciado del potencial, zona c, el cual refleja el agotamiento de la especie transportadora de carga en la interfaz membrana/solución.

Posteriormente, el sistema alcanza un estado estable, zona **d**, donde el potencial permanece casi constante, el cual se conoce como potencial de la membrana polarizada (ΔE_{est}). Al final del pulso de corriente ocurre una disminución pronunciada en el potencial, zona **e**, debido a la caída de potencial óhmico de la membrana. La diferencia entre ΔE_{est} y el potencial de membrana no polarizada (ΔE_{ohm}) es considerada como la diferencia de potencial ocasionada por el gradiente de concentración ($\Delta E'$). Finalmente, la zona **f** describe la relajación del sistema por difusión.

Para la obtención de t^{α}_i a través de este método se utilizan las curvas cronopotenciométricas, de las cuales se obtiene el tiempo de transición (τ), definido como el tiempo para agotar la especie transportadora de carga en la superficie de la membrana. τ se obtiene a partir del máximo de la derivada del potencial (dE_m) en función del tiempo (t), Figura 1.5A, pero también es posible obtenerlo de la intersección de rectas tangentes en las zonas de cambio de E_m , Figura 1.5B.

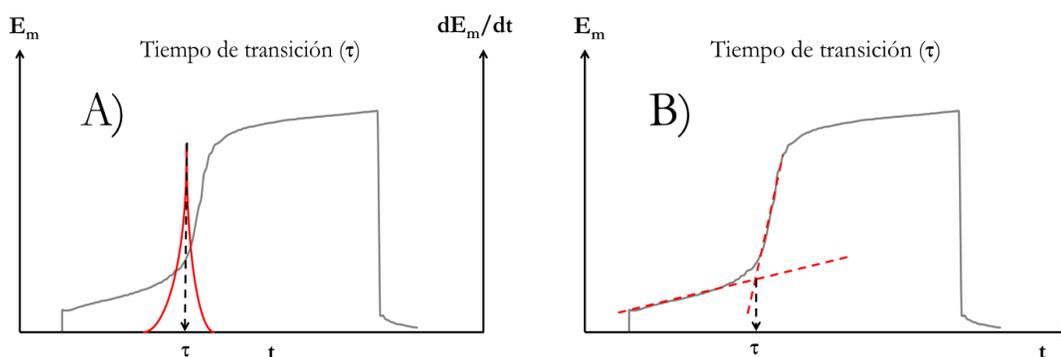


Figura 1.5 Representación de la obtención del tiempo de transición (τ) por: A) derivada y B) rectas tangentes.

El τ puede ser relacionado al t a través de la ecuación de Sand [16], la cual describe la dependencia de τ con otros parámetros, tales como la concentración del electrolito, el coeficiente de difusión y la densidad de corriente:

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{C_0 z F}{t_i^\alpha - t_i^s} \right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde D es el coeficiente de difusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), C_0 es la concentración del contraión en la solución (mol L^{-1}), z es la carga del contraión, F es la constante de Faraday (C mol^{-1}), t_i^α es el número de transporte del contraión en la membrana, t_i^s es el número de transporte del contraión en la solución, e i es la densidad de corriente (A m^{-2}) [17].

Al aplicar diferentes valores de corriente es posible determinar τ , la gráfica de τ en función de i^{-2} se obtendrá una línea recta de cuya pendiente es:

$$m = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{C_0 z F}{t_i^\alpha - t_i^s} \right)^2 \quad (\text{Ec. 1.2})$$

De donde es posible despejar t_i^α :

$$t_i^\alpha = \left(\frac{\pi D}{4m} \right)^{\frac{1}{2}} C_0 z F + t_i^s \quad (\text{Ec. 1.3})$$

De esta forma es posible determinar el t_i^α de la MII a partir de los datos obtenidos de una curva cronopotenciométrica experimental. El uso del modelo de Sand considera que [18]:

- 1) El espesor de la capa de difusión es infinito.
- 2) La superficie de la membrana selectiva es homogénea, por lo que las líneas de corriente son perpendiculares a la superficie de la membrana.

1.2.3 Cálculo de t_i^α a través de celdas de concentración

También conocido como método FEM [19], la técnica de celda de concentración es muy sencilla de implementar y genera un t confiable. Consiste en medir la diferencia de potencial entre dos soluciones de actividades diferentes separadas por la MII. Cuando una membrana selectiva como una MIC separa dos disoluciones de la misma especie, pero de diferente concentración (Figura 1.6ª), por ejemplo NaCl, se produce

un flujo de contraiones (Na^+) a través de la membrana hasta que se igualen las concentraciones en ambos lados, sin embargo, esta igualdad de concentraciones solo ocurre para el contraión, Figura 1.6B.

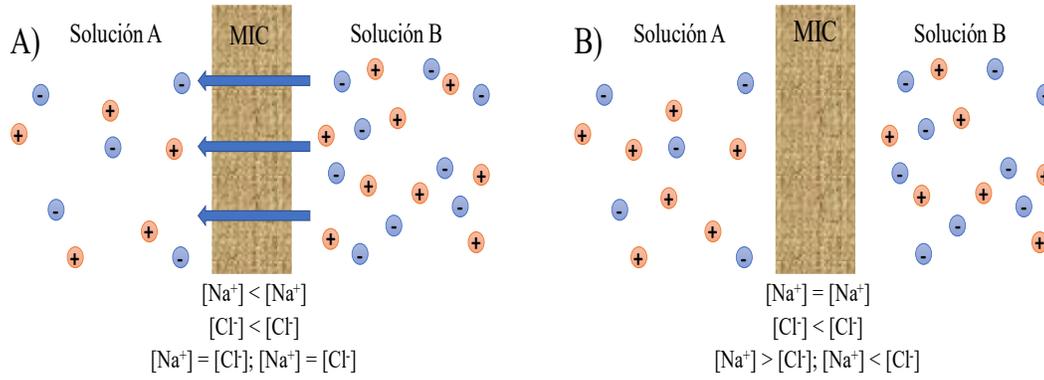


Figura 1.6 Representación esquemática de la generación del potencial de membrana en una MIC.

Así, en uno de los lados se acumulan cargas negativas, puesto que la membrana al ser de intercambio catiónico no permitirá el paso de éstas. Esta acumulación de cargas negativas de un lado y positivas del otro, genera el potencial de membrana E_m .

Si en este potencial se produce un cambio dE , el cambio de la energía libre de Gibbs, dG , estará dado por:

$$dG = FdE_m \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Durante la permeación de la especie i que tiene carga z_i con número de transporte t_i , el cambio en la energía libre es igual al potencial electroquímico de la especie i , μ_i :

$$dG_i = \frac{t_i}{z_i} d \ln \mu_i \quad (\text{Ec. 1.5})$$

El transporte de la especie i puede considerarse como un proceso termodinámicamente irreversible [12, 20]:

$$dG_i = \frac{t_i}{z_i} RT d \ln a_i \quad (\text{Ec. 1.6})$$

Por lo que, para todos los iones presentes en la solución se tiene:

$$dE_m = -\frac{RT}{F} \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (\text{Ec. 1.7})$$

$$E_m = -\frac{RT}{F} \int \sum \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (\text{Ec. 1.8})$$

La cual es la ecuación de Nernst para el potencial de membrana por concentración. Cuando una membrana de intercambio separa dos soluciones de diferentes actividades (a_1 y a_2) pero del mismo electrolito ($a_1 > a_2$), el potencial de membrana es:

$$E_m = -\frac{\bar{t}_+ RT}{\bar{z}_+ F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1} + \frac{\bar{t}_- RT}{\bar{z}_- F} \ln \frac{(a_-)_2}{(a_-)_1} \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Donde \bar{t}_+ y \bar{t}_- son los números de transporte del catión y el anión de en la membrana, z_+ y z_- son las valencias del catión y del anión. Para un electrolito con relación 1:1, si $(a_+)_2/(a_+)_1 = (a_-)_2/(a_-)_1 = a_2/a_1$.

$$E_m = -(\bar{t}_+ - \bar{t}_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Tomando en cuenta que la suma de \bar{t}_+ y \bar{t}_- es 1, para una MIC se puede considerar que $\bar{t}_- = 1 - \bar{t}_+$, de esta forma la ecuación 1.10 se reescribe como:

$$E_m = -(2\bar{t}_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{Ec. 1.11})$$

Así pues, es posible calcular \bar{t}_+ para el catión de una solución electrolítica de relación 1:1 en una membrana de intercambio catiónico, de pendiendo de la relación estequiométrica, esta ecuación se modifica. Para una solución con relación 2:1 esta se reescribe como:

$$E_m = -\left(\frac{3}{2}\bar{t}_+ - 1\right) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{Ec. 1.12})$$

1.3 Permeselectividad

La permeselectividad iónica (P_s) [21] es una medición cuantitativa de la diferencia en permeabilidad entre contraiones y los coiones a través de la membrana. La permeselectividad de las membranas puede expresarse en función de la migración del contraión a través de la membrana de intercambio iónico a partir de:

$$P_s = \frac{t_i^m - t_i^s}{1 - t_i^s} \text{ (Ec. 1.13)}$$

Donde t_i^s es el número de transporte del contraión en solución y t_i^m es el número de transporte del contraión en la membrana.

1.4 Densidad de cargas fijas

La densidad de cargas fijas (X) [21] en una membrana puede definirse en función de la P_s de la membrana a través de:

$$X = \frac{2CP_s}{\sqrt{1 - P_s^2}} \text{ (Ec. 1.14)}$$

Donde C es la concentración del contraión y P_s la permeselectividad del mismo. Esta medida permite conocer la cantidad de cargas fijas en una membrana.

1.5 Componentes del potencial de membrana

Como se ha analizado, el potencial de membrana se presenta cuando existe una acumulación de cargas de signo opuesto a ambos lados de la membrana, pero este potencial tiene dos constituyentes, el potencial de Donnan (φ_{Don}) para cada una de las interfaces de la membrana y el potencial de difusión (φ_{dif}).

1.5.1 Potencial de Donnan

Si una membrana selectiva está en contacto con una solución electrolítica, se genera una diferencia de concentración en cada lado de la membrana debido a las especies que son pueden difundir a través de la membrana y las que no, lo que genera

una diferencia de potencial a cada uno de sus lados, la cual se conoce como potencial de Donnan [21], Figura 1.7.

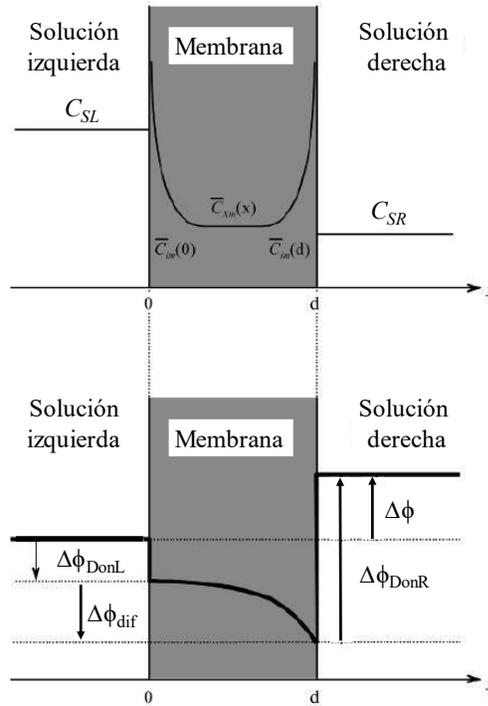


Figura 1.7 Representación esquemática de los perfiles de concentración (arriba) y del potencial eléctrico (fondo) a través de una membrana cargada en contacto con dos soluciones de concentración diferente, $C_{SL} \neq C_{SR}$ [21].

Este potencial puede ser descrito termodinámicamente, considerando una MII que separa dos soluciones, solución derecha y solución izquierda, si se tiene en cuenta que los potenciales electroquímicos de la especie i en la solución izquierda en contacto con la membrana ($\bar{\mu}_i^L$) y la membrana misma ($\bar{\mu}_i^m$).

$$\bar{\mu}_i^L = \mu_i^L + z_i F \varphi^L \quad (\text{Ec. 1.15})$$

$$\bar{\mu}_i^m = \mu_i^m + z_i F \varphi^m \quad (\text{Ec. 1.16})$$

Donde μ_i^L y μ_i^m son los potenciales químicos de la especie i presentes en la fase solución y en la membrana respectivamente, z es la carga de la especie i , F es la constante de Faraday, φ^L y φ^m son los potenciales internos de fase de la solución y de la membrana.

El potencial químico de una especie i en una fase α , μ_i^α , está dado por:

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha}^o + RT \ln a_i \quad (\text{Ec. 1.17})$$

Donde $\mu_{i\alpha}^o$ es el potencial estándar de la especie, R constante de los gases a es la actividad de la especie i , y está dada por $a_i = \gamma_i C_i$, donde γ_i es el coeficiente de actividad de i y C la concentración de la especie i . Se considera que la especie i se encuentra totalmente ionizada respecto a la que se encuentra en la membrana debido a que el volumen es menor, entonces la concentración de i en la membrana está en función de su coeficiente de actividad mientras que en solución éste se considera uno (solución ideal). Por ello, al sustituir la Ec. 1.15 en Ec. 1.13 y Ec. 1.14 se obtiene:

$$\bar{\mu}_{iL} = \mu_{iL}^o + RT \ln C_i^L + z_i F \varphi^L \quad (\text{Ec. 1.18})$$

$$\bar{\mu}_{im} = \mu_{im}^o + RT \ln \gamma_{im} C_i^m + z_i F \varphi^m \quad (\text{Ec. 1.19})$$

En el equilibrio se cumple lo siguiente:

$$\bar{\mu}_i^L = \bar{\mu}_i^m \quad (\text{Ec. 1.20})$$

y el potencial de Donnan en la interfaz izquierda de la membrana, $\varphi_{DonL} = \varphi^m - \varphi^L$ está dado por la combinación de las ecuaciones Ec. 1.18 y Ec. 1.19:

$$\varphi_{DonL} = \varphi^m - \varphi^L = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\gamma_{im} C_i^m}{k_i C_i^L} \quad (\text{Ec. 1.21})$$

Donde k_i es el coeficiente de partición de la especie i

$$\mu_{im}^o - \mu_{iL}^o = -RT \ln k_i \quad (\text{Ec. 1.22})$$

De manera similar el potencial de Donnan en la interfase derecha de la membrana, φ_{DonR} esta expresado por:

$$\varphi_{DonR} = \varphi^m - \varphi^R = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\gamma_{im} C_i^m}{k_i C_i^R} \quad (\text{Ec. 1.23})$$

Apartir de las ecuaciones Ec. 1.21 y Ec. 1.23, es posible determinar el potencial de Donnan total:

$$\Delta\varphi_{Donn} = \varphi^L + \varphi^R = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_i^R \gamma_{im} C_i^m}{C_i^L C_i^m} \quad (\text{Ec. 1.24})$$

1.5.1.1 Exclusión de Donnan

Este proceso se genera cuando una membrana separa dos soluciones electrolíticas en ausencia de un campo eléctrico debido a que tiene lugar la disociación de los grupos ionizables. Derivado de ello se generan cargas en la estructura del polímero, las cuales producen una diferencia importante en la concentración de las especies en las dos fases. La concentración de los contraiones es mayor en el seno de la membrana ya que estos formaban parte del grupo ionizable antes de la disociación y después de ésta son atraídos electrostáticamente. Al mismo tiempo, la concentración de los coiones en la membrana es baja respecto a la solución, pues son repelidas electrostáticamente por los grupos fijos de la membrana misma. Estas diferencias tienden a borrarse por difusión; si la membrana intercambia cationes, en la proximidad de la membrana ocurrirá una difusión simultánea de los cationes hacia la solución y de los aniones de la solución hacia la membrana. Dado que estas especies presentan carga, se genera una acumulación de cargas positivas en la solución próxima a la membrana y de cargas negativas en la membrana próxima a la solución. De esta forma, se tiene la formación de una doble capa eléctrica en la interfase membrana/solución, similar a la observada entre un electrodo metálico y una solución, Figura 1.8.

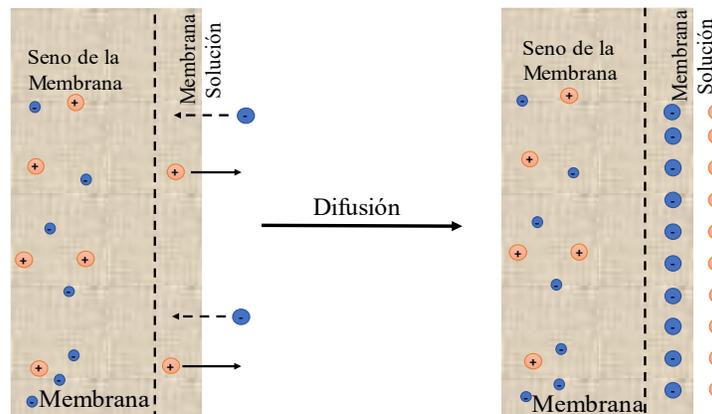


Figura 1.8 Diagrama de Desarrollo del potencial de Donnan en la interfase membrana de intercambio catiónico (MIC) y la solución. [Adaptada de 22].

Esta doble capa eléctrica crea un campo eléctrico local que se opone a la difusión de los iones manteniendo a los contraiones en la membrana y a los coiones en la solución externa. Este proceso es conocido como exclusión de Donnan.

1.5.2 Potencial de difusión en la membrana

Cuando existe un gradiente de concentración de iones en una membrana de intercambio, los iones se difunden en dirección de dicho gradiente. Esta difusión, genera una polarización de carga debido a que las especies poseen diferente movilidad. Sin embargo, para preservar la condición de electroneutralidad en la membrana, se genera un campo eléctrico local el cual es conocido como potencial de difusión, φ_{dif} .

La ecuación de Nernst-Planck (Ec. 1.25), describe el transporte iónico a través de una membrana cargada:

$$J_i = -D_{im} \left(\frac{dC_{im}}{dx} + z_i C_{im} \frac{F}{RT} \cdot \frac{d\varphi_m}{dx} \right) \quad (\text{Ec. 1.25})$$

Donde J_i y $-D_{im}$ son el flujo iónico y el coeficiente de difusión de la especie i en la membrana respectivamente. Para determinar φ_{dif} se establecen condiciones de frontera, las cuales dependen de factores como la naturaleza de la fuerza que genera la difusión, la formación de pares iónicos, la uniformidad del campo eléctrico, la homogeneidad en la distribución de las cargas fijas, etc. [23-27].

Si se considera que los iones están distribuidos linealmente a través de la membrana, la ecuación de φ_{dif} está dada por:

$$\varphi_{dif} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\bar{u}_+ - \bar{u}_-}{\bar{u}_+ + \bar{u}_-} \ln \left(\frac{\bar{C}_2}{\bar{C}_1} \right) \quad (\text{Ec. 1.26})$$

Donde \bar{u}_+ y \bar{u}_- son las movilidades del catión y anión en la membrana respectivamente y \bar{C} es la concentración superficial en la membrana de cada una de las soluciones.

Por otra parte, Chou y Tanioka [28] supusieron que la fuerza promotora de la difusión es solamente electrostática, que el anión y el catión poseen la misma valencia y diferente movilidad en la membrana. Entonces φ_{dif} es:

$$\varphi_{dif} = -\frac{RT(r-1)}{z_+F(r+1)} \ln \left[\frac{(r+1)\bar{C}_+^{\prime\prime} + \frac{z_x}{z_+}C_x}{(r+1)\bar{C}_+^{\prime} + \frac{z_x}{z_+}C_x} \right] \quad (\text{Ec. 1.27})$$

Donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, z_+ es la valencia del catión, z_x es la valencia de la especie fija, C_x es la densidad de las cargas fijas, r es la relación de las movilidades del catión ($\bar{\omega}_+$) respecto a la del anión ($\bar{\omega}_-$) en la membrana definida por:

$$r = \frac{\bar{\omega}_+}{\bar{\omega}_-} \quad (\text{Ec. 1.28})$$

y \bar{C}_+ es la concentración de los cationes en la membrana cargada:

$$\bar{C}_+ = \sqrt{\left(\frac{z_x C_x}{2z_+}\right)^2 + \left(\frac{\gamma_{\pm} C_s}{Q}\right)^2} - \frac{z_x C_x}{2z_+} \quad (\text{Ec. 1.29})$$

Donde

$$Q = \left(\frac{\bar{\gamma}_+ \bar{\gamma}_-}{k_+ k_-}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 1.30})$$

Aquí $\bar{\gamma}_+$ y $\bar{\gamma}_-$ son los coeficientes de actividad del catión y del anión en la membrana respectivamente, mientras que k_+ y k_- son los coeficientes de partición del catión y del anión. Los superíndices ' y '' indican el lado izquierdo y derecho de la membrana.

1.6 Procesos de membrana en presencia de corriente

1.6.1 Polarización por concentración

Cuando una corriente atraviesa un sistema que contiene dos soluciones electrolíticas separadas por una MII, la corriente se transporta a través de los cationes

y aniones en las soluciones, mientras que en la membrana idealmente lo hace solo a través de los contraiones.

Cuando las especies transportadoras de carga cruzan la MIC, las velocidades de desplazamiento (movilidad) son diferentes, lo que genera una diferencia de concentración del contraión en una delgada capa, δ , en las proximidades de la membrana [27]; como consecuencia se produce un gradiente de concentración, Figura 1.9.

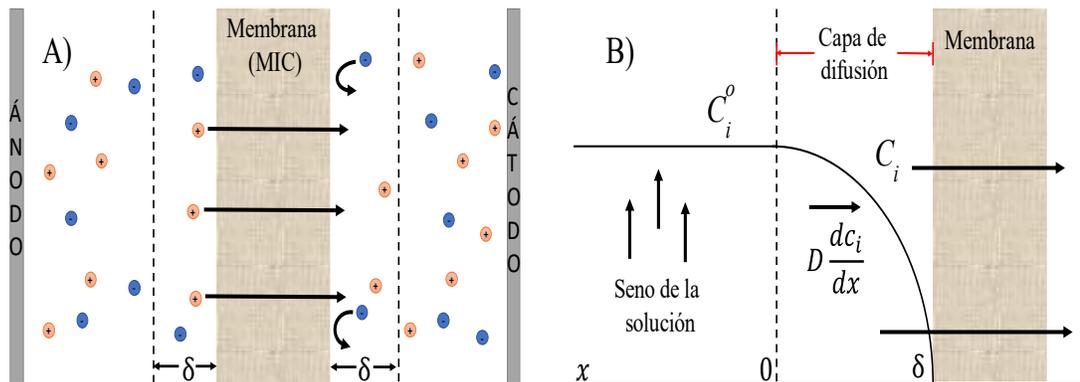


Figura 1.9 A) Gradientes de concentración formados durante el proceso de intercambio iónico en una membrana catiónica y B) Representación del perfil de concentración de la especie catiónica al atravesar la MIC.

1.6.2 Curva de polarización

Cuando una membrana de intercambio, que separa dos soluciones electrolíticas es sometida a un campo eléctrico, se generan diversos fenómenos debido a que los contraiones que la atraviesan. Estos procesos pueden ser estudiados a través de las curvas de polarización o curvas I-V, con las que se estudia la evolución de potencial de membrana (E_m) a medida que aumenta la intensidad de corriente. En estas curvas se distinguen tres zonas características [29], Figura 1.10.

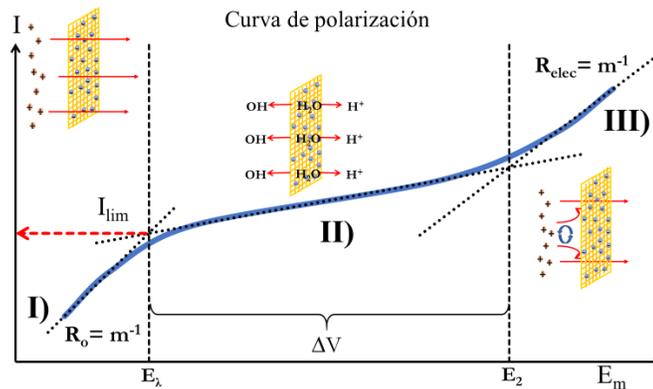


Figura 1.10. Curva de polarización típica y los parámetros que de ella se obtienen.

- I) **Zona óhmica.** Se caracteriza por una relación lineal entre la corriente y el potencial de la membrana. Esto se debe a que la migración de las especies transportadoras de carga a través de la membrana está descrita por la Ley de Ohm.
- II) **Zona de la corriente límite.** En esta zona se observa que la corriente permanece casi constante, debido al agotamiento del contraión en uno de los costados de la membrana, por lo que el transporte de corriente es debido a la disociación del agua.
- III) **Zona de electroconvección.** En ella se observa nuevamente un comportamiento lineal entre la corriente y el potencial debido al reabastecimiento de la especie que atraviesa a la membrana por las micro turbulencias que se desarrollan en la superficie no conductora de la membrana [30].

Estos procesos se caracterizan por diversos parámetros que permiten su comprensión [32]:

- 1) **Corriente límite (I_{lim}):** este valor se obtiene de la intersección de las tangentes de las zonas I y II, y permite fijar las condiciones de operación de la electrodiálisis. La relación de la I_{lim} con otros parámetros se describe con la ecuación de Spiegler [32]:

$$I_{lim} = \frac{zDFC_i^o A}{\delta(t^m - t^s)} \quad (\text{Ec. 1.29})$$

Donde z es la carga del contraión, F es la constante de Faraday (C mol^{-1}), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), A el área de la membrana (cm^2), C_i^o la concentración del contraión en solución (mol cm^{-3}), t^m y t^s son el número de transporte del contraión en la membrana y en la solución respectivamente. δ es el espesor de la capa de difusión (cm), el cual depende las condiciones hidrodinámicas del experimento, es decir, en agitación o no, Figura 1.11.

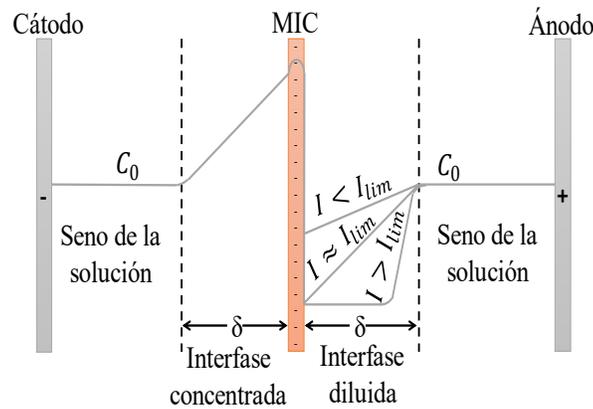


Figura 1.11 Representación del perfil de concentración de una especie que atraviesa una MIC [33, 34].

Cuando se estudian varias membranas en condiciones iguales, los parámetros de la ecuación 1.29 serán iguales excepto t^m . Entre más grande sea t^m , mayor será la diferencia $t^m - t^s$ y menor el valor de I_{lim} , por lo que entre menor sea I_{lim} mayor será la selectividad de la membrana.

- 2) **Resistencia óhmica (R_o):** Se obtiene con el valor inverso de la pendiente de la zona I. Es una medida de la resistencia que ofrece la MII al paso de corriente, esta resistencia es la sumatoria de tres resistencias: la resistencia de la membrana (R_m), la resistencia de la capa de difusión (R_{cd}) y la resistencia de la solución (R_s).

$$R_o = R_m + R_{cd} + R_s$$

- 3) **Potencial de transición (E_λ):** Es el potencial donde finaliza la zona I y comienza la zona II. Este valor es proporcional a la energía necesaria para agotar la especie transportadora de carga en las cercanías de la membrana.
- 4) **Amplitud de la meseta (ΔV):** Es igual a la diferencia de potenciales del punto donde inicia la zona III y finaliza la zona II. Este valor indica la energía necesaria para que el transporte de masa pase de difusión a electroconvección [35]. La amplitud de la meseta se ve afectada por factores tales como:
 - a) **Rugosidad.** Si la superficie de la membrana posee un gran número de imperfecciones menor es el valor de ΔV , ya que una superficie rugosa propicia la formación de turbulencias que promueven la electroconvección.
 - b) **Concentración.** Si la concentración de la especie iónica aumenta, las interacciones del ion con las zonas no conductoras de la MII aumentan y se favorecerá la electroconvección.
 - c) **Carga y tamaño.** A una mayor carga y tamaño del ion solvatado, el valor de ΔV disminuye, pues un ion de mayor solvatación posee mayor capacidad de mover moléculas de agua.
- 5) **Resistencia de electroconvección (R_{elec}):** Este valor se determina con el inverso de la pendiente de la zona III. Una resistencia baja es indicativa de que hay una gran concentración de especies transportadoras de carga en las cercanías de la membrana, por lo que, si la membrana posee imperfecciones que favorecen la electroconvección, este valor disminuye.
- 6) **R_{elec}/R_o : ΔR :** Es la diferencia de ambos parámetros ($R_{elec}-R_o$),, la electroconvección se ve favorecida cuando este valor es grande, de modo que, al igual que ΔV , es inversamente proporcional al requerimiento energético necesario para destruir la capa de difusión.

Estas curvas pueden ser obtenidas a través de curvas cronopotenciométricas, descritas en la sección 1.2.2. Esto se logra graficando la corriente aplicada en la obtención del cronopotenciograma en función del potencial alcanzado en la meseta de éste como se muestra en la Figura 1.12.

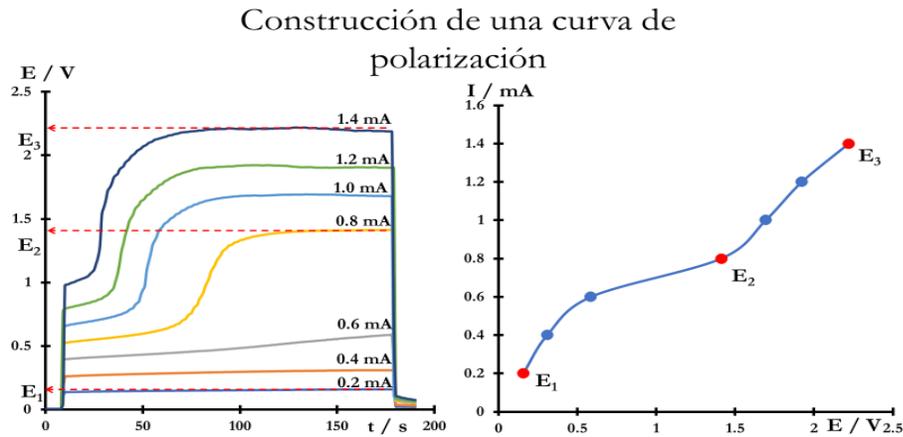


Figura 1.12 Construcción de una curva de polarización a partir de una familia de curvas cronopotenciometricas para un mismo ion.

1.6.2.1 Electroconvección en una membrana heterogénea

Las curvas de polarización para una membrana homogénea y heterogénea presentan diferencias entre ellas. Puesto que en una membrana homogénea las líneas de corriente atraviesan homogéneamente la membrana, Figura 1.13, en una membrana heterogénea las líneas de corriente atraviesan únicamente por los canales de conducción, Figura 1.13B.

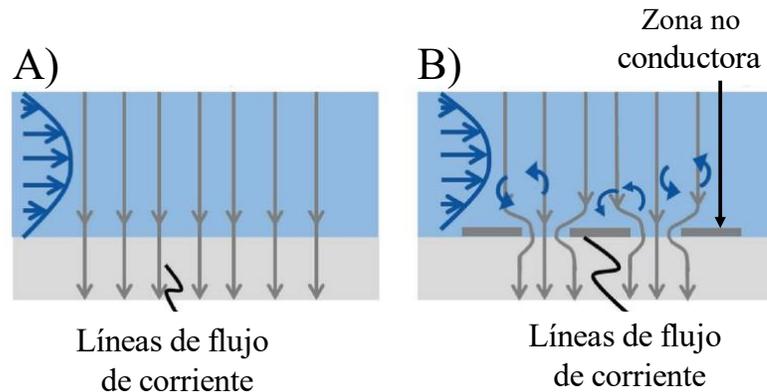


Figura 1.13 Flujo de corriente en una A) membrana homogénea y una B) membrana heterogénea [36]

Debido a esto, la curva de polarización de una membrana heterogénea presenta una amplitud de meseta menor a una homogénea, Figura 1.14, debido a las imperfecciones físicas y químicas sobre la superficie de la membrana, que producen a

microturbulencias que regeneran la concentración de especie en la interfase de la membrana.

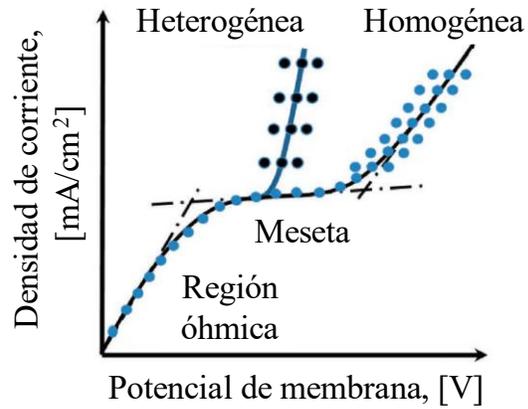


Figura 1.14 Variación de la curva de polarización para una membrana heterogénea y homogénea [36].

Referencias

- [1] H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger (2013), *Ion-exchange membranes in the chemical process industry*, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (31), 10364-10379.
- [2] E. Rozoy, L. Boudesocque, L. Bazinet (2015), *Deacidification of cranberry juice by electrodialysis with bipolar membranes*, J. Agric. Food Chem. 63 (2), 642-651.
- [3] W. Zhao, C. He, C. Nie, S. Sun, C. Zhao (2016), *Synthesis and characterization of ultrahigh ion-exchange capacity polymeric membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 55, (36), 9667-9675.
- [4] D. Desai, E. S. Beh, S. Sahu, V. Vedharathinam, Q. V. Overmeere, C. F. de Lannoy, A. P. Jose, A. R. Völkel, J. B. Rivest (2018), *Electrochemical desalination of seawater and hypersaline brines with coupled electricity storage*, ACS Energy Lett. 3 (2), 375-379.
- [5] M. Mulder, 2003, *Basic principles of membrane technology*, 2 Ed, Kluwer Academic Publishers, p.7.
- [6] T. Xu (2005), *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*, J. Membr. Sci. 263, 1-29.
- [7] J. J. Schoeman, 1992, *Water treatment: Membrane processes*, 1 Ed., McGraw-Hill, p. 7.1.
- [8] N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin (2008), *Characterization of ions-exchange membrane materials: Properties vs structure*, Adv. Colloid. Interf. Sci. 139, 3-28.
- [9] H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger (2013), *Ion-exchange membranes in the chemical process industry*, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (31), 10364-10379.
- [10] C. Rochaix (1996), *Electrochimie Thermodynamique-Cinétique*, Editorial Natthen, Francia, p. 22.
- [11] R. Audinos (1999), *Membranes échangeuses d'ions K361 Techniques de l'Ingénieur*, Francia.

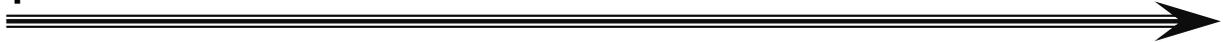
-
- [12] T. Sata. (2002), *Ion exchange membranes: Preparation, characterization, modification and application*, The Royal Society of Chemistry, Reino Unido.
- [13] P. Sistat, G. Pourcelly (1997), *Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers*. J. Membr. Sci. 123, 121-131.
- [14] M. C. Martí Calatayud, M. García Gabaldón, V. Pérez Herranz (2013), *Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes*, J. Membr. Sci. 443, 181-192.
- [15] N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly (2004), *Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes*, J. Membr. Sci. 228, 65-76.
- [16] J. J. Krol. M. Wessling, H. Strathmann (1999), *Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion membranes*, J. Membr. Sci. 162, 155-164.
- [17] P. Długołęcki, B. Anet, S. J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling (2010), *Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations*, J. Membr. Sci. 346, 163-171.
- [18] H. J. S (1901), Sand III, *On the concentration at the electrodes in a solution with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid*, Phil. Mag. S. 1 (1) 45-79.
- [19] R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair (2001), *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, 627-639.
- [20] N. Lakshminarayanaiah (1965), *Transport phenomena in artificial membranes*, Chem. Rev. 5, 491-565.
- [21] R. Yamamoto, H. Matsumoto, A. Tanioka (2003), *Ionic transport behavior across charged membranes with low water content. I. Theoretical aspect of membrane potentials in membranes having inhomogeneously distributed fixed-charge groups*, J. Phys. Chem. B. 107, 10615-10622.
-

-
- [22] P. Mocotéguy (1998), *Modelisation du fonctionnement d'un electrolyseur á membrana, á l'aide de logiciel Flux-Expért*, Tesis para obtener el grado de doctor, École Centrale Paris.
- [23] Y. Lanteri, A. Szymczyk, P. Fievet (2008), *Influence of Steric, electric, and dielectric effects on membrane potential*, Langmuir 24, 7955-7962.
- [24] Y. Lanteri, A. Szymczyk, P. Fievet (2009), *Membrane potential in multi-ionic mixtures*, J. Phys. Chem. B 113, 9197-9204.
- [25] H. Matsumoto, A. Tanioka, T. Murata, M. Higa, K. Horiuchi (1998), *Effect of proton on potassium ion in countertransport across fine porous charged membranes*, J. Phys. Chem. B 102, 5011-5016.
- [26] R. Yamamoto, H. Matsumoto, A. Tanioka (2003), *Membrane potentials across cation-exchange membranes with a low water content*, J. Phys. Chem. B 107, 10506-10512.
- [27] C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz, J. Sinkovic, K. S. Spiegler (1972) *Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis*, Desalination, 10, 181-214.
- [28] T. J. Chou, A. Tanioka (1998), *Membranes potential across charged membranes in organic solutions*, J. Phys. Chem. B 102, 37, 7198-7202.
- [29] R. Ibanez, D. F. Stamatialis, M. Wessling (2004), *Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes*, J. Membr. Sci. 239, 119-128.
- [30] N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, N. A. Melnik, G. Pourcelli, G. Larchet (2012), *Effect of the ion-exchange-membrane solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes*, Russ. J. Electrochem. 48, 677-697.
- [31] L. M. Torres Rodríguez, A. Montes Rojas, G. Vázquez Rodríguez, E. Pérez Díaz (2019), *Uso de curvas de polarización para entender el transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico*, Educación Química, 4, 6-15.
- [32] K. S. Spiegler (1971), *Polarization in ion exchange membrane-solution interface*, Desalination, 9, 367-385.
-

-
- [33] X. T. Le, P. Videl, D. P. Tran, F. Grisotto, S. Palacin (2009), *Surface homogeneity of anion exchange membranes: a Chronopotentiometric study in the overlimiting current range*, J. Phys. Chem. B 113, 5829-5836.
- [34] V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. I. Belova, P. Sizat, P. Huguet, G. Pourcelly, C. Larchet (2010), *Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and applications in electrodialysis*, Adv. Colloid Interface Sci. 160, 101-123.
- [35] J. H. Choi, J. H. Lee, S. H. Moon (2001), *Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane*, J. Colloid Interface Sci. 238, 188-195.
- [36] F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier, S. Schneider, A. Smailji, R. Tiwari, A. Mikosch, E. Karatay, A. Kühne, A. Walther, A. Mani, M. Wessling (2018), *2D Patterned ion-exchange membranes induce electroconvection*, Adv. Mater. Interfaces, 1801309.

Capítulo 2

Polímeros conductores electrónicos y polímeros conductores sobreoxidados



En este capítulo se expondrán las características de los polímeros conductores y de los polímeros conductores sobreoxidados, que los hacen atractivos en el estudio de membranas de intercambio iónico.

2.1 Polímeros conductores

Los polímeros conductores electrónicos (PCE), descubiertos por Alan J. Heeger, Alan. G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa, son materiales que se caracterizan por presentar conductividad eléctrica intrínseca, propiedades magnéticas y ópticas como un metal, pero conservan las propiedades de un polímero orgánico [1]. Los cuales han sido protagonistas en diversas investigaciones por su aplicación en la generación de energía termoeléctrica [2], sensores para gases [3], antenas con baterías no metálicas [4] y en la regeneración de tejidos nerviosos [5].

La conductividad eléctrica intrínseca de los PCE se debe a su estructura polimérica, ya que en esta presentan enlaces dobles (C=C) alternados con enlaces simples (C-C); la cual permite que el electrón se mueva a lo largo de la cadena por resonancia química. En la Figura 2.1 se muestran algunos ejemplos de PCE, que presentan esta característica.

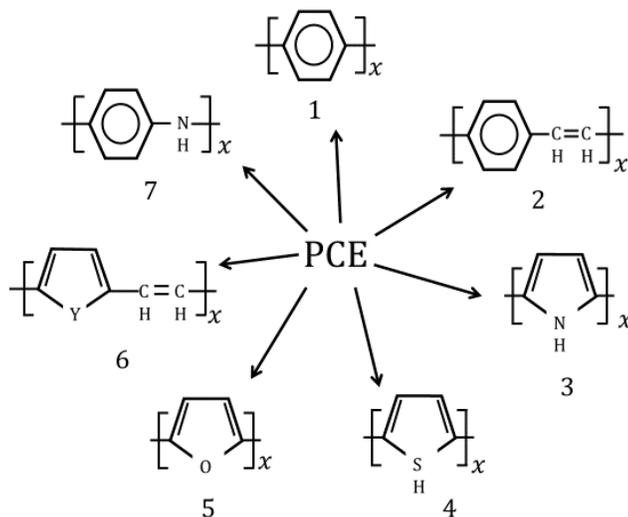


Figura 2.1 Estructura química de algunos PCE, 1) poli(parafenileno). 2) poli(fenileno vinileno), 3) polipirrol, 4) politiofeno, 5) polifurano, 6) poli(heteroaromáticos vinílicos), 7) polianilina. Modificado de la referencia [1].

Sin la conjugación característica de estos polímeros no es posible el flujo de corriente a través del polímero, ya que no existiría una deslocalización de los enlaces π donde pueda llevarse a cabo el flujo de electrones.

2.1.1 Conducción eléctrica en materiales

La corriente eléctrica es el flujo de electrones de manera ordenada a través un de material conductor. Las propiedades conductoras de dicho material están determinadas por su estructura electrónica; esta puede ser explicada por la teoría de bandas, que a su vez parte de la teoría de los orbitales moleculares e indica que un número n de orbitales atómicos (OA) se combinan para formar igual número n de orbitales moleculares (OM) en los que se ubican los electrones de los OA que hay inicialmente, Figura 2.2

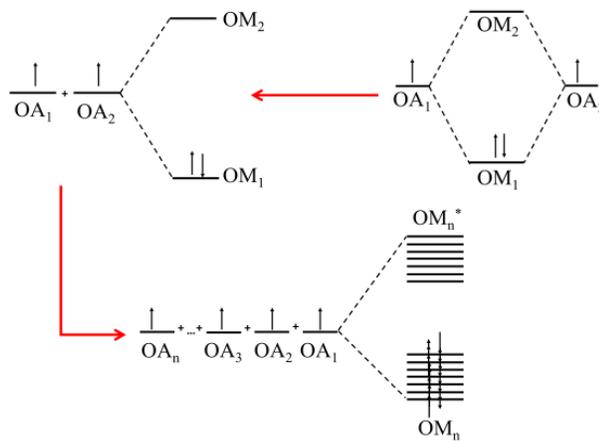


Figura 2.2 Esquematzación de la formación de OMs a partir de OAs, adaptada de [6].

Esta esquematización puede visualizarse también como “bandas”, haciendo la analogía con la Figura 2.2, OM_n corresponde a la banda de valencia (BV) y OM_n^{*} corresponde a la banda de conducción (BC), mientras que la brecha energética entre ellas es conocida como la banda prohibida (BP) o banda GAP. Observado de esta forma los materiales pueden ser clasificados como: aislantes, semiconductores y conductores, Figura 2.3. Por lo que los materiales se clasifican de acuerdo con la facilidad en que los electrones pasan de la BV a la BC.

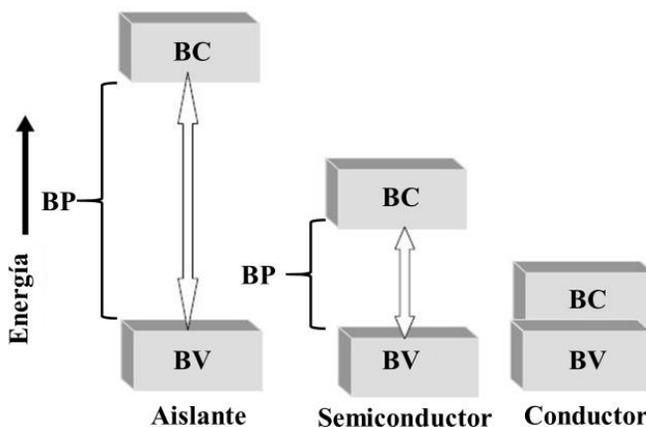


Figura 2.3 Clasificación de los materiales según la teoría de bandas. Imagen tomada y editada de [7].

Según la teoría de bandas los materiales pueden clasificarse como:

- Conductores:** son materiales que poseen su BV y su BC muy próximas, en algunos casos llegan a solaparse, por lo que el paso de los electrones de la BV a la BC se da sin un requerimiento considerable de energía.
- Semiconductores:** son materiales en los que su BV y su BC son próximos entre sí, pero no al grado de solaparse, lo cual conlleva un incremento en la energía para mover los electrones de la BV hacia la BC.
- Aislantes:** son materiales donde la BV y la BC poseen una brecha energética grande entre ellas, por lo que, energéticamente hablando, no es viable el movimiento de los electrones hacia la BC.

En el caso de los PCE la alternancia de los enlaces C=C produce una superposición en los orbitales π , lo que produce una deslocalización de los electrones. Los enlaces π forman la BV mientras que los enlaces π^* forman la BC.

2.1.2 Estructura de bandas y dopaje en los polímeros

Un polímero es una molécula grande compuesta de muchas unidades de repetición más pequeñas (monómeros) unidas entre sí [8]. Como se mencionó en el apartado anterior, los polímeros conductores deben contener una alternancia entre

enlaces dobles y simples entre carbono-carbono, es decir, polímeros conjugados. Estos polímeros están constituidos por un sistema π extendido [9], formado por la superposición de orbitales “ p ” ocupados por un electrón desapareado de los átomos de carbono Figura 2.4, lo cual provoca una deslocalización de electrones a lo largo de la cadena polimérica [10].

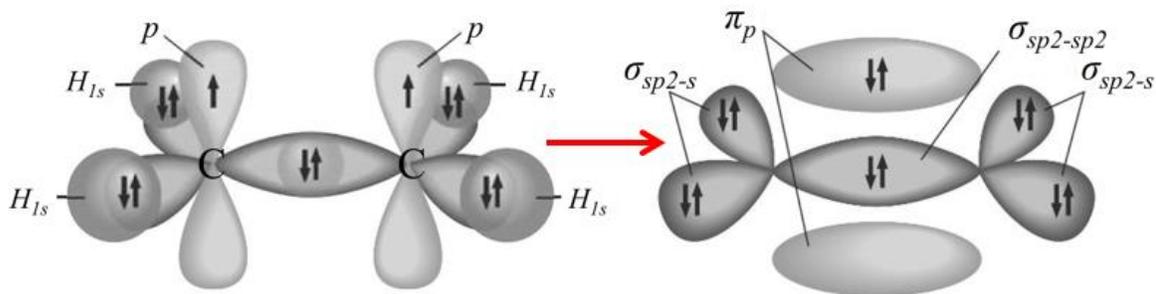


Figura 2.4 Formación de los orbitales moleculares tipo s o p [11].

Este solapamiento produce la estructura de bandas en la cual la BV y la BC aún son separadas por un GAP considerable, por lo que es necesario un dopaje, el cual consiste en la inserción de átomos que puedan alterar el nivel energético de las bandas ya sea captando o donando electrones, p -dopaje y n -dopaje respectivamente [12]. El dopante es el responsable del transporte de la corriente en las cadenas poliméricas, pues actúa como un “puente” entre la BV y la BC facilitando el flujo de los electrones de la primera a la segunda.

Este proceso ocurre durante la síntesis de los PCE, ya que cuando se oxida un PCE se remueven electrones de la BV, lo que genera una carga positiva. A estos cationes se les conoce como *polarones*, Figura 2.5A, dado que provoca una distorsión en la distribución de cargas que a su vez crea una región de polarización que se desplaza con el electrón en movimiento, cuando el electrón termina su recorrido la región polarizada vuelve a la normalidad. El electrón que queda desapareado posee una energía más alta que la de la BV lo que disminuye la magnitud de la BP, y esta energía se puede incrementar oxidando aún más el polímero, creando dos cargas positivas, *bipolarón*, Figura 2.5B.

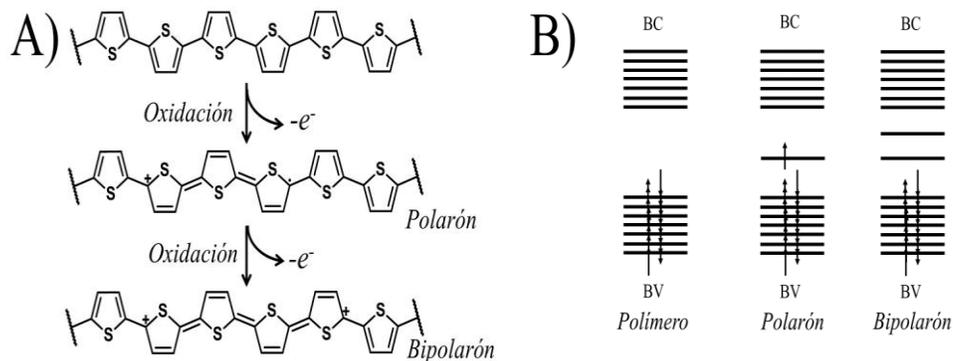


Figura 2.5 A) Formación de un polarón y bipolarón en el politiofeno [9] y B) Representación de bandas para los estados de oxidación en un polímero neutro, polarón y bipolarón.

Estas cargas generadas en la cadena polimérica son neutralizadas cuando el polímero toma el anión del medio, es aquí cuando se dice que el polímero se encuentra *dopado*.

2.1.3 Uso de los PCE en membranas de intercambio iónico

El uso de los polímeros conductores para mejorar las propiedades selectivas de las membranas de intercambio iónico (MII) ya ha sido abordada por diversos estudios. Sata y col. [13] reportaron que la modificación de una MII con polianilina mejora su selectividad hacia especies catiónicas divalentes, con respecto a iones sodio en electrodiálisis, Figura 2.6.

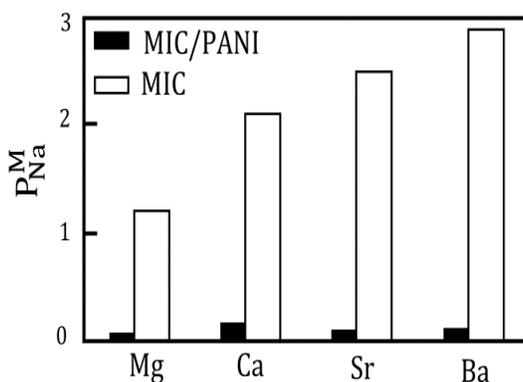


Figura 2.6 Números de transporte de cationes alcalinotérreos relacionados al ion sodio, en una membrana no modificada (MIC) y en una membrana modificada (MIC/PANI) [13]

También se ha reportado que el número de transporte de cationes disminuye en función del tiempo de polimerización para una membrana de intercambio catiónico modificada con PANI, Figura 2.7 [14]; mientras que para un anión aumenta en una membrana de intercambio aniónica modificada con PANI.

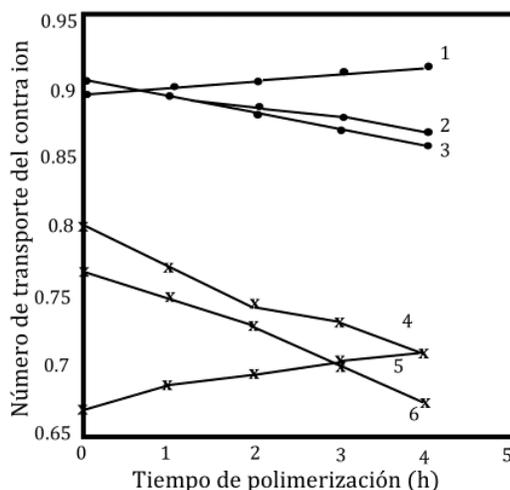


Figura 2.7 Número de transporte en función del tiempo de polimerización de PANI en MII en diferentes soluciones electrolíticas de concentración 0.2 M. (1) MIA/PANI-NaCl; (2) MIC/PANI-NaCl; (3) MIC/PANI-Na₂SO₄; (4) MIC/PANI-CaCl₂; (5) MIA/PANI-Na₂SO₄; (6) MIC/PANI-CuCl₂ [14]

También se ha reportado [15, 16] que la permeabilidad del Zn²⁺ disminuye en función del aumento del tiempo de polimerización de la PANI en una MII. Otra publicación reporta [17] que la permeabilidad del zinc disminuye con el tiempo de polimerización hasta un mínimo y después tiende a incrementarse en función del tiempo de polimerización de PANI sobre tela de carbón, Figura 2.8. Los autores explican que, en un inicio, la permeabilidad disminuye debido a que mayor tiempo de polimerización el depósito de PANI se vuelve más homogéneo, y a tiempos largos de polimerización la PANI se oxida perdiendo sus propiedades de conducción, así como sus cargas, por lo que se reduce su capacidad de retención de cargas.

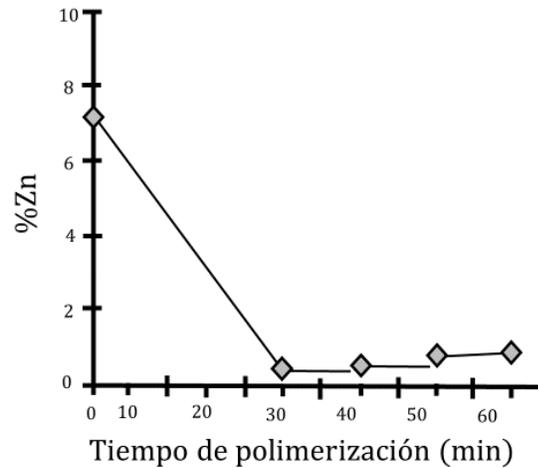


Figura 2.8 Porcentaje de Zn permeado después del proceso de electrodiálisis, con membranas modificadas y sin modificar (tiempo 0 de polimerización) [17].

El uso de los PCE para mejorar las MII se basa principalmente en tres aspectos:

- 1) Modificación del tamaño del poro: cuando un PCE es depositado sobre una MII, este suele depositarse en el interior de los poros de la MII, modificando el tamaño de poro estos y favoreciendo permitiendo el paso de iones más pequeños a través de que la membrana pueda permitir el paso de iones más pequeños, Figura 2.9.

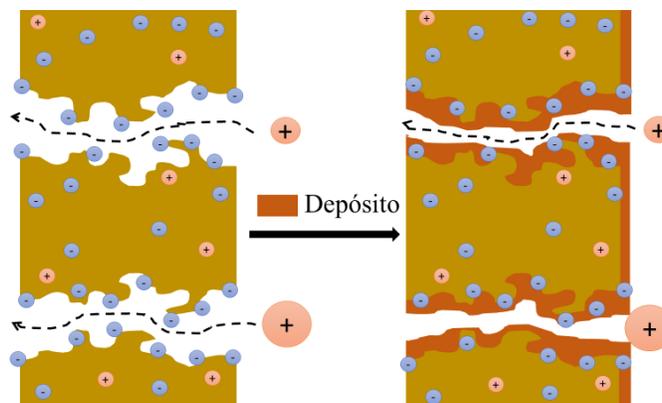


Figura 2.9 Modificación del tamaño del poro a través del depósito de un PCE sobre una MII.

- 2) Modificación en la hidrofobicidad de la superficie de la MII: Como se muestra en la Figura 2.1, los PCE poseen una cadena alifática, lo que crea una

superficie hidrofóbica en la membrana, por lo que iones con una gran esfera de solvatación verán dificultado su paso a través de la MII.

- 3) Las cargas presentes en los PCE mejoran las propiedades selectivas de las MII, como se mencionó en la sección 2.1.2, los PCE acumulan cargas durante su síntesis y dopado, las cuales ayudan a las cargas mismas de la MII a repeler o facilitar el paso de la especie iónica.

Como se analizó, los PCE son objeto de estudio en la modificación de MII, sin embargo, los polímeros conductores sobreoxidados no han sido explorados como MII, a pesar de presentar propiedades selectivas.

2.2 Polímeros conductores sobreoxidados

Los polímeros conductores sobreoxidados son derivados de los PCE. Estos se sintetizan oxidando electroquímicamente el PCE (Figura 2.10) y esta reacción induce la formación de diferentes grupos funcionales dentro de la cadena del PCE, eliminando la conjugación de enlaces π en la cadena polimérica. Así, los PCE pierden su carácter de conductor electrónico, pero adquieren la propiedad de conductor iónico, debido a que los nuevos grupos funcionales como el oxhidrilo y carbonilo son grupos ionizables y a la acumulación de cargas durante la sobreoxidación procedentes del medio [18,19].

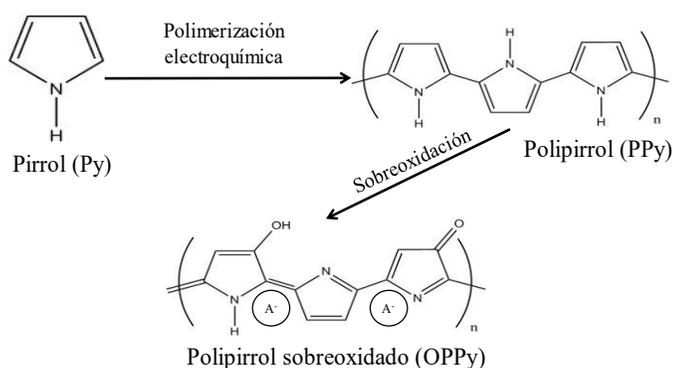


Figura 2.10 Esquema de la síntesis electroquímica del polipirrol sobreoxidado (OPPy).

Estos derivados de los PCE presentan cierta permeabilidad hacia especies catiónicas [18, 20, 21] por lo que estos polímeros se han utilizado para mejorar la respuesta de electrodos hacia cationes. ChenChan y col. [22] reportan que un electrodo modificado con polipirrol sobreoxidado, OPPy, presentó selectividad hacia especies catiónicas, Figura 2.11. La figura muestra la respuesta del electrodo antes de ser modificado (B), hacia dos especies, una catiónica (línea continua) y una aniónica (línea discontinua), mostrando una intensidad de corriente entre 8 y 10 nA. Cuando se modifica con OPPy (A), la respuesta del anión disminuye considerablemente, mientras que la respuesta del catión permanece prácticamente constante, lo que evidencia una clara repulsión hacia el anión.

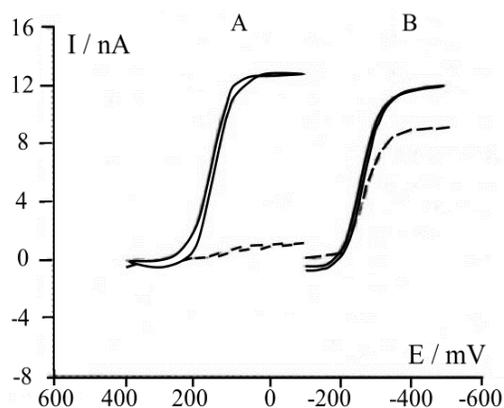


Figura 2.11 Respuesta voltamperométrica de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (línea discontinua) y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ (línea continua) sobre un A) electrodo modificado con OPPy y B) electrodo sin modificar [22].

Este comportamiento ha sido atribuido a la presencia de grupos ionizables oxhidrilo y carboxilo, en la estructura del OPPy, que se disocian como especies aniónicas, pero también ha sido referido a los dipolos negativos del grupo carbonilo [23]. Recientemente, este comportamiento también se ha atribuido a la presencia de cargas negativas acumuladas durante la sobreoxidación [19]. De este modo, las cargas negativas del OPPy repelen electrostáticamente a las cargas negativas del medio permitiendo que solo el catión reaccione en la superficie del electrodo.

Este comportamiento se ha observado también en el caso de la polianilina sobreoxidada (OPANi). La Figura 2.12 muestra la respuesta de las dos especies utilizadas en ChenChan y col. [22] para un electrodo modificado con OPANi.

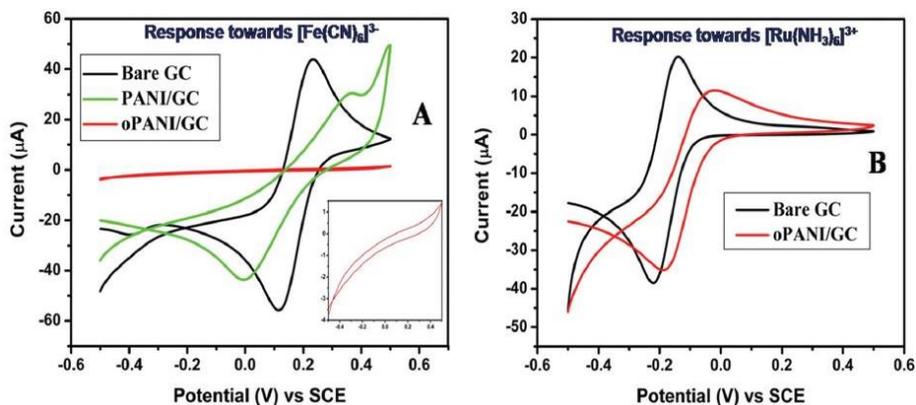


Figura 2.12 Respuesta voltamperométrica de A) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y B) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sobre un electrodo modificado con OPANi [19].

Se observa, que igual que el OPPy, la OPANi presenta selectividad hacia la especie catiónica. En el caso de la especie aniónica, la Figura 2.12A ilustra la respuesta del electrodo sin modificar (línea negra), electrodo modificado con polianilina sin sobreoxidar (línea verde) y electrodo modificado con OPANi (línea roja); es notable que la corriente asociada al anión es prácticamente nula; sin embargo, la respuesta del catión, Figura 2.12B, es apreciable sobre el electrodo modificado y sin modificar.

Esta propiedad ha sido utilizada para mejorar la respuesta de los electrodos para especies catiónicas [19, 22]; no obstante, esta característica poco se ha considerado aplicarla como membrana de intercambio catiónico (MIC), hasta un trabajo precedente al actual [24], donde se sintetizó electroquímicamente un depósito de polipirrol (PPy) y OPPy sobre papel encerado (PE), y después se caracterizó la estructura de ambos, corroborándose la formación de OPPy.

Asimismo, en ese estudio [24] se obtuvo la respuesta cronopotenciométrica de la membrana OPPy hacia una especie monovalente como el Na^+ y se comparó con la respuesta en una membrana comercial marca CMX. Como se observa en la Figura 2.15, la curva tiene la forma característica de una MII. En consecuencia, el OPPy

puede comportarse como una MIC; no obstante, no se pudo establecer un método de síntesis de OPPy reproducible.

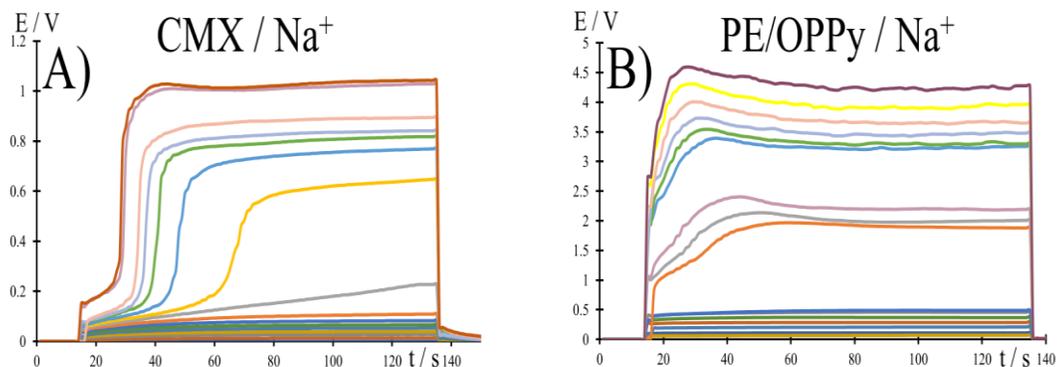


Figura 2.15 Curvas cronopotenciométricas para el ion Na⁺ en una membrana A) CMX y B) PE/OPPy a una concentración de 0.05 mol L⁻¹[24].

Por otro lado, las curvas presentaron vibraciones características de procesos de electroconvección, los cuales no fueron estudiados. Asimismo, solo se consideró un ion monovalente en el sistema, y no se analizó uno multivalente.

Referencias

- [1] A. G. MacDiarmid (2001), "*Synthetic metals*": *A novel role for organic polymers (Nobel lecture)*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2581-2590.
- [2] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, D. K. Aswal (2018), *Conductive polymers for thermoelectric power generation*, *Prog. Mater. Sci.* 92, 270-310.
- [3] H. Bai, G. Shi (2007), *Gas sensors based on conducting polymers*, *Sens. (Basel Switzerland)* 7 (3), 267-307.
- [4] M. Woods, J. Batchelor (2013), *Low-profile slot antenna integrated with a thin polymer non-metallic battery*, *Antennas and Propagation Conference (LAPC)*, Loughborough, 441-445.
- [5] W. Jing, Q. Ao, L. Wang, Z. Huang, Q. Cai, G. Chen, X. Yang, W. Zhong (2018), *Constructing conductive conduit with fibrous infilling for peripheral nerve regeneration*, *Chem. Eng. J.* 345, 566-577.
- [6] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo (2013), *Orbital interactions in chemistry*, 2da Edition, WILEY Ed.
- [7] N. A. Vante Ed. (2003), *Electroquímica y electrocatálisis Vol. Ia*, 1ra Edición, ALONSO-VANTE, p.246.
- [8] L. G. Wade, (2012), *Química orgánica vol. 2*, 7ª Edición, PEARSON, p.1222.
- [9] A. De la Peña Ruigómez, *Polímeros orgánicos conjugados: desde sistemas lineales a redes orgánicas covalentes*, Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
- [10] U. Gubler, S. Concilio, Ch. Bosshard, I. Biaggio, P. Günter, R. E. Martin, M. J. Edelmann, J. A. Wytko, F. Diederich (2002), *Third-order nonlinear optical properties of in-backbone substituted conjugated polymers*, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 2322-2324.
- [11] J. Padilla Martínez, R. García Valverde, A. J. Fernández Romero, A. Urbina Yeregui (2012), *Polímeros conductores, su papel en un desarrollo energético sostenible*, 1ª Edición, REVERTÉ Ed., p.15.

- [12] M. C. Bermudez Rojas (2016), *Síntesis y caracterización de polipirrol dopado con piliestireno sulfonato de sodio*, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Facultad de Ciencias y Educación, Bogotá, Colombia.
- [13] T. Sata, Y. Ishii, K. Kawamura, K. Matsusaki (1999), *Composite membranes prepared from cation exchange membranes and polyaniline and their transport properties in electro dialysis*, J. Electrochem. Soc. 146, 585-591.
- [14] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, G. S. Trivedi, R. Rangarajan (2003), *Preparation and electrochemical characterization of cation and anion exchange/polyaniline composite membranes*, J. Colloid Interf. Sci. 277, 162-171.
- [15] S. Tan, V. Viau, D. Cugnod, D. Bélanger (2002), *Chemical modification of sulfonated membrane with a cationic polyaniline layer to improve its permselectivity*, Electrochem. Solid-State Lett. 5, E55-E58.
- [16] E. Büttner, R. Holze (2001), *Hydroquinone oxidation electrocatalysis at polyaniline films*, J. Electroanal. Chem. 508, 150-155
- [17] K. V. Protasov, S. A. Shkirskaya, N. P. Berezina, V. I. Zabolotskii (2010), *Composite sulfonated cation- exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electro dialysis*, Russ. J. Electrochem. 46, 1209-1218.
- [18] F. Palmisano, C. Maltesta, D. Centonze, P. G. Zambonin (1995) *Correlation between permselectivity and chemical structure of overoxidized polypyrrole membranes used in electroproduced enzyme biosensors*, Anal. Chem., 67, 2207-2211.
- [19] S. Mobdal, M. V. Sangaranarayanan (2016), *Permselectivity and thickness-dependent ion transport properties of overoxidized polyaniline: a mechanistic investigation*. Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 30705-30720.
- [20] C. Hsueh, A. Brajter-Toth (1994), *Electrochemical Preparation and Analytical Applications of Ultrathin Overoxidized Polypyrrole Films*, Anal. Chem., 66, 2458-2464.

- [21] A. Witkowski, M. S. Freud, A. Brajter-Toth (1991), *Effect of Electrode Substrate on the Morphology and Selectivity of Overoxidized Polypyrrole Films*, Anal. Chem., 63, 622-626.
- [22] C. Hsueh, A. Brajter-Toth (1994), *Electrochemical preparation and analytical applications of ultrathin overoxidized polypyrrole films*, Anal. Chem. 66, 2458-2464.
- [23] L. Sasso, A. Heiskanen, F. Diazzi, M. Dimaki, J. Castillo-León, M. Vergani, E. Landini, R. Raiteri, G. Ferrari, M. Carminati, M. Sampietro, W. E. Svendsen, J. Emnéus (2013), *Doped overoxidized polypyrrole microelectrodes as sensor for the detection of dopamine released from cell populations*, Analyst, 138, 3651-3659.
- [24] O. I. Vega López, *Empleo de polipirrol sobreoxidado en la síntesis y caracterización electroquímica de una membrana de intercambio catiónico y en la determinación electroanalítica de capsaicina*, Tesis para obtener el grado de Licenciado en Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Capítulo 3

Metodología experimental



En este capítulo se presenta el proceso seguido en la elaboración de una membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol sobreoxidado (OPPy) sobre papel encerado. Del mismo modo, se describirán los estudios para caracterizarla.

3.1 Reactivos y soluciones

Todos los reactivos (Tabla 3.1) que se utilizaron fueron de grado analítico y no recibieron tratamiento adicional, a excepción del pirrol que fue destilado al vacío. Las soluciones se prepararon con agua desionizada (18.8 MΩcm).

Reactivo	Marca
Pirrol (98%)	Sigma-Aldrich®
NaClO ₄ (98%)	Sigma-Aldrich®
Aceite mineral (Nujol)	Sigma-Aldrich®
Polvo de grafito	Sigma-Aldrich®
NaCl (99.6%)	Fermont®
CaCl ₂ ·2H ₂ O (99.7%)	J. T. Baker®
Na ₂ SO ₄ (99.8%)	Fermont®
Alcohol etílico (99.9%)	Fermont®
Agua desionizada (18.8MΩcm)	Fermont®
Nitrógeno (Alta pureza)	INFRA®

Tabla 3.1 Lista de reactivos empleados y sus marcas

3.2 Metodología en la obtención de una membrana de intercambio catiónico (MIC) basada en un polímero conductor sobreoxidado

La elaboración de la MIC se lleva a cabo en dos etapas:

- 1) Electrosíntesis del polipirrol (PPy), sobre papel encerado comercial (PE).
- 2) Electrodegradación potencioestática (potencial constante) del depósito de PPy, para la obtención del polipirrol sobreoxidado (OPPy).

La solución de trabajo empleada para la obtención del PPy, fue una solución de pirrol, Py, 0.1 mol L⁻¹ en NaClO₄ 1 mol L⁻¹.

3.2.1 Electroodos

Los depósitos de PPy, se sintetizaron electroquímicamente empleando una celda de 3 electodos, los cuales fueron:

- 1) Electrodo de trabajo: es un electrodo de pasta de carbono, EPC, sobre el cual se adhirió el papel soporte para depositar electroquímicamente la película de PPy. Este electrodo se preparó realizando una mezcla de 55% de grafito en polvo (carbón) y 45% de aceite mineral (nujol) que actúo como aglomerante. La

pasta resultante se introdujo en una jeringa de diámetro de 1.9 cm, un alambre de Cu se mete en la pasta para hacer el contacto eléctrico.

- 2) Electrodo de referencia: Electrodo BAS® de Ag/AgCl/NaCl (3 mol L⁻¹).
- 3) Electrodo auxiliar: el cual fue una espiral de platino.

3.3 Elaboración de una membrana de intercambio iónico, MII

La metodología para la obtención de una MII fue muy similar a la utilizada para modificar una membrana comercial [1], la cual consiste en adherir una membrana, en este caso el PE, sobre la superficie del EPC para llevar a cabo la polimerización sobre este.

3.3.1 Electrosíntesis de PPy sobre PE

Antes de llevar a cabo la síntesis del PPy sobre el PE, este fue recortado circularmente añadiendo una pestaña, Figura 3.1, con el fin de identificar el lado donde se depositaría el PPy.

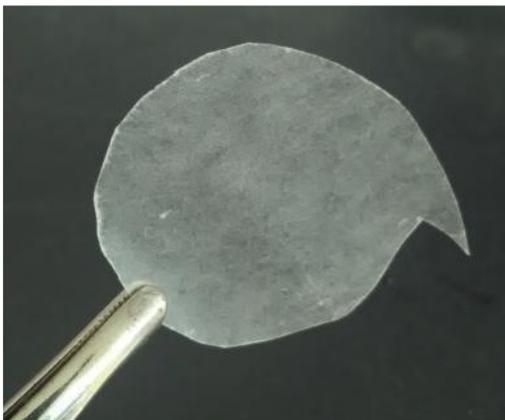


Figura 3.1 Fotografía del recorte de papel soporte, PE.

Antes de la electrosíntesis de las películas de PPy, los recortes de papel soporte fueron acondicionados en una solución de electrolito soporte, NaClO₄ 1 mol L⁻¹, durante 5 min. Posteriormente los recortes fueron transferidos a agua desionizada para eliminar residuos del electrolito y finalmente, el papel soporte se secó y se adhirió al EPC. Donde se aplicó un potencial constante de 800 mV durante 60 min para lograr la síntesis del PPy sobre el soporte en una solución de pirrol, Py, 0.1 mol L⁻¹ en NaClO₄ 1 mol L⁻¹.

3.4 Equipo y montaje experimental

En la Figura 3.2A se muestra el esquema del montaje experimental utilizado para síntesis del PPy y su posterior sobreoxidación. Este sistema está compuesto por una celda electroquímica, Figura 3.2B, en la que el papel soporte, PE, se adhiere al electrodo de trabajo, EPC. El potencial se impuso empleando un potenciostato-galvanostato BAS®-Epsilon-EC controlado por el software BAS®-Epsilon-EC versión 1.31.65.NT. Es importante cuidar que el soporte no se sumerja en la solución, sino que solo toque únicamente la superficie del líquido.

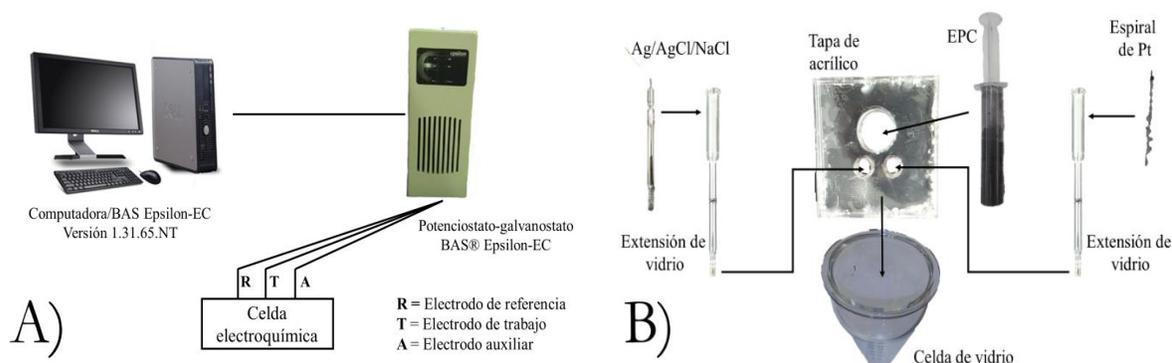


Figura 3.2 A) Montaje experimental para la formación de PPy y B) Diagrama esquemático de la celda electroquímica.

3.5 Electrosíntesis de OPPy

La segunda etapa consistió en la electrodegradación del PPy. Para esto se utilizó el mismo montaje descrito en la sección anterior.

La solución de trabajo fue NaClO_4 1 mol L^{-1} y se impuso un potencial constante de 1200 mV en intervalos de 30 min, tras los cuales se trasladaba el acoplo EPC/PE/PPy a una solución soporte libre de monómero y se obtenía la respuesta voltamperométrica.

La imposición de potencial se detuvo hasta que el voltamperograma del PPy fuera muy similar a la del EPC con el soporte adherido. Esto debido a que, una vez sobreoxidado el PPy, este pierde sus propiedades conductoras electrónicas, por lo que la respuesta obtenida es la del electrolito soporte sobre el EPC.

3.6 Caracterización electroquímica de la membrana

Para caracterizar una membrana de intercambio, se realizan diversos estudios electroquímicos con el fin de conocer algunas de sus propiedades como: a) número de transporte, b) valor de corriente límite, c) carácter hidrofóbico/hidrofílico, d) homogeneidad, e) resistencia de la membrana y f) permeabilidad. La primera se obtiene a partir de la técnica de cronopotenciometría, la segunda y tercera a partir de las curvas de polarización, y las últimas de estudios con el método de las cuatro puntas o de la superficie con microscopía electrónica de barrido o determinación de ángulo de contacto.

3.6.1 Determinación del número de transporte por celdas de concentración

La determinación del t se realizó por la técnica de celdas de concentración, usando una celda de dos compartimentos, Figura 3.4A. La membrana se puso en contacto con dos soluciones de la misma especie, pero diferente concentración. El potencial desarrollado se midió con dos electrodos de Ag/AgCl/NaCl, colocados a cada lado de la membrana en estudio, los cuales se conectaron a un multímetro acoplado a una computadora, Figura 3.4B. La membrana se dejó en contacto con las soluciones durante 30 min y en agitación, la temperatura de las soluciones se midió con un termómetro de mercurio.

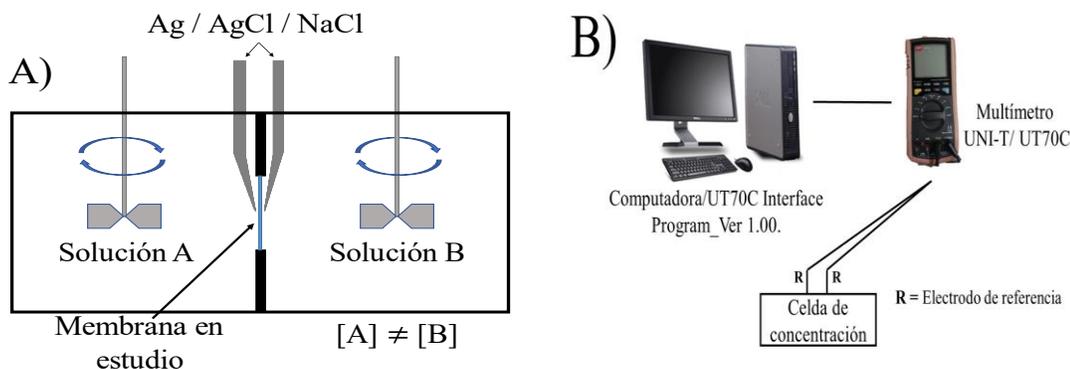


Figura 3.4 A) Celda utilizada en la determinación de la permeabilidad y B) ejemplo de colocación de membrana en la celda

3.6.2 Estudio cronopotenciométrico

La obtención de las curvas cronopotenciométricas fue realizada con el método de las celdas de concentración y esta técnica ya ha sido aplicada en trabajos anteriores en el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP. La celda está formada por cuatro compartimientos separados por tres membranas, como se observa en la Figura 3.5, y por dos electrodos de Pt.

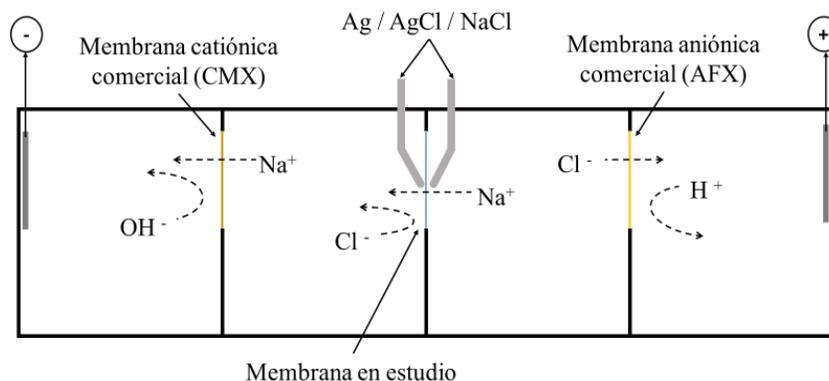


Figura 3.5 Representación esquemática de la celda electroquímica utilizada para la obtención de las curvas cronopotenciométricas.

Se aplicaron pulsos de corriente a la celda de concentración con una fuente de poder “*Made in home*” durante periodos de 2 min. El potencial de membrana (E_m) se midió con dos electrodos Ag/AgCl/NaCl colocados a ambas caras de la membrana. Estos fueron conectados a un multímetro UNI-T/UT70C que a su vez usando una computadora con el software UT70C Interface Program_Ver 1.00, se obtuvieron los datos para graficar las curvas cronopotenciométricas, Figura 3.6.

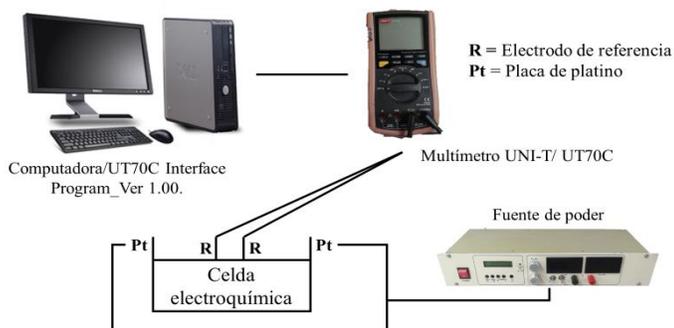


Figura 3.6 Representación esquemática del montaje experimental para la obtención de las curvas cronopotenciométricas.

3.6.3 Medición de la resistencia eléctrica de la membrana

La medición de la resistencia eléctrica, por el método de las cuatro puntas o método de Kelvin, se realizó porque, como se mencionó, el OPPy derivado del PPy es un polímero que, a diferencia de su precursor, no es conductor, por lo que se espera que la resistencia eléctrica del OPPy sea mayor que la del PPy.

Este método [2] consiste en aplicar una corriente eléctrica a través de una muestra con ayuda de 4 puntas que cumplan el papel de electrodos, Figura 3.7A. En este montaje las dos puntas de los extremos son conectadas a una fuente de poder para aplicar una corriente constante, mientras que las dos puntas centrales son conectadas a un multímetro que permite medir la diferencia de potencial desarrollada, Figura 3.7B.

Estas cuatro puntas son colocadas sobre la muestra en línea recta, entre las cuales debe existir la misma distancia entre ellas (0.2 cm).

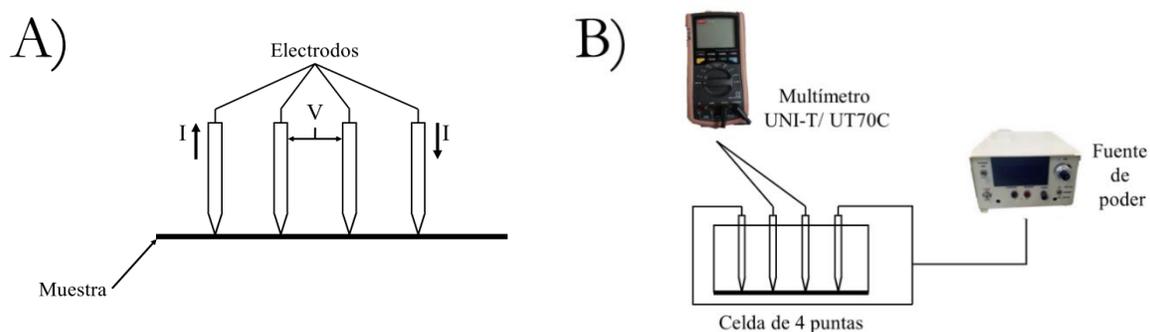


Figura 3.7 A) Representación esquemática de la celda que contiene la muestra con las 4 puntas y B) Montaje experimental para método Kelvin.

3.7 Permeabilidad

La determinación de la permeabilidad de las membranas sintetizadas se hizo de acuerdo con lo reportado [3]. El dispositivo se muestra en la Figura 3.8.

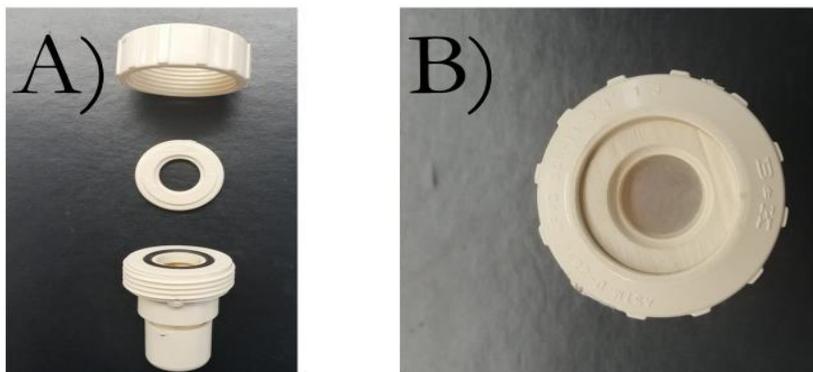


Figura 3.8 A) Celda utilizada en la determinación de la permeabilidad y B) ejemplo de colocación de membrana en la celda.

La membrana fue colocada como se observa en la Figura 3.8B, dentro del dispositivo al cual se agregó 5 mL de agua desionizada. El dispositivo fue cerrado y colocado en estufa a 60°C, previamente registrado su peso inicial. El registro del peso se llevó a los 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 270, 300, 330 y 360 minutos. La permeabilidad fue determinada mediante la ecuación [3]:

$$J_w = \frac{Q}{A\Delta t}$$

donde J_w es el flujo permeado (L/m²h), Q es el volumen permeado (L), A , es el área (m²) y Δt es el tiempo (h).

Referencias

- [1] A. Montes Rojas, Y. Olivares, L. M. Torres Rodríguez (2003), *An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline*, J. Membr. Sci. 300, 2-5.
- [2] L. B. Valdes (1954), *Resistivity measurements on germanium for transistors*, Proceedings of I. R. E. 420-427.
- [3] M. Amirilargani, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi (2010), *Synthesis and characterization of polyethersulfone membranes*, J. Polym. Res. 17, 363-377.

Capítulo 4

Discusión de resultados



En este capítulo se aborda el estudio del transporte de Na^+ y Ca^{2+} a través de una membrana de intercambio (MII) basada en polipirrol sobreoxidado (OPPy). Con el fin de comparar las propiedades con una membrana comercial, en todas las pruebas se analizaron de manera paralela las propiedades de la membrana comercial CMX. Adicionalmente, se analizó el transporte de iones usando como MII papel encerado (PE) y PE cubierto de polipirrol (PE/PPy), esto con el propósito de demostrar que las propiedades corresponden a la MII OPpy y no a su precursor PPy o al soporte, PE.

En la primera parte del trabajo, se aborda la optimización de la deposición de OPpy, variando el material del soporte, la composición de la solución y del electrodo. En la segunda parte se presentan los resultados de la caracterización de algunas de sus propiedades físicas como permeabilidad y conductividad. En la tercera se muestran los resultados del análisis de las propiedades de transporte de los iones estudiados en la MII elaborada con OPpy, para esto se evaluó su selectividad usando las celdas de concentración. Asimismo, se realizó un estudio cronopotenciométrico para determinar cómo inciden las propiedades del material y la naturaleza del ion en el transporte del ion a través de la MII de OPpy.

4. Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio catiónico basada en polipirrol sobreoxidado

4.1 Elección de las condiciones de síntesis

La primera etapa de este trabajo fue la elaboración de la membrana de intercambio catiónico a base de polipirrol sobreoxidado. La metodología seguida se basó en el procedimiento desarrollado en trabajos anteriores [1]. En dicho método, el polipirrol (PPy) se depositó electroquímicamente sobre un material en forma de lámina que funciona como soporte y posteriormente se aplicó un potencial suficientemente alto para sobreoxidarlo. Para realizar el tratamiento electroquímico se utilizó una celda de tres electrodos, el depósito de PPy se hizo en un electrodo de pasta de carbón (EPC) al cual se adhirió el soporte [2]. Si bien con este procedimiento se obtuvieron depósitos gruesos de polipirrol sobreoxidado (OPPy), se observó que en la mayoría de los casos el OPpy no cubría íntegramente el soporte, ya que se detectaron zonas circulares pequeñas no cubiertas.

De esta forma, se cambiaron diferentes parámetros experimentales a fin de encontrar las condiciones para obtener un depósito homogéneo de OPpy. En cuanto al soporte, se trabajó con papel celofán, tela, papel encerado (PE) y el papel protector que se intercala entre los filtros milipore (Whatman) los depósitos de OPpy obtenidos se muestran en la Tabla 4.1, donde logró obtener depósitos uniformes tanto para el PE como para el papel protector, sin embargo, se decidió continuar el estudio con el PE ya que es de más fácil acceso. En el caso del papel celofán y la tela se observó que el OPpy se depositaba solamente sobre el electrodo de pasta de carbón, sin adherirse al soporte. Esto puede deberse a que son materiales muy porosos y por ello se descartó su uso.

En la Tabla 4.1 y en su continuación se muestran las condiciones experimentales empleadas y los resultados obtenidos. Como se observa; además del soporte, se cambió el método electroquímico de síntesis, la composición de la solución y la composición del EPC. En la mayoría de los casos se obtuvieron depósitos de OPpy sin distribución homogénea sobre la superficie del soporte. Solamente se obtuvieron depósitos homogéneos cuando se empleó un EPC usando un porcentaje más grande

de nujol. Este resultado muestra que la adherencia entre el soporte y EPC es clave en la distribución homogénea del OPPy, ya que el PE es hidrofóbico, por lo que se adhiere mejor en un EPC con alto contenido en nujol. Por otra parte, se decidió usar el PE como soporte por ser un material más común, con respecto al usado para proteger el papel filtro.

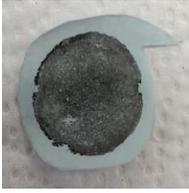
Soporte		Técnica electroquímica		Composición solución de síntesis		Composición pasta de carbón		Aspecto de la membrana
PE	PA	VC	P	ES	[Pirrol] mol L ⁻¹	% Carbón	%Nujol	Foto
x		x		[NaClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.1	60	40	
	x	x		[NaClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.1	60	40	
x			x	[LiClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.8	60	40	
	x		x	[LiClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.8	60	40	

Tabla 4.1A Aspecto de las membranas a base de polipirrol sobreoxidado de acuerdo con las condiciones de síntesis empleadas; PE: Papel encerado, PA: papel, VC: voltamperometría cíclica, se realizaron 50 barridos entre -500 y 780 mV a una velocidad de 50 mVs⁻¹, P: potenciales, se aplicó un potencial de 800 mV durante 60 min, ES: electrolito soporte, [Pirrol]=concentración del pirrol.

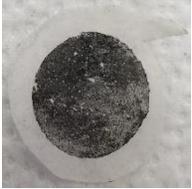
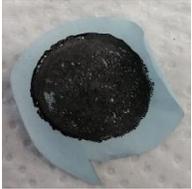
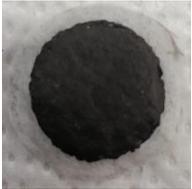
Soporte		Técnica electroquímica		Composición solución de síntesis		Composición pasta de carbón		Aspecto de la membrana
PE	PA	VC	P	ES	[Pirrol] mol L ⁻¹	% Carbón	%Nujol	Foto
x			x	[NaClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.1	60	40	
	x		x	[NaClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.1	60	40	
x			x	[NaClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.1	55	45	
	x		x	[NaClO ₄] = 1 mol L ⁻¹	0.1	55	45	

Tabla 4.1 (continuación) Aspecto de las membranas a base de polipirrol sobreoxidado de acuerdo con las condiciones de síntesis empleadas; PE: Papel encerado, PA: papel, VC: voltamperometría cíclica, se realizaron 50 barridos entre -500 y 780 mV a una velocidad de 50 mVs⁻¹, P: potencioestática, se aplicó un potencial de 800 mV durante 60 min, ES: electrolito soporte, [Pirrol]=concentración del pirrol.

4.2 Caracterización de la membrana a base de OPPy

4.2.1 Determinación de la resistividad del PPy y OPPy

Una vez definidas las condiciones experimentales para la síntesis de un depósito homogéneo de OPPy, se analizó la resistividad (ρ), también conocida como resistencia específica. Este valor refleja la capacidad que tiene un material para permitir el paso de corriente eléctrica. Para la determinación se empleó el método Kelvin [3], o método de las cuatro puntas, usando la ecuación:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{Vw}{I} [=] \Omega m \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde V es el voltaje medido en volts (V), I la corriente medida en amperes (A) y w el espesor de la muestra en metros (m). De esta forma, para determinar la resistividad se requiere conocer el espesor de la membrana. Los valores de espesor y resistividad se agrupan en la Tabla 4.2, los cuales muestran que el espesor de las películas de polipirrol es prácticamente el mismo antes y después de la sobreoxidación del depósito. En este punto es importante notar que el espesor de los materiales empleados como membrana de intercambio iónico fue mayor que el de la membrana comercial.

Membrana	w / m	$\rho / \Omega m$
PE	$4.02 \times 10^{-5} \pm 2.0 \times 10^{-4}$	---
PE/PPy	$8.2 \times 10^{-5} \pm 2.7 \times 10^{-4}$	7.36×10^{-3}
PE/OPPy	$8.3 \times 10^{-5} \pm 2.7 \times 10^{-4}$	6.95×10^{-1}
Membrana comercial CMX	$1.4 \times 10^{-5} \pm 2.0 \times 10^{-5}$	3.74×10^{-3}

Tabla 4.2. Espesor y resistividad de las membranas de intercambio iónico estudiadas.

En cuanto a los valores de resistividad se observó que las propiedades conductoras de cada polímero son diferentes. Por una parte, el valor de la resistividad del PE/PPy tiene un valor semejante a los reportados en la literatura [4] para el PPy y, por otra, la resistividad del PE/OPPy es mucho mayor. Esto es debido a que durante la

sobreoxidación, el PPy pierde su conjugación entre enlaces dobles y sencillos carbono-carbono, por lo que el flujo de electrones se complica [5].

Como se mencionó, el PPy es un conductor electrónico [6], mientras que el OPPy es conductor iónico [7], por lo que el primero debe poseer una ρ baja, mientras que el segundo, al ser derivado del primero y no permitir el paso de electrones, debe poseer una ρ mayor a la de su precursor. Los valores indican que la ρ del OPPy es de dos ordenes de magnitud mayor que la del PPy, es decir, el OPPy se opondrá en mayor medida al paso de los electrones.

4.2.2 Permeabilidad

La permeabilidad (J_w) indica la facilidad que tiene el vapor de agua para atravesar la membrana de intercambio iónico (MII). Así, esta medida puede indicar de manera indirecta como es la porosidad de MII. En la Figura 4.1 se agrupan los resultados para diferentes MII.

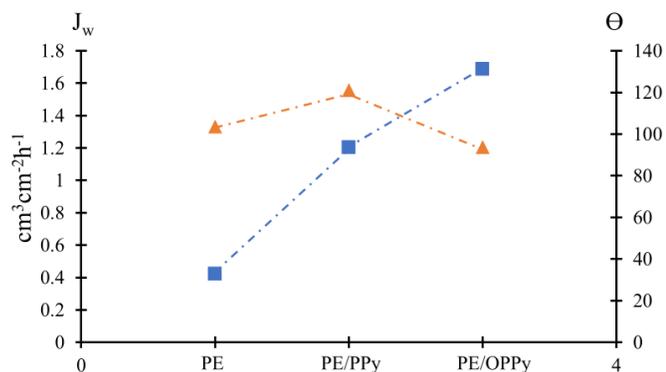


Figura 4.1 Valores de la permeabilidad (azul) y ángulo de contacto (anaranjado) de las membranas: PE, PE/PPy y PE/OPPy. Los ángulos de contacto fueron tomados de trabajos anteriores [1].

Los valores obtenidos indican que la membrana basada en OPPy posee un J_w mayor que el PE/PPy y el PE. A su vez, la membrana PE/PPy presenta mayor flujo que el PE, lo cual se puede deber a la hidrofobicidad de los materiales. Si se consideran los valores de ángulo de contacto reportados en trabajos anteriores [1], se observa que los materiales con mayor ángulo de contacto (Θ), los de menor hidrofobicidad, presentan menor permeabilidad al agua debido a que la repelen, como el

PE y el PE/PPy. Sin embargo, se observa que el PE/PPy es más permeable al agua a pesar de ser más hidrófobo, esto se explica por el hecho de que el PPy crece en los poros del mismo, incrementando el tamaño del poro del PE, lo que permite que el agua lo atraviese con mayor facilidad.

Se observó que la mayor permeabilidad fue para el PE/OPPy, esto se debe a que es el material más hidrofílico, como lo indica el valor del ángulo de contacto, aunado al incremento del tamaño del poro por la deposición del polímero en los orificios del PE. A partir de la caracterización de la membrana PE/OPPy se deduce que es un material hidrofílico poroso y que tiene un mayor espesor que la membrana comercial CMX.

4.3 Estudio de las propiedades de transporte

4.3.1 Determinación de t_i por el método de celdas de concentración

Para calcular la selectividad de la membrana PE/OPPy se determinaron los números de transporte, t_i , para Na^+ y Ca^{2+} por el método de celdas de concentración [8]. Como se mencionó en el **Capítulo 1**, este método es sencillo de implementar y genera un t_i confiable; el cual consiste en medir la diferencia de potencial entre dos soluciones de actividades diferentes y separadas por la MII estudiada. Además de la membrana PE/OPPy, se evaluó el t_i de la membrana comercial CMX, el PE y el PE/PPy. Los valores encontrados se reportan en la Tabla 4.3.

Membrana		CMX	PE	PE/PPy	PE/OPPy
Número de transporte en la membrana	$t_{\text{Na}^+}^m$	0.9	0.63	0.55	0.88
	$t_{\text{Ca}^{2+}}^m$	0.78	0.75	---	0.91
Permeselectividad	Ps_{Na^+}	0.84	0.39	0.26	0.80
	$Ps_{\text{Ca}^{2+}}$	0.61	0.55	---	0.84
Densidad de cargas fijas (mol L ⁻¹)	X_{Na^+}	1.7×10^{-1}	4.7×10^{-2}	2.9×10^{-2}	1.5×10^{-1}
	$X_{\text{Ca}^{2+}}$	8.5×10^{-2}	7.2×10^{-2}	---	1.7×10^{-1}
Número de transporte solución	$t_{\text{Na}^+}^s$	0.39			
	$t_{\text{Ca}^{2+}}^s$	0.28			

Tabla 4.3 Parámetros obtenidos para los iones Na^+ y Ca^{2+} en las membranas CMX, PE, PE/PPy y PE/OPPy utilizando celdas de concentración. La concentración en los compartimentos fue de 0.01 y 0.1 mol L⁻¹.

Los números de transporte para la membrana comercial CMX son similares a los reportados en otros trabajos [9, 10] que emplearon concentraciones similares y métodos diferentes. Esto confirma que los valores obtenidos a través de celdas de concentración produce resultados similares a los determinados empleando otros métodos. Adicionalmente, se observó que para el Na^+ el valor de t_i es muy cercano a uno, lo que muestra una alta selectividad de la membrana CMX hacia este catión. En contraste, el valor de t_i para Ca^{2+} es menor. Esta disminución en selectividad hacia iones divalentes se atribuye a que los iones multivalentes tienen una fuerte atracción electrostática con las cargas fijas de signo opuesto que están fijas a la MII, por lo que los iones multivalentes se fijan a las cargas opuestas fijas de la membrana de intercambio, disminuyendo así su selectividad [11].

En el caso del papel encerado, los números de transporte obtenidos fueron 0.63 y 0.75, para Na^+ y Ca^{2+} , respectivamente. Este resultado indica que el PE tiene una cierta selectividad hacia los cationes. El papel encerado está formado por cera y papel, el principal componente del papel es la celulosa y esta tiene un pKa de 9. Dado que el experimento se realizó a pH neutro, los grupos ionizables no pueden provenir de la celulosa. Por otro lado, la parafina se considera un éster formado por una larga cadena de alcoholes y una larga cadena de ácidos carboxílicos [12], los cuales en presencia de agua se ionizan dando lugar a cargas negativas fijas, siendo estos grupos los que confieren selectividad al papel encerado.

En este caso se nota que, a diferencia de la membrana comercial, el número de transporte es mayor para el ion divalente que para el monovalente. Esto puede deberse a que los grupos ionizables del PE son electrolitos más débiles, en tanto que los presentes en la membrana comercial son electrolitos fuertes, por lo que la atracción electrostática entre los iones multivalentes y las cargas fijas de la membrana comercial es mayor, que en el caso del PE.

Los números de transporte determinados para el PE cubierto con polipirrol (PE/PPy) fueron 0.55 y 1.45 para Na^+ y Ca^{2+} respectivamente. El valor del Na^+ indica que no hay selectividad entre el anión y el catión, mientras que el valor para el Ca^{2+} no

tiene un significado físico. Esto puede deberse a que el grupo amina del PPy es ligeramente ácido, y por lo tanto tiende a disociarse, lo que permite que el PPy se comporte como una membrana de intercambio aniónica [13], en tanto que el papel encerado tendría cargas fijas negativas aportados por la parafina, permitiendo así el paso de especies aniones y cationes.

Finalmente, para la membrana de PE/OPPy el número de transporte del sodio fue similar al de la membrana comercial, mientras que el t_i para el Ca^{2+} fue mayor que para la membrana comercial. Esto muestra que la membrana de PE/OPPy tiene una alta selectividad para ambos cationes, por lo que se puede comportar como una membrana permiselectiva. Adicionalmente, las cargas fijas del OPpy son electrolitos débiles que no ejercen una atracción electrostática muy grande hacia los cationes multivalentes, por lo que estos no neutralizan de manera permanente las cargas negativas y en este caso no se neutralizan cargas fijas, lo que explica una mejor selectividad al Ca^{2+} en comparación a la membrana comercial CMX.

Con base en el número de transporte obtenido para cada ion en las membranas, se determinó la permeselectividad de las membranas (P_s) cuyos valores se reportan en la Tabla 4.3. La permeselectividad se considera una medida de la facilidad con la que una especie atraviesa la membrana. La membrana es más permeselectiva cuanto más se acerque el valor a uno [14]; Para esto se empleó la ecuación 1.13:

$$P_s = \frac{t_i^m - t_i^s}{1 - t_i^s}$$

En esta fórmula, t_i^m corresponde al número de transporte del ion en la membrana y t_i^s al número de transporte del ión en solución. A partir de los resultados, se puede concluir que la membrana a base de OPpy tiene una buena permeselectividad hacia Na^+ y Ca^{2+} , pues presentaron valores de 0.8 y 0.84 respectivamente, en contraste con los obtenidos para la membrana CMX cuyos valores fueron 0.84 y 0.64, lo cual indica que ambas especies son más permeselectivas en la membrana basada en OPpy en comparación con la membrana comercial. Al comparar estos valores con los obtenidos para el PE, que fueron de 0.39 y 0.55 para Na^+ y Ca^{2+}

respectivamente, se concluye que la permselectividad de la membrana PE/OPPy no tiene como origen las cargas fijas del PE sino que la selectividad proviene de las cargas del OPpy. Finalmente, se determinó la densidad de carga fijas (X_i), que representa la cantidad de cargas por volumen de agua en la membrana. Para esto se utilizó la ecuación 1.14[15]:

$$X_i = \frac{2CP_s}{\sqrt{1 - P_s^2}}$$

En la cual C es la concentración de la sal en solución. Los resultados (Tabla 4.3), demuestran que el valor del PE/OPPy es mayor incluso que el de la membrana comercial, indicando que este material tiene mayor densidad de cargas fijas. Estos resultados corroboran la hipótesis de que el PE/OPPy puede actuar como una membrana de intercambio catiónico.

4.3.2 Estudio cronopotenciométrico

4.3.2.1 Curvas cronopotenciométricas

A partir de los datos de las celdas de concentración se determinó la selectividad de las MII, pero para averiguar la forma en cómo ocurre el transporte de iones en las membranas fue necesario realizar el estudio cronopotenciométrico. Para esto se analizaron los iones Na^+ y Ca^{2+} . El estudio se realizó con la membrana comercial CMX, el PE, el PE/PPy, y el PE/OPPy. En la Figura 4.4 se muestran las familias de curvas (CP) obtenidas para las membranas empleando ambos iones. En el caso del Na^+ , las curvas CP obtenidas con PE, PE/PPy y PE/OPPy presentan similitudes con las de la membrana comercial CMX, lo que demuestra que estos materiales se comportan también como una MII. En el caso del Ca^{2+} , las curvas obtenidas empleando PE/PPy no muestran los signos característicos de un CP de una MII, lo que indica que este material no tiene selectividad hacia el Ca^{2+} , siendo esto congruente con los resultados obtenidos en los experimentos de celdas de concentración, donde se mostró que el PE/PPy no es selectivo para Ca^{2+} .

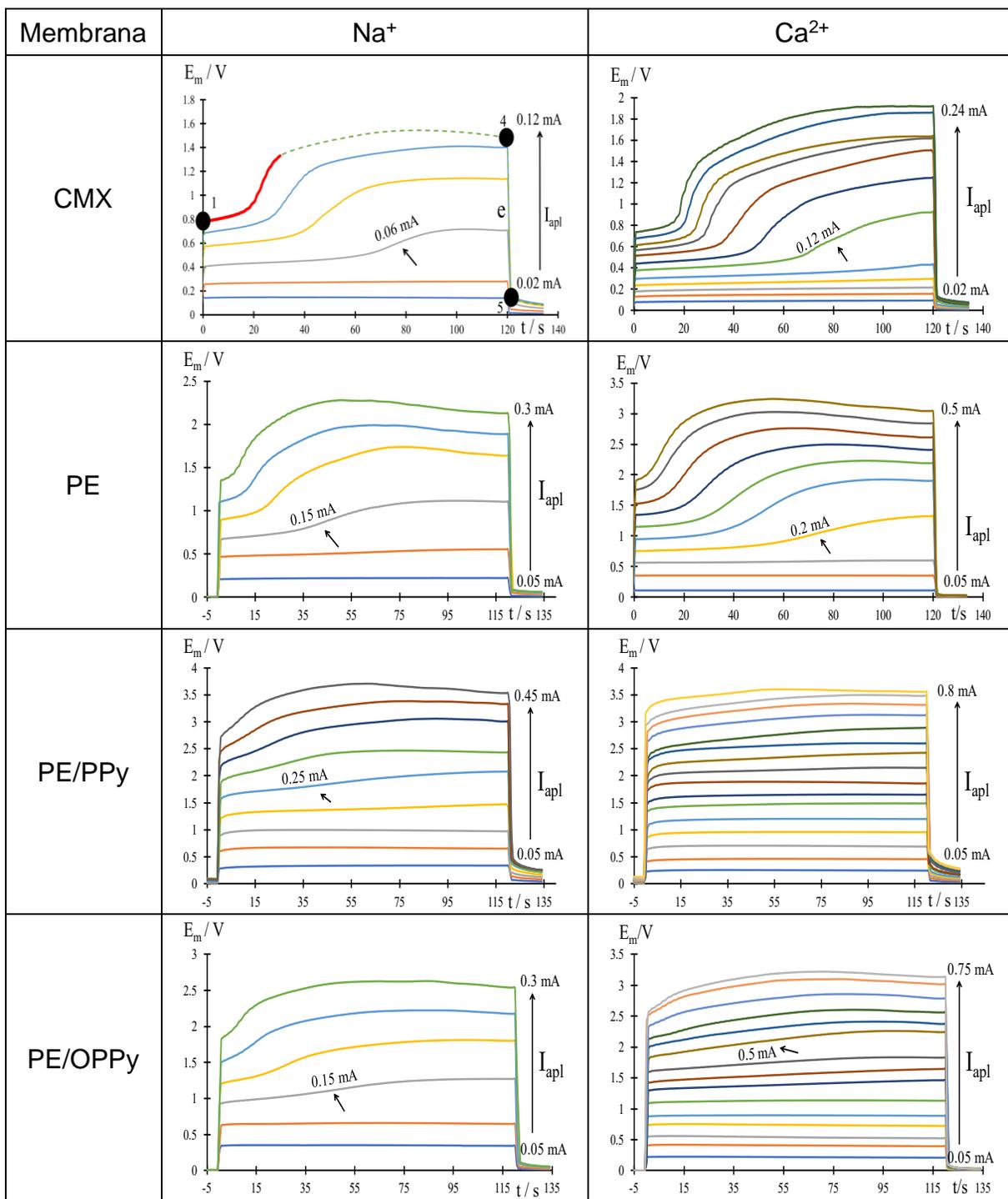


Figura 4.4 Familia de curvas cronopotenciométricas para el ion Na⁺ y Ca²⁺ en las diferentes membranas a una concentración de 0.001 mol L⁻¹ de NaCl y CaCl₂.

Si bien, la mayoría de los CP presentan el aspecto esperado para una MII [16], se puede notar que las curvas CP presentan diferencias entre sí. Con el fin de establecer la razón de estas diferencias se obtuvieron distintos parámetros a partir de ellas.

4.3.2.2 Análisis de la forma y parámetros de las curvas cronopotenciométricas

a) Corriente límite

El valor de la corriente límite (I_{lim}) es la corriente a partir de la cual se agota la concentración del contraion de un lado de la interfase MII/solución. Cuando se aplica una corriente igual o mayor a la I_{lim} ocurre una alteración en el potencial de membrana (E_m) que cambia de un valor menor a uno mayor, debido a que el agotamiento del contraión en la interfase membrana/solución induce un incremento en la resistencia de la solución y en consecuencia del E_m . De esta forma, los CP muestran una inflexión cuando la corriente aplicada es mayor o igual a la I_{lim} . En contraste cuando la corriente aplicada es menor a la I_{lim} , las curvas CP se caracterizan por tener un potencial constante. Considerando esto, se compararon los valores a partir de los cuales los CP mostraron la inflexión, puesto que los valores de I_{lim} deben oscilar alrededor de estos valores. Los datos obtenidos se muestran en la Figura 4.4, donde se nota que los valores cambian con el ion y la MII usada. Estas diferencias pueden explicarse a partir de la ecuación que describe la I_{lim} [17]:

$$I_{lim} = \frac{zDFC_i^0 A}{\delta(t^m - t^s)}$$

En esta ecuación la I_{lim} depende de la carga del ion (z), el coeficiente de difusión (D), la concentración de la especie (C_i^0), el número de transporte del ion en solución (t^s), el número de transporte del ion en la membrana (t^m) y el espesor de la capa de difusión (δ).

Los datos mostrados en la Figura 4.4 muestran que en todos los casos, la I_{lim} es mayor para el Ca^{2+} que para el Na^+ , ya que como se muestra la ecuación anterior, la I_{lim} es proporcional a la carga.

Por otra parte, se compararon los valores de I_{lim} obtenidos para todos los materiales usados. En el caso del PE, las I_{lim} fueron mayores que para las medidas para la membrana CMX. Esto puede explicarse por la mayor selectividad de la CMX, ya que si el área real (A) es similar para ambos materiales y presentan superficies lisas y delgadas, la diferencia estaría dada por el número de transporte del ion en la CMX (t^m), el cual es menor para el papel encerado (Tabla 4.3), por lo que la diferencia $t^m - t^s$ será menor para el PE, dando como resultado que el valor de la I_{lim} para Na^+ y para Ca^{2+} sea mayor usando el PE.

Comparando ahora los valores de la I_{lim} de la CMX con los del PE/OPPy, se observó que con este material los valores de I_{lim} son mayores que para la CMX, tanto en el caso del Na^+ , como en el Ca^{2+} . Este comportamiento se puede asociar a que el PE/OPPy tiene un área real mayor a la MII CMX, debido a su mayor rugosidad y grosor. Además, estas características del PE/OPPy inducen un incremento en el transporte de iones debido a electroconvección, por lo que se espera que el PE/OPPy tenga un espesor de la capa de difusión más pequeño en comparación con la CMX. De esta forma, el PE/OPPy tendría una mayor A y un menor δ que la CMX, en consecuencia su I_{lim} será mayor, a pesar de que su selectividad es parecida, es decir, valores muy similares de t^m .

Finalmente, los CP obtenidos en el caso de Na^+ para el PE/PPy presentaron inflexión a corrientes superiores al resto de las MII estudiadas. Esto se debe a que por su estructura rugosa y porosa tendría un área real importante y un valor pequeño de δ . Adicionalmente, su selectividad no es muy buena, como lo muestra su t_m , el cual fue menor al resto de los materiales. Considerando estos puntos en la ecuación de corriente límite, se puede establecer que la I_{lim} empleando Na^+ será mayor que para el resto de los materiales, tal como se obtuvo experimentalmente. En el caso del Ca^{2+} , los CP no presentaron la inflexión, lo que indica que no hay agotamiento de la especie de un lado de la MII y en consecuencia este material no es selectivo, siendo este resultado congruente con lo encontrado en los experimentos de las celdas de concentración.

b) Zona inicial de las curvas cronopotenciométricas

Otra diferencia entre las membranas se presenta en la parte inicial de las curvas cronopotenciométricas. Esta parte de la curva está remarcada en rojo para la membrana CMX de la Figura 4.4; se observa que para esta membrana, la primera parte de esta zona es cuasi horizontal, y la segunda cuasi vertical. En contraste, para el resto de las membranas el potencial se incrementa gradualmente y no se observan cambios pronunciados de pendiente en esta parte del gráfico. Estas diferencias han sido atribuidas a las diferencias en la homogeneidad de las superficies [18]. En el caso de la CMX, el comportamiento se debe a que al aplicar la corriente, los iones empiezan a migrar a través de la membrana, pero en un momento determinado estas especies se agotan de un lado de la interfase, produciéndose un incremento abrupto del potencial (Figura 4.5). En el caso del resto de las MII, este agotamiento no se produce súbitamente, ya sea por la falta de selectividad de la MII, como puede ser el caso del PE o PE/PPy, o bien porque las MII con alta heterogeneidad superficial o en la distribución de cargas, favorecen la electroconvección, lo que permite que la especie llegue de manera continua a la MII sin agotarse (Figura 4.5), como podría ser el caso de la PE/OPPy que presentó mayor grosor y rugosidad que el resto de los materiales. Este comportamiento indica que la membrana PE/OPPy favorece la electroconvección.

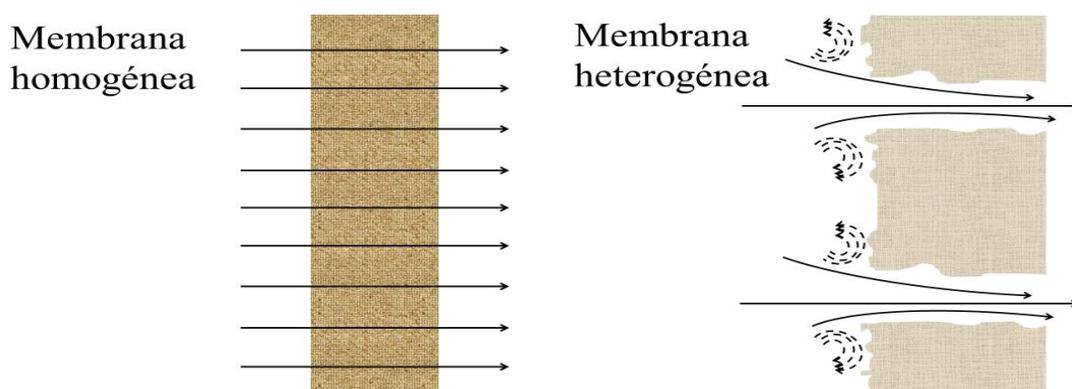


Figura 4.5 Esquemización de la distribución de las líneas de corriente en MII homogénea y heterogénea.

c) Incremento de la resistencia de polarización

El incremento de la resistencia de polarización (ΔR_δ) es debido al aumento de la resistencia del medio, como un resultado de la polarización por concentración inducida por la disminución de la concentración del ion en uno de los lados de la MII por el movimiento de la especie hacia el otro lado de la MII. De esta forma, conforme el gradiente de concentración aumenta, mayor será el ΔR_δ . El valor se determina a partir de la ecuación [19]:

$$\Delta R_\delta \approx (\Delta\varphi^{4-5} - \Delta\varphi^1)/I \quad (Ec. 4.2)$$

El término $\Delta\varphi^{4-5}$ corresponde al segmento **e** de la Figura 4.4, el cual se determina de la diferencia entre los valores de potencial de los puntos 4 y 5; por ejemplo, señalados para la membrana CMX. Este valor corresponde a la caída de potencial óhmico que se produce al interrumpir el paso de corriente, ya que el punto 4 es el potencial cuando la corriente atraviesa el sistema y el punto 5 cuando se detiene. $\Delta\varphi^1$ está asociado al potencial generado al imponer la corriente eléctrica.

Los valores ΔR_δ para las diferentes MII fueron determinados y graficados en función de la corriente normalizada a I_{lim} (I/I_{lim}). Esta relación se obtiene por lo general empleando la I_{lim} teórica [20,21]; sin embargo, en este trabajo no es posible utilizar la ecuación empleada en estos trabajos, por lo que se asumió que el valor de I_{lim} corresponde al valor más pequeño de corriente donde el CP presenta una inflexión.

Los datos graficados en la Figura 4.6 se observa que, a excepción de PE/PPy, no se presenta buena selectividad. En el resto de las MII estudiadas fue posible apreciar que el ΔR_δ aumenta cuando se incrementa I/I_{lim} , debido a que, a medida que se eleva la corriente aplicada, el ion migra más rápido hacia el otro lado de la MII, promoviendo el incremento en el gradiente de concentración. Por otro lado, comparando CMX y PE/OPPy, MII diferentes con selectividad similar, se nota que este valor es mayor para la membrana CMX, tanto para Na^+ como para Ca^{2+} . Esto se puede explicar a que el agotamiento de la especie ocurre en mayor medida en la membrana comercial, mientras que en la basada en OPpy, el ion es restituido constantemente en

virtud de los vórtices generados por la superficie rugosa de la membrana, promoviendo así que no se agote la especie en la interfase de la membrana.

Por otra parte, el PE presentó una menor ΔR_{δ} que la CMX, esto probablemente debido a su menor selectividad, lo que induce que el ion pase en menor proporción al otro lado del PE, con respecto a la CMX. Además, dada la baja selectividad de la PE/PPy, el valor de ΔR_{δ} fue bajo y, aunado a esto, evolucionó de manera distinta al resto de las MII, ya que aumentó hasta alcanzar un máximo y después decreció. Este comportamiento distinto puede deberse a la falta de selectividad.

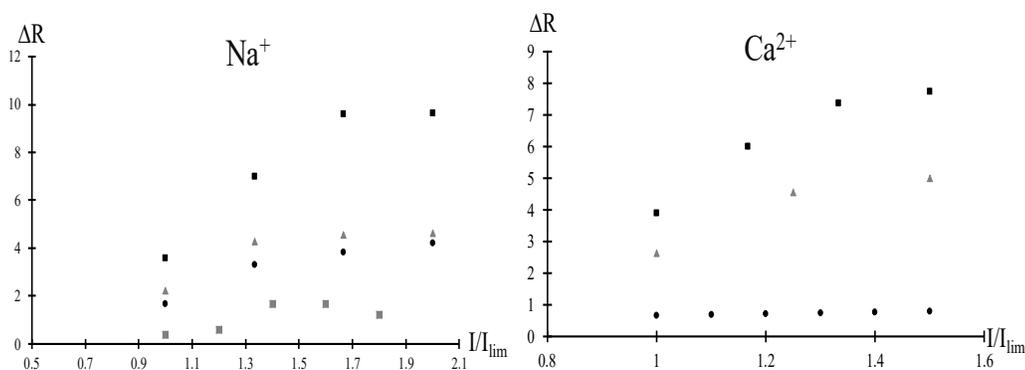


Figura 4.6 Gráfico ΔR_{δ} vs I/I_{lim} (para las MII ■ CMX, ▲ PE, ◆ PE/PPy y ● PE/OPPy) empleando los iones Na^+ y Ca^{2+} . Los datos fueron obtenidos a partir de las curvas de la Figura 4.4

4.3.2.3 Ajuste de los datos a la ecuación de Sand

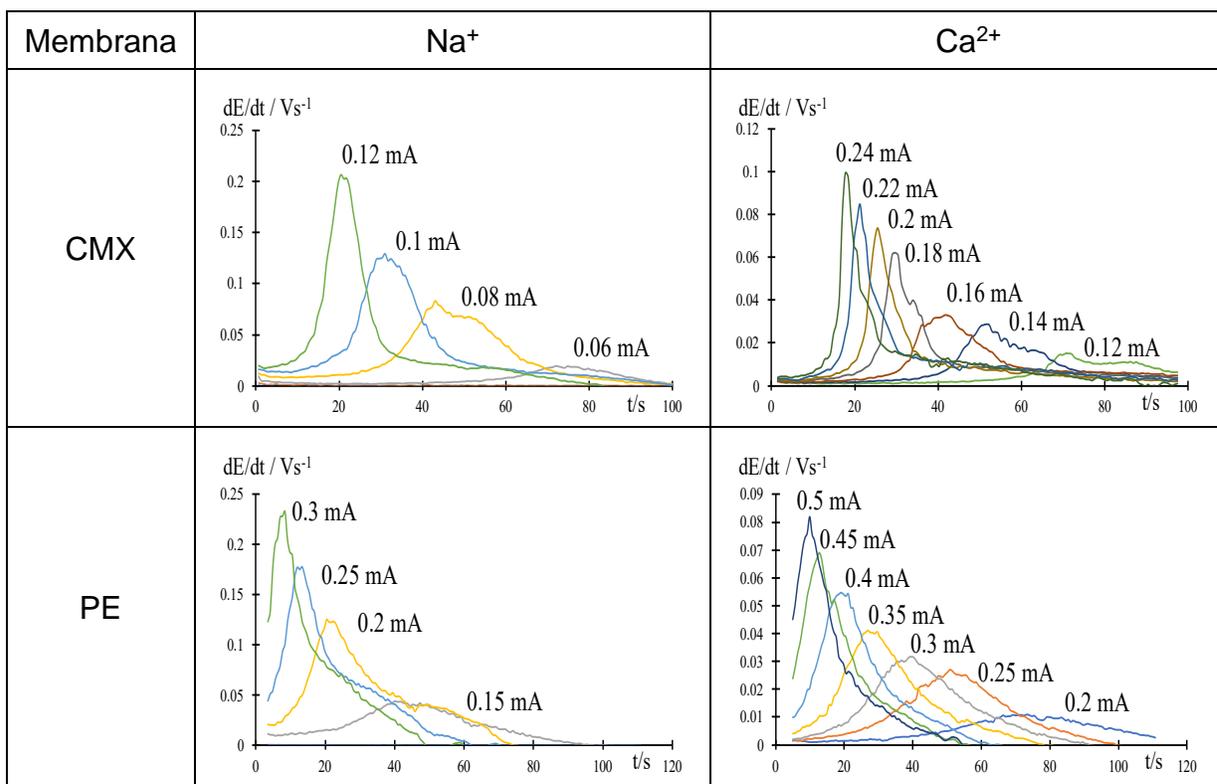
Una vez realizado el análisis cualitativo se procedió a ajustar la ecuación de Sand [16]:

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{C_0 z F}{t^m - t^s} \right)^2 \frac{1}{i^2}$$

En el que τ es el tiempo de transición, D el coeficiente de difusión, C_0 la concentración del ion en solución, z la carga del ion, F la constante de Faraday, i la corriente aplicada; t^m y t^s los números de transporte en la membrana y solución respectivamente. Como se explicó, τ es el tiempo en que se agota el ion en la interfase MII/solución y se manifiesta en el CP como una alteración súbita en el potencial de membrana, desde un valor bajo a uno mayor. En ocasiones, no es fácil determinar el

τ de los cronopotenciogramas, por lo que es necesario graficar la derivada del potencial en función del tiempo de duración del pulso eléctrico (dE/dt vs t) cuyo máximo corresponde a τ .

En la Figura 4.7 se presentan las curvas de dE/dt vs t para las MII estudiadas para Na^+ y Ca^{2+} . Se aprecia que en el caso de las curvas obtenidas de Ca^{2+} empleando PE/PPy, no hay una relación entre el τ y la corriente aplicada, lo que es congruente con la forma de los CP que no mostraron los rasgos característicos de una MII. En contraste, las curvas para el resto de las MII, tanto para Na^+ como para Ca^{2+} , se observa que el τ decrece a medida que la corriente aplicada se incrementa, tal como se predice con la ecuación de Sand.



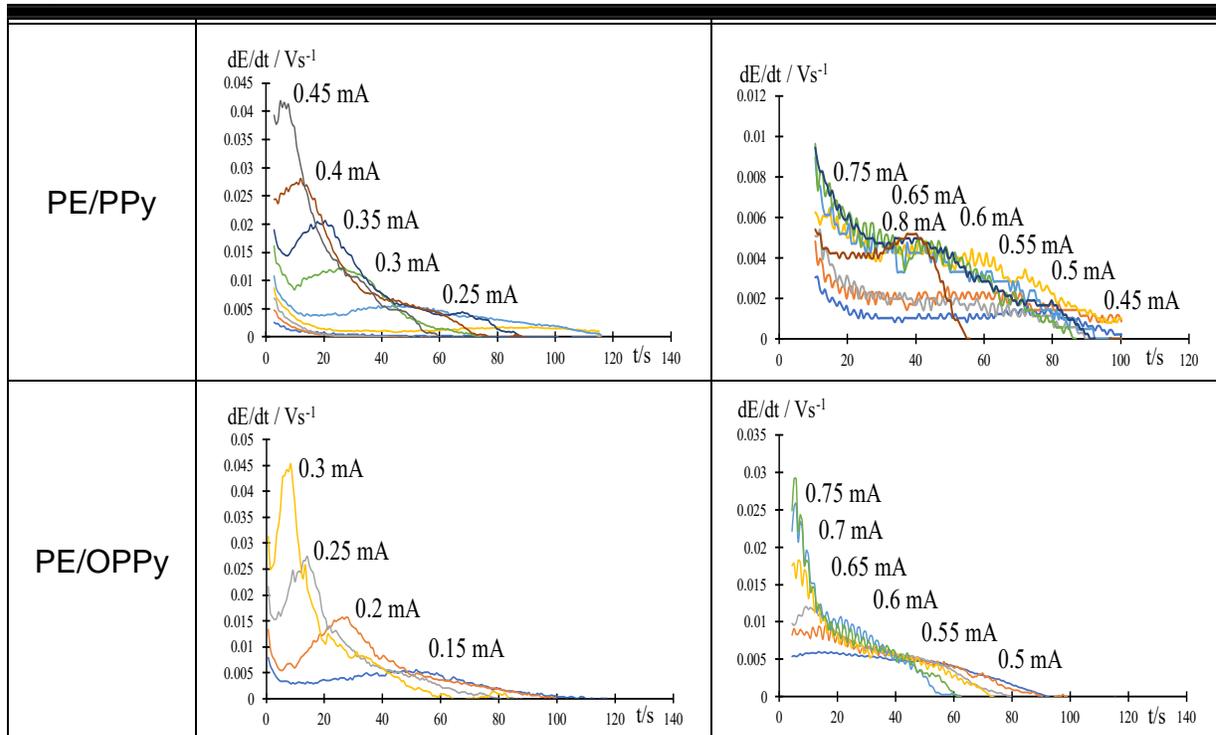


Figura 4.7. Curvas dE/dt en función del tiempo para determinar los tiempos de transición para el Na^+ en la membrana A) CMX, B) PE, C) PE/PPy y D) PE/OPPy.

Una vez obtenidos los τ se ajustaron los datos experimentales a la ecuación de Sand. En primer lugar, se procedió a considerar la ecuación de Sand en su forma:

$$i\tau^{1/2} = 0.5nFSD^{1/2}\pi^{1/2}C^0 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

En la que se aprecia que los parámetros del lado derecho de la ecuación son constantes y, en consecuencia, el valor de $i\tau^{1/2}$ debe ser el mismo para cualquier corriente aplicada. Para los gráficos se empleó tanto el τ obtenido experimentalmente, como el τ determinado a partir de la ecuación de Sand (Ec. 1.1), para esto se empleó el t de la MII correspondiente, determinado por celdas de concentración. Los gráficos obtenidos se presentan en la Figura 4.8.

En el caso de la CMX se observó que los valores obtenidos, con la ecuación de Sand, son próximos a los obtenidos experimentalmente; sobre todo en caso del Na^+ . Además, los valores $i_0\tau^{1/2}$ obtenidos con datos experimentales en el caso de la CMX

son prácticamente independientes de la corriente aplicada, por lo que son descritos correctamente con la ecuación de Sand.

Cuando se emplea PE como MII, los valores obtenidos son distintos de los experimentales, en el caso de Na^+ más pequeños y en el caso del Ca^{2+} mayores, si bien el producto de $i\tau^{1/2}$ es independiente de la corriente aplicada. Esto indica que en el caso del Na^+ , los τ son más pequeños que los estimados con la ecuación de Sand y los de Ca^{2+} mayores. Este comportamiento se puede atribuir a que el PE puede ser más heterogéneo en la distribución de las cargas, lo que puede promover el “efecto túnel” [22], el cual se puede manifestar de dos maneras. La primera es cómo las líneas de corriente eléctrica están concentradas en las áreas conductoras. Esto induce un mayor gradiente de concentración por migración, lo que implica una mayor caída óhmica y que la especie se agoté rápidamente en la interfase, disminuyendo el τ [23], como ocurre en el caso del Na^+ . La segunda forma en cómo se manifiesta este efecto, es cuando las líneas de corriente, perpendiculares a la MII, inducen la electroconvección produciendo vórtices en la superficie, permitiendo que la especie llegue continuamente a la MII retardando su agotamiento y disminuyendo el τ [23], como se observa en el caso del Ca^{2+} .

El comportamiento fue diferente para el Na^+ , con respecto al Ca^{2+} , debido a que la electroconvección es mayor para los iones con mayor radio hidratado o radio de Stokes [24], siendo mayor para Ca^{2+} que para Na^+ . Los resultados indican que el comportamiento experimental no es descrito del todo por la ecuación de Sand, ya que es probable que exista una contribución de la electroconvección, la cual no está considerada en la derivación de la ecuación.

Finalmente, en el caso del PE/OPPy, tanto para Na^+ como para el Ca^{2+} , se observa que los valores $i\tau^{1/2}$ disminuyen siguiendo tendencias diferentes a medida que la corriente se incrementa. Además, los valores son en ambos casos mayores que los estimados con la ecuación de Sand, lo cual se puede asociar nuevamente a la electroconvección, retardando el momento en que ocurre el agotamiento de la

concentración del ion [23], confirmando que el comportamiento experimental no es descrito por la ecuación de Sand.

Este comportamiento puede deberse a que el depósito de OPPy tiene una superficie rugosa y heterogénea, lo cual genera que el contraíón no difunda de forma seminfinita, ya que las líneas de corriente no fluyen de igual forma en una membrana heterogénea que en una membrana homogénea [16], por lo que no se cumple con el modelo de Sand.

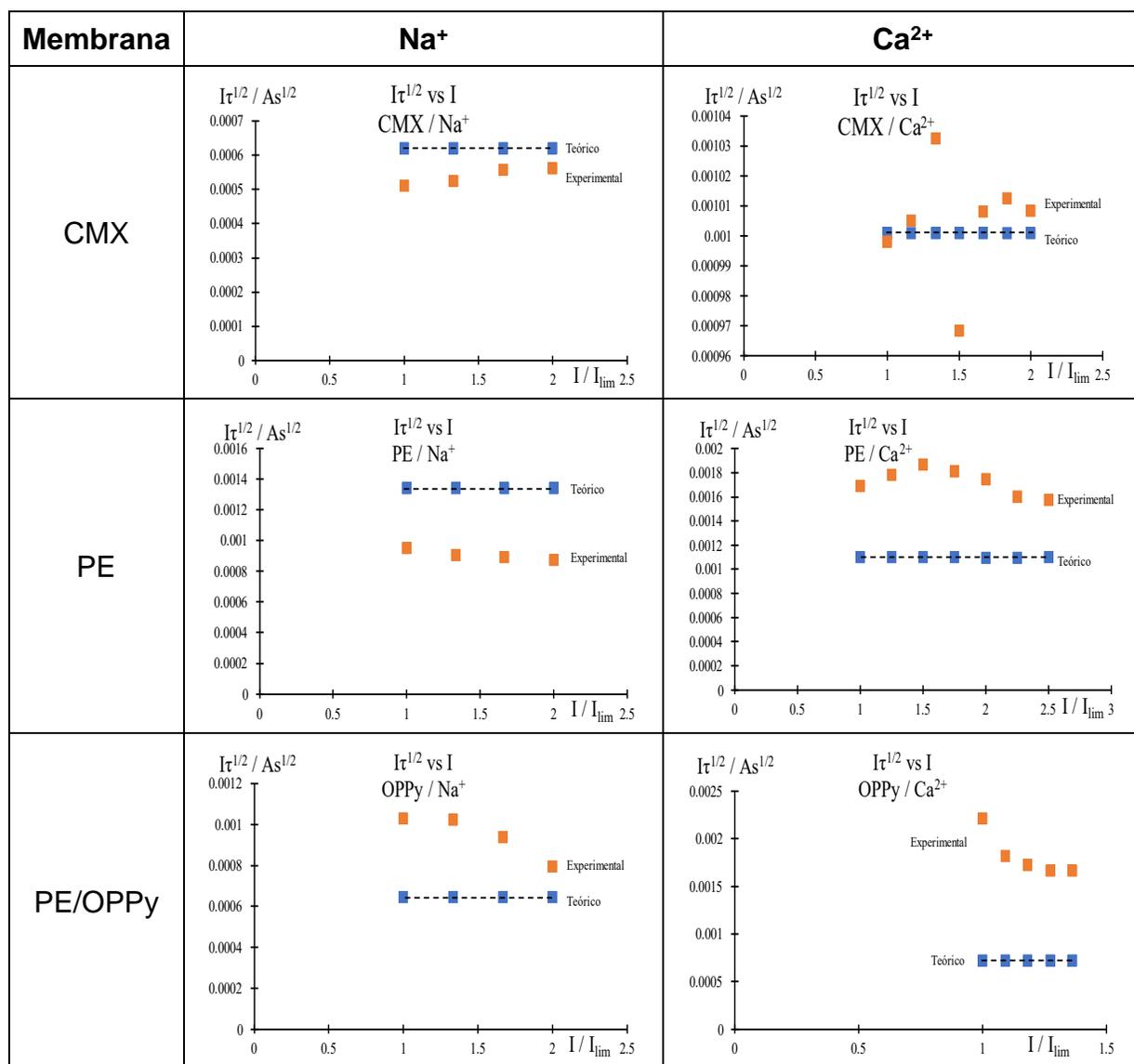


Figura 4.10 Gráficos $i\tau^{1/2}$ vs i para Na⁺ para las MII: CMX, PE, PE/OPPy.

El ajuste de los resultados a la ecuación de Sand también se realizó graficando τ en función del I^{-2} , cuyo ajuste lineal debe intersectar con el origen. Los gráficos obtenidos se muestran en la Figura 4.11. Se observa que las curvas obtenidas para la membrana OPPy no intersectan en el origen, corroborando que el comportamiento experimental de esta MII no es representado por la ecuación de Sand.

Debido a que las membranas CMX y PE cumplen con la ecuación de Sand, a partir de la pendiente de la recta se estimaron los números de transporte (ecuación 1.3), obteniéndose valores de: $t_{Na}^{CMX}=0.97$ y $t_{Na}^{PE}=0.72$, $t_{Ca}^{CMX}=0.78$ y $t_{Ca}^{PE}=0.64$. Comparando estos resultados con los obtenidos a partir de las celdas de concentración (Tabla 4.3), se aprecia que en el caso de la CMX, comportamiento descrito por la ecuación de Sand, los valores obtenidos con ambos métodos son prácticamente iguales. En tanto que en el caso de la membrana PE, los valores, aunque parecidos, no son iguales ya que se observó cierta discrepancia en el ajuste de los datos experimentales y la ecuación de Sand.

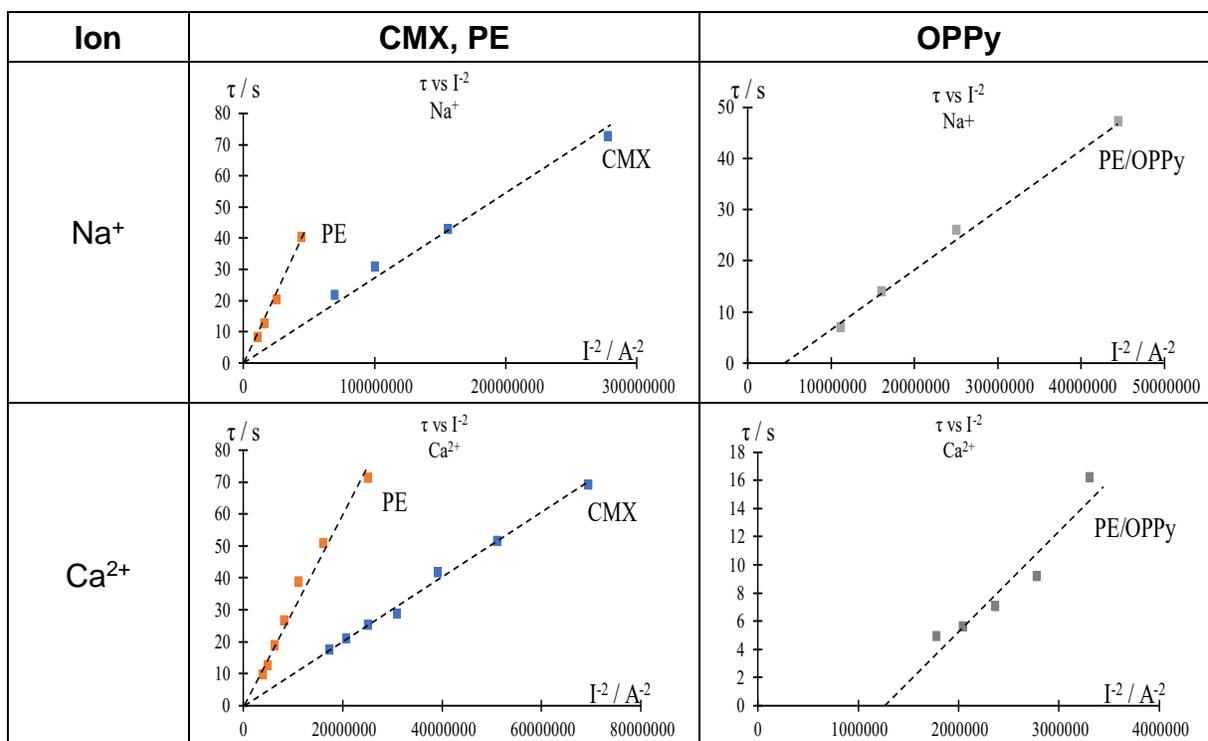


Figura 4.11 Gráficos τ vs I^{-2} para Na⁺ y Ca²⁺ usando una membrana CMX, PE y PE/OPPy.

4.3.2.4 Curvas de polarización

A partir de los datos de las CP se elaboraron las curvas de polarización para ambos iones. En el caso del Na^+ el número de puntos fue limitado, por lo que no fue posible distinguir las diferentes zonas de la curva, razón por la cual no se presentan ni analizan dichos datos. En el caso del Ca^{2+} se realizaron un número mayor de CP, por lo que se contó con un mayor número de puntos, obteniéndose curvas definidas para las diferentes membranas, como se muestra en la Figura 4.10. Las curvas obtenidas para CMX y PE presentan las tres zonas características. Primero se observa que, a bajos valores de potencial, la corriente se incrementa con el potencial; zona que se denomina como óhmica (zona i). Después se observa que la corriente no cambia con el valor de potencial, zona conocida como pseudomeseta (zona ii), y finalmente se observa que la corriente es nuevamente proporcional al potencial, esta última parte de la curva es la zona de electroconvección (zona iii).

La forma de la curva usando PE confirma que éste se comporta como una MII. En lo que concierne a la membrana PE/PPy, la forma de la curva de polarización fue una línea recta. Este comportamiento indica que, durante la aplicación de la corriente, no se presentaron cambios de concentración en los compartimentos separados por PE/PPy, y en consecuencia la MII no es selectiva.

Este resultado es acorde con la forma de los CP, los cuales no mostraron un comportamiento típico de una MII, y con los resultados de celdas de concentración, los cuales indicaron que la membrana PE/PPy no es selectiva para Ca^{2+} .

Finalmente, la curva para PE/OPPy presentó un aspecto diferente al de las membranas CMX y PE/PPy.

La pendiente de las rectas de la zona óhmica y de electroconvección son muy parecidas, además de que el tamaño de las mesetas es muy pequeño. Este comportamiento de las curvas ha sido observado en otras MII, y ha sido asociado a que la electroconvección juega un papel importante en el proceso de transferencia de iones [25]. La meseta de difusión es pequeña puesto que no requiere demasiada

energía para pasar al proceso de electroconvección, debido a la generación de remolinos en la superficie de la MII, inducidos por la heterogeneidad, ya sea en las cargas o en la geometría de la MII [24]; estando esto acorde con lo encontrado en el análisis de las CP.

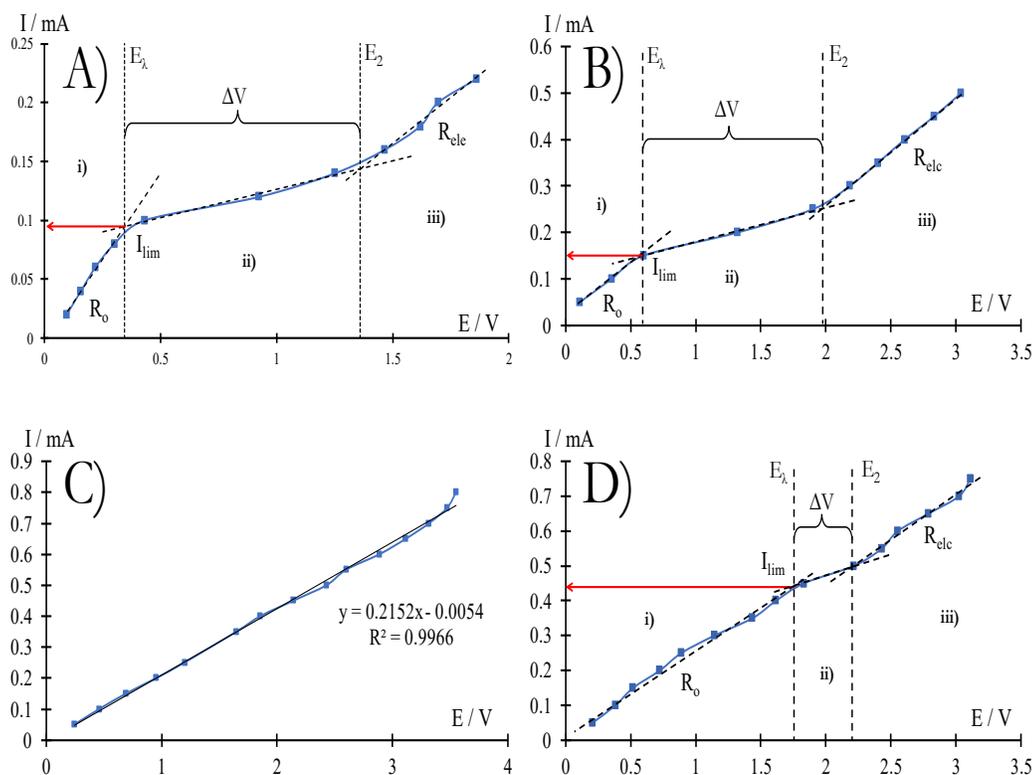


Figura 4.10. Curvas de polarización del ion Ca^{2+} para la membrana A) CMX, B) PE, C) PE/PPy y D) PE/OPPy a una concentración de 0.001 mol L^{-1} .

Para un mejor análisis de las curvas, se determinaron otros parámetros a partir de ellas, los cuales se agruparon en la Tabla 4.4. Primero, se calculó la resistencia óhmica (R_o) a partir del inverso de la pendiente de la zona I. La R_o es la suma de tres contribuciones:

$$R_o = R_{sol} + R_{cd} + R_{mem} \quad (Ec. 4.4)$$

Estas contribuciones son la resistencia de la solución (R_{sol}), la resistencia de la capa de difusión (R_{cd}) y la resistencia de la MII (R_{mem}). Tomando en consideración que la solución fue la misma para las diferentes MII, se puede establecer que la R_{sol} es la

misma. Dado que la concentración es la misma, se puede suponer también que los valores de R_{cd} son similares, por lo que la diferencia entre los valores de R_o debe provenir de que la R_{mem} es diferente para cada MII.

Se observa que el valor menor de R_o corresponde a la membrana CMX, en tanto que los valores de R_o son similares para PE y PE/OPPy. Los valores de densidad de cargas fijas (Tabla 4.3) indican que el valor mayor es para PE/OPPy, por lo que se esperaría que fuera la que tuviera menor resistencia, sin embargo, su espesor y rugosidad es mayor que el resto de MII, siendo este factor lo que incrementaría su resistencia con respecto al resto de MII.

En el caso de la resistencia de electroconvección (R_{elec}), la cual se obtiene del inverso de la pendiente de la recta de la zona III, se observó que la CMX presenta un valor mayor en comparación con PE y PE/OPPy. Esto implica que la electroconvección en la CMX es menor con respecto a PE y PE/OPPy, debido a que un menor número de iones en solución genera una mayor resistencia. A pesar de que la R_{elec} es menor para el PE/OPPy, es muy probable que la electroconvección sea mayor en esta membrana, debido a que el grosor y rugosidad de darían una contribución adicional a la R_{elec} .

Finalmente, se observó que el potencial de transición (E_λ) fue mayor para el PE/OPPy. Esto se debe a que representa una medida de la energía requerida para agotar al ion en la interfase membrana/solución, dado que en esta MII hay mucha electroconvección, debido a su estructura rugosa y a la distribución heterogénea de las cargas, se requiere aplicar más energía.

Parámetro	CMX	PE	PE/OPPy
R_o/Ω	3,404	4,880	4.21
R_{elec}/Ω	6,430	4,288	4.438
E_N/V	0.34	0.58	1.829
$\Delta V/V$	1.01	1.41	0.411
R_{elec}/R_o	1.88	0.87	1.05
I_{lim}/mA	0.095	0.15	0.46

Tabla 4.4 Parámetros obtenidos a partir del análisis de las curvas de polarización para el ion Ca^{2+} en las membranas CMX, PE y PE/OPPy.

De esta forma, los resultados muestran que el depósito obtenido de OPpy sobre el PE, se comporta como una MII y tiene una selectividad mayor o igual a la de una MII comercial. Por otro lado, su estructura rugosa favorece la electroconvección.

Referencias

- [1] O. I. Vega López (2019), *Empleo de polipirrol sobreoxidado en la síntesis y caracterización electroquímica de una membrana de intercambio catiónico y en la determinación electroanalítica de capsaicina*, Tesis para obtener el título de Licenciado en Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [2] A. Montes Rojas, Y. Olivares, L. M. Torres Rodríguez (2003), *An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline*, J. Membr. Sci. 300, 2-5.
- [3] L. B. Valdes (1954), *Resistivity measurements on germanium for transistors*, Proceedings of I. R. E. 420-427.
- [4] N. T. Kemp, A. B. Kaiser, C. J. Liu, B. Chapman, O. Mercier, A. M. Carr, H. J. Trodahl, R. G. Buckley, A. C. Partridge, J. Y. Lee, Y. Kim, A. Bartl, L. Dunsch, W. T. Smith, J. S. Shapiro (1999), *Thermoelectric power and conductivity of different types of polypyrrole*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 37 (9), 953-960.
- [5] J. B. Shlenoff, H. Xu (1992), *Evolution of physical and electrochemical properties of polypyrrole during extended oxidation*, J. Electrochem. Soc. 139, 2397-2401.
- [6] T. V. Vernitskaya, O. N. Efimov (1997), *Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications*, Russ. Chem. Rev. 66, 443-457.
- [7] R. Holze (2022), *Overoxidation of intrinsically conducting polymers*, Polym. 14, 1584.
- [8] R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair (2001), *Determinatio 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, 627-639.
- [9] G. Vázquez Rodríguez (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 para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
-

-
- [10] I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko, A. Yaroslavtsev (2020), *Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement*, Int. J. Mol. Sci. 21 (15), 5517-5550.
- [11] S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Khodabakhshi (2010), *Heterogeneous cation exchange membrane: preparation, characterization and comparison of transport properties of mono and bivalent cations*, Sep. Sci. Technol. 45, 2308-2321.
- [12] K. T. Hwan, S. L. Cuppett, C. L. Weller, M. A. Hanna (2002), *Properties, composition and analysis of grain sorghum wax*, JAOCS, 79, 521-526.
- [13] T. Sata, T. Yamaguchi, K. Matsusaki (1996), *Preparation and properties of composite membranes composed of anion-exchange membranes and polypyrrole*, J. Phys. Chem., 100, 16633-16640.
- [14] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, G. S. Trivedi, R. Rangarajan (2004), *Preparation and electrochemical characterization of cation and anion exchange/polyaniline composite membranes*, J. Colloid Interface Sci. 277, 162-171.
- [15] K. Singh, V. K. Shahi (1991), *Permeation studies on supported lecithin liquid membranes*, J. Membr. Sci. 59, 27-38.
- [16] N. Pismenskaia, P. Sizat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly (2004), *Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes*, J. Membr. Sci. 228, 65-76.
- [17] K. S. Spiegler (1971), *Polarization in ion exchange membrane-solution interphase*, Desalination, 9, 367-385.
- [18] E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly (2005), *Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces*, J. Colloid Interface Sci. 285, 247-258.
- [19] N. D. Pismenkaya, V. V. Nikonenko, E. I. Belova, G. Y. Lopatkova, P. Sizat, G. Pourcelly, K. Larshe (2006), *Coupled convection of solution near the surface of ion-exchange membranes in intensive current regimes*, Russ. J. Electrochem. 43, 307-327.
-

-
- [20] L. Marder, E. M. Ortega, V. Pérez-Herranz, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira (2006), *Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry*, J. Membr. Sci. 284, 267-275.
- [21] J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann (1999), *Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes*, J. Membr. Sci. 162, 155-164.
- [22] I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik, (2002), *Ion exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes*, Phys. Rev. E. 65, 041507.
- [23] V. V. Gil, M. A. Andreeva, L. Jansezian, J. Han, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, C. Larchet, L. Dammak (2018), *Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current-voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions*, Electrochim. Acta 281, 472-485.
- [24] J. H. Choi, H. J. Lee, S. H. Moon (2001), *Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation exchange membrane*, J. Colloid Interface Sci. 238, 188-195.
- [25] F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier, S. Schneider, A. Smailiji, R. Tiwari, A. Mikosch, E. Karatay, A. Kühne, A. Walther, A. Mani, M. Wessling (2018), *2D Patterned ion exchange membranes induce electroconvection*, Adv. Mater. Interfaces, 1801309.

Conclusiones generales

El objetivo de este trabajo fue desarrollar una membrana de intercambio iónico a base de polipirrol sobreoxidado, con una buena selectividad y disminuyera la polarización por concentración. Encontrándose que:

1. Un depósito de polipirrol sobreoxidado, distribuido de manera homogénea sobre un soporte, puede ser obtenido empleando métodos electroquímicos. De las condiciones estudiadas, las óptimas fueron: papel encerado como soporte, solución de trabajo formada por pirrol 0.1 mol L^{-1} en NaClO 1 mol L^{-1} , con una composición de electrodo de 55% carbón-45% nujol, usando electrosíntesis potencioestática.
2. La caracterización de la MII a base de OPPy y soportada sobre papel encerado (PE), muestran que sus propiedades son congruentes con su estructura química, ya que la resistividad de la membrana PE/OPPy es dos órdenes de magnitud más grande que la PPy, puesto que hay una mayor oposición del OPPy al flujo de electrones, debido a la pérdida de la conjugación de dobles enlaces en su estructura durante el proceso de sobreoxidación. La permeabilidad indica una mayor afinidad del OPPy al flujo del agua con respecto a la membrana PPy, en vista a sus grupos funcionales que la hacen más hidrofílico.
3. El número de transporte mostró que la selectividad de la membrana PE/OPPy es equiparable a una membrana comercial CMX, tanto en el caso del ion Na^+ como del Ca^{2+} .
4. El estudio cronopotenciométrico demostró que la membrana OPPy favorece la electroconvección y, en consecuencia, la restitución de la concentración de los iones en la interfase lo que retarda el agotamiento de la especie. No obstante, la resistencia de OPPy/PE es grande, por lo que sería conveniente probar con espesores más pequeños de OPPy/PE. La electroconvección fue más importante en el caso del Ca^{2+} .

Anexo I

Tabla de abreviaturas y símbolos



Abreviatura	Significado	
BC	Banda de conducción	
BP	Banda prohibida	
BV	Banda de valencia	
EPC	Electrodo de pasta de carbono	
MIA	Membrana de intercambio aniónico	
MIC	Membrana de intercambio catiónico	
MIE	Membrana de intercambio en estudio	
MII	Membrana de intercambio iónico	
OA	Orbital atómico	
OM	Orbital molecular	
OPPy	Polipirrol sobreoxidado	
PCE	Polímeros conductores electrónicos	
PE	Papel encerado	
PPy	Polipirrol	
Py	Pirrol	

Símbolo	Definición	Unidades
a_i	Actividad de la especie i	
μ_i	Potencial electroquímico de la especie i	V
φ^L	Potencial interno de la fase líquida	V
φ^m	Potencial interno de la membrana	V
φ_{Don}	Potencial de Donnan	V
$\Delta E'$	Potencial por gradiente de concentración	V
ΔE_{est}	Potencial de la membrana polarizada	V
ΔE_{ohm}	Potencial de la membrana no polarizada	V

Símbolo	Definición	Unidades
C_i	Concentración de la especie i	mol L^{-1}
D	Coeficiente de difusión	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_m	Potencial de membrana	V
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
I_i	Corriente transportada por la especie i	A
I_{lim}	Corriente límite	A
I_t	Corriente total	A
R_{cd}	Resistencia de la capa de difusión	Ω
R_{elec}	Resistencia de electroconvección	Ω
R_o	Resistencia óhmica	Ω
R_s	Resistencia de la solución	Ω
t_i^α	Número de transporte de la especie i en la fase α	
t_i^s	Número de transporte de la especie i en la solución	
τ	Tiempo de transición	s

Anexo II

Fichas de seguridad de los reactivos
empleados



Reactivo: Cloruro de calcioCaCl₂ CAS: 10043-52-4

Peso molecular: 110.98 g mol ⁻¹	Punto de ebullición: ---
Estado físico: sólido	Punto de fusión: 772 C
Aspecto: sólido cristalino	Densidad: 2.16 g mL ⁻¹
Olor: inodoro	Solubilidad: soluble en agua ⁻¹

Pictogramas**Indicaciones de peligro**

-Provoca irritación ocular grave

Manipulación:

Deben manipularse con cuidado para evitar los derrames.

Almacenamiento:

No se necesita almacenamiento específico, pero si se pide que se almacene en un área fresca y ventilada. Use ropa protectora adecuada.

Protección personal:

Uso de bata, zapato cerrado, guantes y gafas de seguridad.

Primeros auxilios:

En caso de:

- Inhalación: Trasladar a la persona al aire libre. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.
- Ingestión: Beber abundante agua, en caso de malestar pedir atención médica.
- Contacto con ojos y piel: Lavar con abundante agua.

Reactivo: Cloruro de sodio

NaCl CAS: 7647-14-5

Peso molecular: 58.44 g mol ⁻¹	Punto de ebullición: 1465 C
Estado físico: sólido	Punto de fusión: 801 C
Aspecto: sólido cristalino	Densidad: 2.165 g mL ⁻¹
Olor: inodoro	Solubilidad: soluble en agua ⁻¹

Pictogramas**Indicaciones de peligro**

-Provoca irritación ocular grave

Manipulación:

Deben manipularse con cuidado para evitar los derrames.

Almacenamiento:

No se necesita almacenamiento específico, pero si se pide que se almacene en un área fresca y ventilada. Use ropa protectora adecuada.

Protección personal:

Uso de bata, zapato cerrado, guantes y gafas de seguridad.

Primeros auxilios:

En caso de:

- Inhalación: Trasladar a la persona al aire libre. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.
- Ingestión: Beber abundante agua, en caso de malestar pedir atención médica.
- Contacto con ojos y piel: Lavar con abundante agua.

Reactivo: Perclorato de litio

LiClO₄ CAS: 7791-03-9

Peso molecular: 106.39 g mol ⁻¹	Punto de ebullición: 400 C
Estado físico: sólido	Punto de fusión: 236 C
Aspecto: granulado	Densidad: 2.43 g mL ⁻¹
Olor: inodoro	Solubilidad: soluble en agua

Pictogramas



Indicaciones de peligro

- Puede agravar un incendio: comburente
- Provoca irritación cutánea
- Provoca irritación ocular grave
- Puede irritar las vías respiratorias

Manipulación:

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvos y aerosoles, debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.

Almacenamiento:

Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

Protección personal:

Uso de bata, zapato cerrado, guantes y gafas de seguridad.

Primeros auxilios:

En caso de:

- Inhalación: Suministrar aire fresco; eventualmente hacer respiración artificial. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.
- Ingestión: Pedir inmediatamente atención médica.
- Contacto con ojos y piel: Lavar con abundante agua durante 15 minutos.

Reactivo: Perclorato de sodio

NaClO₄ CAS: 7601-89-0

Peso molecular: 122.44 g mol ⁻¹	Punto de ebullición: ---
Estado físico: sólido	Punto de fusión: 468 C
Aspecto: granulado	Densidad: 2.52 g mL ⁻¹
Olor: inodoro	Solubilidad: soluble en agua

Pictogramas



Indicaciones de peligro

- Puede agravar un incendio: comburente
- Provoca irritación cutánea
- Provoca irritación ocular grave
- Puede irritar las vías respiratorias

Manipulación:

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvos y aerosoles, debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.

Almacenamiento:

Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

Protección personal:

Uso de bata, zapato cerrado, guantes y gafas de seguridad.

Primeros auxilios:

En caso de:

- Inhalación: Suministrar aire fresco; eventualmente hacer respiración artificial. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.
- Ingestión: Pedir inmediatamente atención médica.
- Contacto con ojos y piel: Lavar con abundante agua durante 15 minutos.

Reactivo: PirrolC₅H₅N CAS: 109-97-7

Peso molecular: 67.09 g mol ⁻¹	Punto de ebullición: 130-131 C
Estado físico: líquido	Punto de fusión: -24 C
Aspecto: líquido incoloro-amarillo	Densidad: 0.97 g mL ⁻¹
Olor: característico	Solubilidad: Miscible en agua 60 g L ⁻¹

Pictogramas**Indicaciones de peligro**

-Líquido y vapores inflamables

-Tóxico

Manipulación:

Asegurar una buena ventilación y renovación de aire en el local. Evitar la formación de cargas electrostáticas. Manipular bajo campana extractora. Envasado bajo atmósfera de nitrógeno.

Almacenamiento:

A 8 C, seco y bien ventilado, alejado de fuentes de ignición y calor. Almacenar en recipientes de vidrio.

Protección personal:

Uso de bata, zapato cerrado, guantes y gafas de seguridad.

Primeros auxilios:

En caso de:

- Inhalación:** Trasladar a la persona al aire libre. En caso de asfixia proceder a la respiración artificial. En caso de que persista el malestar, pedir atención médica.
- Ingestión:** Beber grandes cantidades de agua, provocar el vómito. Pedir inmediatamente atención médica.
- Contacto con ojos y piel:** Lavar con abundante agua durante 15 minutos.

Reactivo: Sulfato de sodio

Na₂SO₄ CAS: 7757-82-6

Peso molecular: 142.04 g mol ⁻¹	Punto de ebullición: 1429 C
Estado físico: sólido	Punto de fusión: 884 C
Aspecto: sólido cristalino	Densidad: 2.67 g mL ⁻¹
Olor: inodoro	Solubilidad: soluble en agua

Pictogramas

-NINGUNO

Indicaciones de peligro

-NINGUNA, según el Sistema Globalmente Armonizado, este producto no cumple los criterios para clasificarse en una clase de peligro.

Manipulación:

El reactivo debe manejarse de acuerdo a primeras en entrar primeras en salir, se deben mantener buenas condiciones de limpieza y minimizar la generación y acumulación de polvo.

Almacenamiento:

El sulfato de sodio absorbe fácilmente la humedad. Es recomendable almacenarlo en lugares secos.

Protección personal:

Uso de bata, zapato cerrado, guantes y gafas de seguridad.

Primeros auxilios:

En caso de:

- Inhalación: Retirarse del área y situarse en el aire fresco. Buscar atención médica si se desarrolla irritación respiratoria o si se dificulta la respiración.
- Ingestión: NO inducir el vómito, buscar atención médica.
- Contacto con ojos y piel: Lavar con abundante agua durante 15 minutos.

Referencias

- www.sigmaaldrich.com
- www.insht.es
- www.alfa.com