



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ**



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Programa de Posgrado en Ciencias Químicas

“Comprensión del efecto memoria de la polianilina y de la cantidad de polielectrolito en los depósitos compuesto PANi/PESNa sobre las propiedades de transporte de membranas modificadas electroquímicamente”

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA:
Jiménez Chávez Nelly Berenice**

**Director: Dr. Antonio Montes Rojas
Co-director: Dra. Luz María Torres Rodríguez**

San Luis Potosí, S. L. P., Julio de 2023

CRÉDITOS

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de electroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí bajo la dirección del Dr. Antonio Montes Rojas. Parte de los estudios experimentales se realizaron en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí con el apoyo del Dr. Bernardo Yáñez Soto.

El Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados (SNP) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) registro 00520. Durante el desarrollo de este proyecto de tesis, el autor recibió una beca académica del CONACyT con número 304436 y número de CVU 500064.



Comprensión del efecto memoria de la polianilina y de la cantidad de polielectrolito en los depósitos composito PANi/PESNa sobre las propiedades de transporte de membranas modificadas electroquímicamente por Nelly Berenice Jiménez Chávez; Antonio Montes Rojas; Luz María Torres Rodríguez se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



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

Formato D28

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 2 de julio de 2023

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada “Comprensión del efecto memoria de la polianilina y de la cantidad de polielectrolito en los depósitos composito PANi/PESNa sobre las propiedades de transporte de membranas modificadas electroquímicamente” presentada por la autora Nelly Berenice Jiménez Chávez. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias Químicas. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 19% excluyendo referencias y metodología.

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

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

A T E N T A M E N T E

Dra. Denisse Atenea de Loera Carrera

Coordinadora Académica del Posgrado en Ciencias Químicas

San Luis Potosí, S.L.P. México
Fecha 7 de julio de 2023.

Comité Académico
Posgrado en Ciencias Químicas
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Presente. -

Por medio de la presente hacemos de su conocimiento que la tesis llevada a cabo por la alumna de Doctorado MCQ. Nelly Berenice Jimenez Chávez, Titulada:

“Comprensión del efecto memoria de la Polianilina y de la cantidad de polielectrolito en los depósitos composito Pani/PESNa sobre las propiedades de transporte de membranas modificadas electroquímicamente”.

Ha sido concluida y aprobada por el Comité tutorial para iniciar con los trámites correspondientes para su titulación, el cual tendrá lugar el 7 de julio del presente año a las 17:00 hrs. En el Auditorio Chico de la Facultad de Ciencias Químicas.

ATENTAMENTE

COMITÉ TUTORIAL

Dr. Antonio Montes Rojas

Director

Firma

Dra. Luz María Torres Rodríguez

Co-director

Firma

Dra. Carolina Martínez Sánchez

Asesora

Firma

Dr. Israel Rodriguez Torres

Asesor

Firma

Dra. Saraí Vega Rodríguez

Asesora

Firma



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ**



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Programa de Posgrado en Ciencias Químicas

“Comprensión del efecto memoria de la polianilina y de la cantidad de polielectrolito en los depósitos compuesto PANi/PESNa sobre las propiedades de transporte de membranas modificadas electroquímicamente”

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA:
Jiménez Chávez Nelly Berenice**

SINODALES:

Dr. Antonio Montes Rojas

Dra. Luz María Torres Rodríguez

Dra. Carolina Martínez Sánchez

Dr. Israel Rodríguez Torres

Dra. Saraí Vega Rodríguez

San Luis Potosí, S. L. P., Julio del 2023

Dedico todo este esfuerzo a mis hijas, Natalia y Valeria, y a mi esposo, Eber, a quienes agradezco su paciencia y apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Antonio Montes Rojas por su asesoría para el desarrollo y culminación del presente proyecto de tesis.

Agradezco también a la Dra. Luz María Torres Rodríguez por la asesoría brindada a lo largo del proyecto.

Agradezco a mis sinodales: Dra. Carolina Martínez Sánchez, Dr. Israel Rodríguez Torres y Dra. Saraí Vega Rodríguez, por su tiempo y esfuerzo para apoyarme con la revisión de mi trabajo y su presencia en el examen para obtener el grado.

Agradezco profundamente a mi esposo Eber y a mis hijas Natalia y Valeria por todo su apoyo incondicional para ayudarme a cumplir esta meta.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio por su constante asesoría y por crear ese ambiente armónico de compañerismo.

Se agradece también a CONACYT tanto por la beca otorgada, con número 500064/304436.

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	v
Índice de tablas	xvi
Tabla de abreviaturas y símbolos	xviii
Resumen	xxi
Introducción general	xxv
Capítulo1. Membranas de intercambio iónico	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Componentes de una membrana de intercambio iónico.....	2
1.3 Dominios de aplicación de las membranas de intercambio iónico.....	4
1.4 Propiedades de membranas.....	6
1.4.1 Selectividad de una membrana de intercambio iónico.....	8
1.5 Efectos externos que pueden disminuir la selectividad de una membrana de intercambio iónico.....	11
1.5.1 Degradación de la membrana.....	11
1.5.1.1 Mecanismo de degradación química.....	12
1.5.2 Ensuciamiento.....	13
1.5.2.1 Tipos de ensuciamiento.....	14
1.5.2.2 Afectaciones del ensuciamiento sobre las propiedades de la membrana.....	20
1.5.2.3 Metodologías electroquímicas auxiliares en el estudio del ensuciamiento.....	23
1.6 Transporte iónico a través de la membrana de intercambio iónico.....	30
Referencias bibliográficas.....	40
Capítulo2. Membranas modificadas con polímeros conductores electrónicos	
2.1 Introducción.....	47
2.2 Aspectos generales de los polímeros conductores electrónicos.....	48
2.2.1 Efectos de los enlaces dobles y sencillos alternados.....	48
2.2.2 Polianilina: un polímero de interés general.....	51
2.2.2.1 Comparación entre la polimerización electroquímica y la química.....	58
2.2.2.2 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de conducción eléctrica de la polianilina.....	59
2.2.2.3 Dopado en la polianilina.....	61

2.2.2.4 Dopado durante la síntesis del polímero.....	63
2.2.2.5 Electroactividad de los depósitos de PANi: caracterización voltamperométrica...	65
2.2.2.6 Evidencia del proceso de dopado de la PANi por votamperometría cíclica acoplada a microbalanza de cuarzo.....	69
2.2.2.7 Efecto de un pulso de potencial sobre la corriente de pico	70
2.3 Estado del arte en la modificación de membranas de intercambio iónico con PCE y polielectrolitos.....	77
Referencias bibliográficas.....	87
Capítulo3. Justificación, objetivos e hipótesis	
3.1 Justificación.....	94
3.2 Objetivo general.....	96
3.3 Objetivos específicos.....	96
3.4 Hipótesis.....	97
Capítulo4. Metodología	
4.1 Introducción.....	98
4.2 Membrana de tudio.....	98
4.3 Modificación electroquímica de membranas.....	99
4.3.1 Equipo electrónico.....	99
4.3.2 Celda electroquímica.....	99
4.3.3 Preparación de soluciones y electrodo de trabajo.....	100
4.3.4 Acondicionamiento de la membrana y electrodo.....	101
4.3.5 Técnica de voltamperometría para modificar membranas.....	101
4.3.6 Procedimiento y parámetros operacionales.....	102
4.4 Aplicación de pulso de potencial.....	103
4.4.1 Materiales y soluciones.....	103
4.4.2 Parámetros operacionales	103
4.4.3 Procedimiento.....	103
4.5 Caracterización de membranas.....	103
4.5.1 Determinación de la capacitancia de la doble capa electroquímica	104
4.5.1.2 Procedimiento.....	104
4.5.2 Determinación de la resistencia iónica por espectroscopía de impedancia	105

electroquímica	
4.5.2.1 Dispositivo y soluciones.....	106
4.5.2.2 Procedimiento.....	106
4.5.3 Determinación del número de transporte del contraión.....	107
4.5.3.1 Dispositivo y electrodos	108
4.5.3.2 Soluciones.....	108
4.5.3.3 Procedimiento.....	108
4.5.4 Capacidad de intercambio iónico	109
4.5.4.1 Soluciones y equipo.....	109
4.5.4.2 Procedimiento y parámetros	110
4.5.5 Porcentaje de agua en la membrana	110
4.5.5.1 Soluciones y equipos	110
4.5.5.2 Procedimiento.....	110
4.5.6 Determinación del ángulo de contacto	111
4.5.6.1 Soluciones y equipo.....	111
4.5.6.2 Procedimiento.....	111
4.5.7 Determinación de la energía estática de arrastre	112
4.5.7.1 Procedimiento.....	112
4.5.8 Determinación del flujo de vapor de agua.....	113
4.5.8.1 Soluciones y equipo.....	113
4.5.8.2 Procedimiento.....	113
Referencias bibliográficas	115
Capítulo5. Resultados	
5.1 Introducción.....	117
5.2 Estudio del carácter electroactivo de la membrana AFX	117
5.3 Efecto del pretratamiento sobre propiedades de la membrana AFX	123
5.3.1 Efecto del ciclado voltamperométrico de la membrana AFX	123
5.3.2 Efecto de la imposición del pulso de potencial a la membrana AFX.....	125
5.4 Membranas modificadas con Pani.....	129
5.4.1 Caracterización electroquímica de membranas modificadas con PANi.....	129

5.4.2 Caracterización de las propiedades de transporte de membranas modificadas con PANi	137
5.5 Membranas AFX modificadas con polianilina (PANi) e inclusiones de poliestirensulfonato de Sodio (PESNa)	150
5.5.1 Análisis electroquímico de membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa.....	150
Referencias bibliográficas	159
Conclusiones	163
Anexo	166

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Tendencia en el número de trabajos y reportes relacionados con las MII: (a) en celdas microbianas [3] y (b) en celdas de combustible [4]	2
Figura 1.2 Micrografía de SEM de una membrana de intercambio catiónico comercial en el que se observa la estructura del tejido de refuerzo [6]	3
Figura 1.3 Ilustración del proceso de transporte iónico en una membrana de intercambio aniónico, en la que además se pueden apreciar las cargas fijas, los contraiones y los coiones [figura adaptada de: 7]	3
Figura 1.4 Clasificación de las membranas de intercambio iónico de acuerdo a la distribución de los grupos fijos y al signo de su carga [11]	4
Figura 1.5 Estrategias actuales para incrementar la selectividad de las membranas de intercambio iónico [24].....	6
Figura 1.6 . Diagrama de las propiedades deseables de una membrana de intercambio iónico [29]	6
Figura 1.7 Representación esquemática de la selectividad de una membrana de intercambio aniónico [32]	9
Figura 1.8 Número de transporte de cloruro y nitrato en la membrana AFN en función de la actividad de las soluciones de NaCl y NaNO ₃ a temperatura ambiente [figura adaptada de: 34].....	10
Figura 1.9. Ruta de degradación de los grupos amonio cuaternarios por OH ⁻ [41].....	13
Figura 1.10. Diagrama simplificado del origen del ensuciamiento de una membrana [adaptada de 49].....	14
Figura 1.11 Clasificación de los tipos de ensuciamiento de las membranas [51]	15
Figura 1.12. Modelo representativo de una partícula coloidal cargada positivamente [50]	16
Figura 1.13. Representación esquemática del proceso de ensuciamiento orgánico en una membrana de intercambio aniónica [55]	17
Figura 1.14 Diagrama representativo del de ensuciamiento debido a la interacción entre la matriz de la membrana y una sustancia orgánica a) AMX/octilbencensulfonato de sodio (OBS) y b) AMX/dodecilsulfonato (DS) [55]	17

Figura 1.15. Resistencia eléctrica de membranas Selenio: AMV y CMV, en solución de octanato de sodio, con concentración de (a) 4.5 mM y (b) 55 mM en NaCl 0.1 M, a un pH de 0.1 y 9.5 respectivamente [56].	18
Figura 1.16. Diferentes etapas de formación de biopelículas y las respectivas escalas de tiempo [59]	19
Figura 1.17. Visualización del ensuciamiento de una membrana por: a, b) imágenes gráficas, c) microscopía óptica, d) MEB, e) CSLM y f) MFA [44]	22
Figura 1.18. CVC de membranas de intercambio (a) aniónico AMX y (b) catiónico CMX prístinas y ensuciadas por BSA. El inserto en (a) muestra el esquema del mecanismo de mejora de la disociación del agua debido a la formación de una unión bipolar entre grupos fijos con carga positiva de la AMX y los de carga negativa del BSA [63, 64].	23
Figura 1.19. Curvas cronopotenciométricas de una membrana comercial de intercambio aniónico en una solución de NaCl 0.1 M y una corriente aplicada de (i) 13.1 mA y (ii) 14 mA [67].	26
Figura 1.20. Curvas cronopotenciométricas de membrana Nafion en solución 0.01 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bajo régimen de corriente sobrelimitada. La línea punteada (--) muestra la forma típica de una curva en solución de Cloruro de sodio. El inserto muestra el precipitado encontrado en la superficie de la membrana estudiada después de obtener la curva cronopotenciométrica [68]	27
Figura 1.21. Diagrama de flujo que menciona los efectos en volumen y superficiales de una membrana debidos al ensuciamiento observados en las herramientas electroquímicas como curvas de polarización y cronopotenciogramas [63]	29
Figura 1.22. Modelo de “redes grupales” de la morfología de una membrana Nafion hidratada [81].	31
Figura 1.23. Representación de una membrana de intercambio iónico Nafion [figura adaptada de 81]	32
Figura 1.24. Mecanismos de transporte iónico a través de una membrana de intercambio aniónico [82].	32

Figura 1.25. Interacciones de contraiones con las cargas fijas. Los contraiones pueden existir como un par solvatado con el grupo de iones fijos (Na^+ y R-SO_3) o en forma de sal condensada (NaSO_3). Una mayor afinidad de enlace aumenta la fracción de pares de sales condensadas, desactivando estos sitios del transporte. Imagen adaptada de [84].....	35
Figura 1.26. Selectividad versus contenido de agua de membranas de intercambio catiónico en LiCl , NaCl , Li_2SO_4 , KCl , Na_2SO_4 y K_2SO_4 [84]	36
Figura 1.27. a) a) Representación esquemática de una membrana en contacto con la solución donde (-) representan a los contraiones, (+) representan a los coiones b) Esquema de la distribución en la interface de una membrana de intercambio aniónico en contacto con la solución diluida. c) Potencial de Donnan, donde ϕ es el potencial electroquímico, es igual a cero ($\phi = 0$) en la solución y positivo ($\phi > 0$) en la membrana [82].....	38
Figura 2.1. Clasificación de los polímeros conductores electrónicos (PCE) y la estructura de algunos de los más comunes [Adaptada de referencia 1]	48
Figura 2.2. Esquema simplificado de una estructura polimérica conjugada: una cadena que contiene enlaces simples y dobles alternos [4]	48
Figura 2.3. Una explicación simplificada de la conductividad eléctrica de los polímeros conductores. (A) El dopante elimina o agrega un electrón de/a la cadena de polímero, creando una carga deslocalizada. (B) Es energéticamente favorable localizar esta carga y rodearla con una distorsión local de la red cristalina. (C) Una carga rodeada por una distorsión se conoce como polarón (un ion radical asociado con una distorsión de red. (D) El polarón puede viajar a lo largo de la cadena del polímero, lo que le permite conducir la corriente eléctrica [4]	50
Figura 2.4. Representación esquemática de los rangos de conductividad eléctrica para tres polímeros conductores eléctricos diferentes: PPy, PANi y PEDOT, y ejemplos de materiales aislantes, semiconductores y metales [6]	50
Figura 2.5. Diagrama que muestra los polímeros conjugados más importantes [2].....	51
Figura 2.6. Grupos poliméricos característicos de la PANi [1].....	52
Figura 2.7. Diferentes formas primarias de la polianilina [9].....	52
Figura 2.8. Factores a considerar en la síntesis de un polímero conductor electrónico [10]	53

Figura 2.9. Representación esquemática del montaje experimental utilizado en la polimerización electroquímica de PANi [14]	54
Figura 2.10 Respuestas voltamperométricas de la polimerización de anilina sobre electrodo de platino en una solución 1 M de ácido 4-toluensulfónico y anilina 0.2 M y velocidad de barrido de 100 mV·s ⁻¹ [15]	55
Figura 2.11. Micrográficas de los depósitos de polianilina sintetizados mediante: (a) voltamperometría cíclica y (b) potenciostáticamente [17]	57
Figura 2.12. Respuesta voltamperométrica de un electrodo de Pt (a) cubierto con PANiE inmerso en una solución con sólo HBF ₄ 2 M y (b) cubierto con PANiC e inmerso en la misma solución. La velocidad de barrido para (a) y (b) fue de 50 mV·s ⁻¹ , el área del electrodo fue de 0.017 cm ² para ambos incisos [adaptada de 25]	59
Figura 2.13. Conductividad de la PANi en función del pH del dopante (HCl). Los símbolos (•) y (□) representan dos series de experimentos diferentes [27].	60
Figura 2.14. Principio de dopado de la PANi.....	62
Figura 2.15. Dopado con ácido de Lewis de la emeraldina [29]	63
Figura 2.16. Estructura de la PANi dependiendo de su dopado [30]	63
Figura 2.17. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la síntesis de PANi sobre electrodo de grafito a una velocidad de barrido de 20 mV·s ⁻¹ en una solución 1 M de HCl con 0.25 M de anilina. En el inserto se señalan las transiciones de las diferentes especies de PANi que ocurren durante su electropolimerización en el intervalo de potencial indicado [figura adaptada de 18]	64
Figura 2.18. Respuesta voltamperométrica típica de la polianilina en medio ácido (pH = 1) que muestra dos pares redox. En los insertos se muestran las transiciones de las especies electroactivas de la PANi [40].....	66
Figura 2.19. Procesos de transformación química de la PANi [43]	67
Figura 2.20. Corrientes de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido, extraídos de los voltamperogramas de PANi obtenidos en una solución 0.4 M de anilina en una solución ácida de HCl, correspondientes a las transición de leucoemeraldina ↔ emeraldina [44].....	68

Figura 2.21. Efecto del cambio en la velocidad de barrido sobre la corriente de pico del segundo proceso de oxidación de la PANi en HCl 1 M, correspondiente a la transición de emeraldina \rightarrow pernigranilina [45].....	68
Figura 2.22. Densidad de corriente de los picos anódico y catódico de la polianilina para las transiciones de leucoemeraldina \leftrightarrow emeraldina en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [figura adaptada de 47]	68
Figura 2.23. Respuesta en frecuencia y voltamperograma cíclico de una película de PANi en NaClO ₄ + HClO ₄ (pH=1) 0.5 mol·dm ⁻³ . Velocidad de barrido de 5 mV·s ⁻¹ . La cantidad de PANi depositada fue de 0.4 C·cm ⁻² [49]	69
Figura 2.24. Voltamperograma (50 mV·s ⁻¹) de polvo de emeraldina sintetizada químicamente en HCl 1 mol·dm ⁻³ (pH 0.2) con representaciones esquemáticas del cambio en el potencial de picos en función del pH del electrolito. También se incluyen los colores aproximados de la PANi observados en las diferentes etapas de oxidación [39].....	70
Figura 2.25. . Voltamperogramas cíclicos de películas de PANi en NH ₄ F-2.35 HF, velocidad de barrido de 100 mV·s ⁻¹ . Esperando en: a) estado reducido aislante neutro Red1, b) estado sobreoxidado aislante y cargado Ox2, En el recuadro: a) Red1 \rightarrow Ox2, b) Ox2 \rightarrow Ox1, c) Ox1 \rightarrow Red1, d) Ox1 \rightarrow Ox2 [54]	71
Figura 2.26. Voltamperogramas típicos obtenidos con las secuencias A (curvas superiores) y B (curvas inferiores) después de diferentes tiempos de espera (t _w) de 10 a 3×10 ³ s, al potencial de espera aplicado (V _w).....	72
Figura 2.27. Respuestas voltamperométricas de la PANi en medio ácido de HCl 1 M, v = 100 mV·s ⁻¹ y potencial de pulso (V _w) de -100 mV.....	73
Figura 2.28. Parámetros de la ley de relajación, la pendiente logarítmica (δv) y potencial V ₀ , en función del potencial de espera (V _w).	73
Figura 2.29. Potencial de pico de las curvas de oxidación Red1 \rightarrow Ox1 de una película de PANi en H ₂ SO ₄ 1 M vs tiempo de relajación de diferentes velocidades de barrido en un rango de 10 ⁻¹ -2×10 ⁵ V·s ⁻¹ . Potencial de relajación de 0.15 V/SCE.....	74

Figura 2.30. Variación de volumen durante la oxidación electroquímica (p-dopado) a)→b) y durante la reducción electroquímica (p-desdopado) b)→a) de un polímero conductor sobre metal en electrolito: las líneas representan cadenas poliméricas, (+) representan cargas positivas en cadenas obtenidas por extracción de un electrones. Los círculos azules representan moléculas de agua y los círculos amarillos (-) representan aniones (contraiones) intercambiados por el equilibrio de carga, los círculos azules (+) representan cationes de la sal disuelta [58].....	74
Figura 2.31. Voltamperogramas obtenidos de una película de PEDOT en solución de acetonitrilo LiClO ₄ 0.1 M, después de aplicar diferentes potenciales catódicos (800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2500 y 3000 mV) mantenido por 120 s, y el mismo límite de potencial anódico (800 mV) vs Ag/AgCl a 0.1 V·s ⁻¹ y 25 °C mostrando los procesos estructurales de la relajación/hinchamiento y encogimiento/compactación [58]	76
Figura 2.32. Porcentaje de remoción de iones de membranas modificadas con polianilina en diferentes medios ácidos (CSA, DBSA y pTSA) [figura adaptada de 60]	78
Figura 2.33. Cambios en la concentración de H ₂ SO ₄ en el ánodo durante el proceso de electrodiálisis, con una concentración inicial de 0.1 M y a una densidad de corriente de 40 mA·cm ⁻² y un flujo de 25 mL·min ⁻¹ [61]	78
Figura 2.34. Corriente de pico anódico (pico a 400 mV) de electrodo de oro modificado con el composito PANi/PESNa en función de la concentración del polielectrolito [67] ...	81
Figura 2.35 Número de transporte aparente del ion Cl ⁻ , t _(Cl⁻) , en las membranas modificadas con PANI y diferentes proporciones de PESNa [68]	81
Figura 2.36. a) Comparación de (■) la resistencia al transporte, R _t , y (□) la resistencia de la membrana, R _m , de membranas modificadas con PANI en presencia de diferentes concentraciones de PESNa, en una solución de NaCl 0.01 M por cronopotenciometría y b) curvas de polarización de las membranas modificadas con películas composito obtenidas con diferentes proporciones de PESNa durante la electrosíntesis utilizando una solución de NaCl 0.01 M	82
Figura 2.37 Resistencia al transporte, R _t , (b) de las membranas AFN sin modificar (AFN) y de la modificada con imposición de carácter reducido (AFN(-100)) en función del pH de la solución de NaCl 0.01 M [69].....	83

Figura 2.38. Resultados de a) resistencia al transporte para membrana sin modificar (AFN), y la modificada con PANi y diferente carácter redox: estado reducido con -100 mV (PANi _{ox}) y oxidado con +600 mV (PANi _{red}) y empleando NaNO ₃ (0.0007, 0.001, 0.01 y 0.1 M) de distinta concentración; y b) curvas de polarización de los tres tipos de membranas para una solución de NaNO ₃ 1×10 ⁻³ M [69]	83
Figura 2.39. Resultados de resistencia al transporte de la región 3 de las curvas de polarización para las membranas AFN (AFN), y AFN modificada con PANi y diferente carácter redox: estado reducido con -100 mV (PANi _{ox}) y oxidado con +600 mV (PANi _{red}) y empleando solución de NaNO ₃ de distinta concentración [69]	84
Figura 2.40. Curvas cronopotenciométricas de membranas modificadas con el compuesto PANi/PESNa a las que se les confirió un estado redox [69]	84
Figura 2.41. Número de transporte de NO ₃ ⁻ para membranas modificadas con PANi/PESNa con diferente carácter redox y a diferentes concentraciones de solución [69].....	85
Figura 2.42. Remoción de cloruro en electrodiálisis empleando una membrana AFN comercial y una membrana modificada con impregnación de a) PANi oxidada b) PANi/PESNa reducida [Tomado de 70]	85
Figura 4.1. Imagen de un corte de membrana AFX utilizado en este trabajo	99
Figura 4.2. Bosquejo de la celda de tres electrodos para modificar membranas.....	100
Figura 4.3. Voltamperograma de un sistema Ox + ne ⇌ Red en la que tanto Ox como Red son solubles [5].....	102
Figura 4.4. Voltamperograma del conjunto electrodo/membrana/solución en la región capacitiva de potencial en H ₂ SO ₄ 1 M a una velocidad de barrido de 100 mV·s ⁻¹ y los valores seleccionados de potencial y la velocidad de barrido utilizada para obtener C _{dl} . .	105
Figura 4.5. Diagrama de Nyquist para el sistema solución/membrana, inserto: circuito equivalente del sistema solución/membrana [6, 7]......	105
Figura 4.6. Bosquejo del dispositivo empleado en la determinación de la resistencia iónica por impedancia electroquímica [8]	106
Figura 4.7. Circuito equivalente empleado en programa de Nova para cálculo de resistencia iónica.....	107

Figura 4.8. Bosquejo del dispositivo empleado en la determinación del número de transporte: (1) celda de acrílico, (2) membrana de estudio, (3) electrodos de referencia, (4) agitadores, (5) multímetro (6) termómetro.....	108
Figura 4.9. Curva de potencial de membrana (E_m) en función del tiempo utilizado para la determinación del número de transporte.....	109
Figura 4.10. Representación gráfica del ángulo de contacto formado por la tangente de la interfase líquido-fluido (γ_{LV}) y la tangente de la interfase sólido-líquido (γ_{SL}) [editado de la referencia 14]	111
Figura 4.11. Dispositivo empleado en la determinación del flujo de permeabilidad de agua.....	113
Figura 5.1. Voltamperogramas de la membrana AFX (–) y del electrodo (–) en diferentes medios ácidos obtenidos a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y un electrodo de pasta: a) ácido sulfúrico, b) ácido nítrico y c) ácido clorhídrico 1 M. El electrodo tuvo un área aproximada de 1.33 cm^2	118
Figura 5.2 Voltamperograma de membrana AFX en ácido sulfúrico 1 M: a) acortando el límite de potencial de barrido anódico y c) acortando el límite de potencial de barrido catódico a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con sus respectivas gráficas de corriente de pico b) catódica y d) anódica en función del límite de inversión de potencial de barrido	119
Figura 5.3 Respuestas voltamperométricas de la membrana AFX en ácido sulfúrico 1 M sin desbaste (a) y después del desbaste mecánico (b) a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	120
Figura 5.4 a) Voltamperograma de membrana AFX en ácido sulfúrico 1M variando la velocidad de barrido desde 20 hasta $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y su respectiva b) gráfica de I_p en función de la velocidad de barrido para (●) pico anódico y (○) pico catódico.....	120
Figura 5.5 Gráficas de a) ΔE y b) $ I_{pa}/I_{pc} $ en función de la velocidad de barrido.	121
Figura 5.6 Respuesta voltamperométrica de la vinilpiridina en tetrafluoroborato de tetraetilamonio a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ adaptada de [1].....	121
Figura 5.7 Respuesta voltamperométrica de la membrana AFX en ácido sulfúrico 1 M por primera vez y después de ciclarla durante 80 ciclos a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	122

Figura 5.8 Voltamperogramas de la membrana AFX comercial antes y después de la imposición de potencial de -200 mV a tiempos de 0, 20, 40, 60 y 80 min.....	122
Figura 5.9. Resultados obtenidos del número de transporte de a) cloruro y b) nitrato, para la membrana AFX sin (●) y con (○) pretratamiento voltamperométrico	123
Figura 5.10. Resultados gráficos de la capacidad de intercambio de la membrana sin (●) y con (○) pretratamiento voltamperométrico.....	124
Figura 5.11. Resultados de porcentaje de humedad (% H ₂ O) de la membrana sin (●) y con (○) pretratamiento voltamperométrico.....	124
Figura 5.12. Resultados de resistencia (R) de la membrana antes (●) y después (○) de ser ciclada	125
Figura 5.13. Capacidad de intercambio iónico de membrana AFX sin modificar y sin imposición de potencial (○) y con imposición de potencial (●) en función del tiempo de pulso	125
Figura 5.14. Porcentaje de humedad de la membrana AFX sin modificar y sin imposición de potencial (○) y con imposición de potencial (●) en función del tiempo de pulso	126
Figura 5.15 Resistencia eléctrica de la membrana AFX sin modificar y sin imposición de potencial (○) y con imposición de potencial (●) en función del tiempo de pulso	126
Figura 5.16. Ángulo de contacto (●) y energía estática de arrastre (○) de la membrana AFX en función del tiempo de pulso de potencial de -200 mV	127
Figura 5.17. Número de transporte de nitrato para la membrana AFX sin modificar en función del tiempo de exposición al pulso de potencial de -200 mV.....	127
Figura 5.18. Número de transporte de cloruro para la membrana AFX sin modificar en función del tiempo de exposición al pulso de potencial de -200 mV.....	128
Figura 5.19. Voltamperogramas de membrana modificada con PANi en una solución ácida de H ₂ SO ₄ 1 M a una velocidad de barrido de 100 mV·s ⁻¹ utilizando un electrodo de pasta de grafito.....	130

Figura 5.20. Voltamperogramas de PANi depositada en una membrana en función de la velocidad de barrido (v) antes de aplicar el pulso de potencial y b) su correspondiente curva de corrientes máximas, I_p , en función de la velocidad de barrido. c) Curvas de pseudocapacitancia (Iv^{-1}) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido con su respectiva d) curva de porcentaje de la diferencia de carga entre ambos picos en función de la velocidad de barrido.....	133
Figura 5.21. a) Voltamperogramas de los depósitos de PANi en las membranas después de aplicar un potencial de -200 mV de 0 a 80 min, a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y b) gráfico de potencial de pico, E_a (del pico I_a), en función del logaritmo del tiempo de pulso (t_E).....	135
Figura 5.22. Número de transporte de Cl^- , $t_{\text{contraión}}$, empleando membranas modificadas con PANi (mM) y sin modificar con PANi (umM) con diferentes tiempos de pulso de potencial, t_E	138
Figura 5.23. Resultados de la capacidad de intercambio iónico de las membranas sin modificar (\circ) y modificadas con PANi ($--$) expuestas a un pulso de potencial de -200 mV en función del tiempo de exposición.....	139
Figura 5.24. Resultados de la resistividad de las membranas sin modificar (\circ) y modificadas con PANi ($--$) expuestas a un pulso de potencial de -200 mV en función del tiempo de exposición	140
Figura 5.25. Resultados del ángulo de contacto de la membrana sin modificar ($--$) y las membranas modificadas con PANi sin (\circ) y con (\bullet) imposición del pulso de potencial en función del tiempo de exposición.	141
Figura 5.26. Contenido de agua (% H_2O) de las membranas sin modificar ($--$) y modificadas con PANi (\circ), sometidas a la imposición del pulso de potencial en función del tiempo de exposición	144
Figura 5.27. Espectro infrarrojo de la membrana AFX y la membrana modificada con polianilina	145
Figura 5.28. Energía estática de arrastre (F) de las membranas modificadas con PANi sin imposición de pulso de potencial (\circ) y con imposición de pulso de potencial (\bullet) como función del tiempo de exposición	145

Figura 5.29. Análisis MEB de membranas modificadas con PANi, la cuales fueron expuestas a un pulso de potencial de -200 mV por un tiempo determinado de: a) 0 min, b) 20 min, c) 60 min and d) 80 min	147
Figura 5.30. Espectro de difracción de rayos X de las membranas modificadas con PANi y expuestas al pulso de potencial de -200 mV por un tiempo específico (como se indica en la leyenda de la gráfica)	148
Figura 5.31. Números de transporte de los iones cloruro y nitrato obtenidos empleando las membranas modificadas con diferente tiempo de pulso de potencial, t_E	149
Figura 5.32. Flujo de permeabilidad de agua a través de la membrana AFX comercial (--) y las membranas modificadas con PANi (●) en función del tiempo de exposición al pulso de potencial	150
Figura 5.33. Voltamperogramas de las membranas modificadas con PANi y PESNa a diferentes concentraciones en H_2SO_4 1 M.....	151
Figura 5.34. Capacitancia de la doble capa electroquímica a un potencial de 370 mV de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.....	152
Figura 5.35. Capacidad de intercambio iónico (CII) de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.....	153
Figura 5.36. Resistencia iónica de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa (●), y la membrana sin modificar (--), en función de la concentración de PESNa	154
Figura 5.37. Ángulo de contacto de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.....	155
Figura 5.38. Energía estática de arrastre de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.....	156
Figura 5.39. Número de transporte de nitrato de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.....	157
Figura 5.40. Número de transporte de cloruro de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa	157
Figura a.1 Mecanismo de electropolimerización de polianilina [1].	170

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Algunas aplicaciones de las membranas de intercambio catiónico y aniónico.....	5
Tabla 2.1 Conductividad eléctrica (S/cm) de polímeros conductores electrónicos en su estado dopado y desdopado [2, 5]	51
Tabla 2.2 Comparación de las características de la polimerización química y electroquímica de la PANi [18, 22, 23]	58
Tabla 2.3 Conductividad (σ) de la PANi en función de la temperatura de síntesis [28].	61
Tabla 4.1. Características principales de la membrana AFX [1].	99
Tabla 5.1 Datos de ΔE , I_a e I_c de las membranas analizadas en los diferentes medios ácidos.....	118
Tabla 5.2 ANOVA del número de transporte de nitrato de la membrana AFX.....	128
Tabla 5.3. ANOVA del número de transporte de cloruro de la membrana AFX.....	129
Tabla 5.4. Diferentes parámetros del par de picos I_a y I_c en función de la velocidad de barrido v : potencial de pico (E_p), corriente de pico (I_p), pseudocapacitancia ($Iv - 1$) y cantidad de carga (Q).....	133
Tabla 5.5. Parámetros obtenidos de los voltamperogramas de la Figura 5.21.....	136
Tabla 5.6. Características principales de los aniones cloruro y nitrato en solución acuosa a 25 °C [19].....	148
Tabla 5.7. Valores de corriente de pico I_a en función de la concentración de polielectrolito.....	151

TABLA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

Abreviatura	Definición
A ⁻	Aniones
CII	Capacidad de intercambio
CLSM	Microscopía confocal de barrido láser
CP	Cadena polimérica
E _D	Potencial de Donnan
ED	Electrodialisis
EPS	Sustancias poliméricas extracelulares
FCQ	Facultad de ciencias químicas
FEM	Fuerza electromotriz
LA	Ácido de Lewis
MEAM	Métodos Electroquímicos Asistidos con Membranas
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MFA	Microscopía de fuerza atómica
MIA	Membrana de intercambio aniónico
MIC	Membrana de intercambio catiónico
MII	Membrana de intercambio iónico
PA	Poliacetileno
PAni	Polianilina
PC	Polímeros conjugados
PCE	Polímeros conductores electrónicos
PCI	Polímeros conductores intrínsecos
PE	Polielectrolito
PEDOT	Poly (3,4-etilenedioxitiofeno)
PESNa	Poliestirensulfonato de sodio
PF	Polifurano
PPP	Poli(p-fenileno)
PTH	Politiofeno

PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
PPy	Polipirrol
PVK	Poli (N-vinil carbazole)
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo
S	Molécula de solvente
VC	Voltamperometría cíclica
VP	Vinilpiridina

Símbolo	Definición	Unidades
a	Coeficiente empírico del sistema.....	-
b	Coeficiente empírico del sistema.....	-
j	Densidad de corriente.....	A·cm ⁻²
t ^m	Número de transporte del contra-ión en la membrana	-
t _E	Tiempo de exposición al pulso de potencial	min
t _i	Número de transporte del contraion	-
t _{Cl⁻}	Número de transporte del ión cloruro en la membrana.....	-
t _{NO₃⁻}	Número de transporte del ión nitrato en la membrana.....	-
t _W	Tiempo de espera.....	s
z _i	Carga de la especie <i>i</i>	-
A	Área de la membrana.....	cm ²
C	Concentración de la solución.....	mol·m ⁻³
C _{COU} ^m	Concentración de contraiones en la membrana.....	mol·m ⁻³
C _{COU} ^s	Concentración de contraiones en la solución.....	mol·m ⁻³
C _{CO} ^m	Concentración de coiones en la membrana.....	mol·m ⁻³
C _{CO} ^s	Concentración de coiones en la solución.....	mol·m ⁻³
D	Coeficiente de difusión.....	m ² ·s ⁻¹
E _m	Potencial de membrana.....	V
F	Constante de Faraday.....	96485 C·mol ⁻¹
I	Corriente.....	A
I _{apl}	Corriente aplicada.....	A

Tabla de abreviaturas y símbolos

I_i	Corriente transportada por la especie i	A
I_{lim}	Corriente límite.....	A
I_t	Corriente total.....	A
M	Concentración molar.....	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
mM	Concentración milimolar.....	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
R	Constante universal de los gases.....	$8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
R_t	Resistencia total.....	Ω
S	Superficie polarizada de la MII.....	cm^2
T	Temperatura.....	K
T_1	Número de transporte de la especie i en la membrana.....	-
V_0	Constante de relajación.....	-
V_r	Potencial de pico de interés.....	V
V_W	Potencial de espera.....	V
γ_i	Coefficiente de actividad de la especie i en solución.....	-
γ_i^m	Coefficiente de actividad de la especie i en la membrana.....	-
δ	Espesor de la capa de difusión.....	m
δ_V	Pendiente logarítmica de relajación.....	V
ε	Fracción no conductora de la membrana.....	-
κ_i	Conductividad equivalente de la especie i	$\text{S}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$
λ_i^0	Conductividad molar a dilución infinita de la especie i	$\text{S}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$
μ_s	Potencial químico de la especie i en solución.....	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
μ_m	Potencial químico de la especie i en la membrana.....	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
μ_m^0	Potencial químico estándar de la especie i en la membrana....	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
μ_s^0	Potencial químico estándar de la especie i en la solución	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\bar{\mu}_s$	Potencial electroquímico de la especie i en solución.....	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\bar{\mu}_m$	Potencial electroquímico de la especie i en la membrana.....	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
τ	Tiempo de transición.....	s
φ_{Don}	Potencial de Donnan.....	V

RESUMEN

El uso de las membranas de intercambio iónico a lo largo de los últimos años ha aumentado, en virtud de su versatilidad de aplicación para distintos procesos como tratamiento del agua, remoción de contaminantes de agua, e incluso generación de energía eléctrica. En éstos, la selectividad de la membrana es importante, la cual puede ser modulada para membranas comerciales mediante la modificación con depósitos de otros materiales, por ejemplo, polímeros conductores electrónicos (PCE) y polielectrolitos (PE). Entre los PCE sobresale la polianilina (PAni) por su síntesis relativamente fácil y su característica para modular su conducción eléctrica en función de su efecto memoria. Por otro lado, uno de los polielectrolitos usado en la modificación de membranas de intercambio iónico es el poliestirensulfonato de sodio (PESNa), el cual aporta propiedades interesantes, como la adición de carga que influye en el grado de hidrofiliidad de la superficie.

En este trabajo de investigación se estudió el efecto memoria de los depósitos hechos con PAni y el efecto de distintas concentraciones de PESNa (en depósitos de PAni sin efecto memoria) depositados en la superficie de membranas de intercambio aniónico sobre las propiedades de las mismas. Las membranas fueron modificadas con la técnica de voltamperometría cíclica y el efecto memoria de la PAni fue inducido asignando un pulso de potencial de -200 mV (respecto a electrodo de referencia Ag/AgCl) por diferentes tiempos. Entre los resultados más relevantes se encontró que el efecto memoria de la PAni depositada sobre la membrana favorece la selectividad de la membrana hacia iones nitrato, ya que aumentó su número de transporte; además se incrementó el grado de hidrofobicidad de la membrana, lo que fue comprobado por medio del aumento del ángulo de contacto y decremento en el porcentaje de agua de la membrana. Esto se asoció a los cambios estructurales que sufrió la PAni con la asignación del pulso de potencial, el cual la convirtió a su estado reducido: leucoemeraldina, la cual es conocida por ser mayormente hidrofóbica. Posteriormente, al estudiar el efecto de la concentración de PESNa en la solución de síntesis, primeramente, se comprobó que la presencia del polielectrolito favorece la polimerización de PAni sobre la membrana, ya que se disminuye la formación de subproductos de polimerización, lo cual fue comprobado mediante estudios voltamperométricos. En la primera región de concentraciones evaluadas (0, 2.5 y 5×10^{-3} M) se encontró que el ángulo de contacto, la rugosidad y la resistencia iónica aumentaron, lo cual fue asociado al efecto estérico del polielectrolito sobre las moléculas de

agua. El número de transporte del ion cloruro disminuyó, como consecuencia de la repulsión electrostática del polielectrolito sobre el ión y su esfera de solvatación, ya que se dificultó su paso a través de la membrana.

Palabras clave: PANi, efecto relajación, polielectrolito, membrana de intercambio iónico.

ABSTRACT

The use of ion exchange membranes has increased in recent years, due to their versatility for different processes such as water treatment, removal of water contaminants, and even electricity generation. In these, the selectivity of the membrane is important, which can be modulated for commercial membranes by modification with deposits of other materials, for example, electronic conductive polymers (PCE) and polyelectrolytes (PE). Among the PCE, polyaniline (PAni) stands out for its relatively easy synthesis and its ability to modulate its electrical conduction based on its memory effect. On the other hand, one of the polyelectrolytes used in the modification of ion exchange membranes is sodium polystyrene sulfonate (PESNa), which provides interesting properties.

In this research work, the memory effect of deposits made with PAni and the effect of different concentrations of PESNa (in PAni deposits without memory effect) in the deposit on the transport properties of anion exchange membranes were studied. The membranes were modified with the cyclic voltammetry technique and the memory effect of the PAni was created by assigning a potential pulse of -200 mV (respect to reference electrode Ag/AgCl) for different times. Among the most relevant results, it was found that the memory effect of the PAni deposited on the membrane favors the selectivity of the membrane towards nitrate ions, since its transport number increased. In addition, the degree of hydrophobicity of the membrane increased, which was verified by means of the increase in the contact angle and decrease in the percentage of water in the membrane. This was associated with the structural changes that PAni underwent with the assignment of the potential pulse, which converted it to its reduced state: leucoemeraldine, which is known to be mostly hydrophobic. Subsequently, when studying the effect of the concentration of PESNa in the synthesis solution, firstly, it was verified that the presence of the polyelectrolyte favours the polymerization of PAni on the membrane, since the appearance of polymerization by-products is reduced, which was verified by means of voltammetric studies. In the first region of concentrations evaluated (0, 2.5 and 5×10^{-3} M) it was found that the contact angle, roughness and ionic resistance increased, which was associated with the steric effect of the polyelectrolyte on the water molecules. The transport number of the chloride ion decreased, and this was a consequence of the electrostatic

repulsion of the polyelectrolyte on the ion and its solvation sphere, since its passage through the membrane was hindered.

Keywords: PANi, relaxation effect, polyelectrolyte, ion exchange membrane.

INTRODUCCIÓN

Las membranas de intercambio iónico son materiales delgados de naturaleza polimérica, cuyos diversos atributos han permitido aplicarlas en diversos dominios, proporcionando soluciones a problemas que aquejan a la humanidad. Por ejemplo, la desalinización de agua salobre, como el agua de mar, utilizando membranas de intercambio iónico, es una metodología que se encuentra consolidada y que en algunos países representa la única opción para acceder a agua con calidad para consumo humano. Por otra parte, en estado no consolidado se encuentran metodologías como los gradientes de salinidad o la electrodiálisis inversa, que podrían ofrecer una opción adicional en la generación de energía, en vista de la disminución de las reservas de los combustibles fósiles. En esta misma categoría se encuentra que estos materiales podrían utilizarse para la recuperación o neutralización de algún componente de interés presente en aguas industriales de desecho o domésticas. Por ejemplo, en esta clasificación de compuestos de interés se encuentra el agua misma o los fármacos no controlados. No obstante, una limitante de los métodos que utilizan membranas de intercambio iónico es que las membranas existentes en el mercado, dominado por el proceso de desalinización, no poseen las propiedades idóneas para nuevas aplicaciones y desarrollar nuevas membranas es un proceso bastante complejo. En virtud de esto se encuentra abierta la opción de buscar materiales que le confieran a las membranas existentes las propiedades necesarias para que puedan ser utilizadas en estos campos de interés.

Un material que despierta gran interés es la polianilina, dado que posee una gran variedad de propiedades fisicoquímicas que podrían influir favorablemente en las nuevas propiedades deseables de las membranas, para esas posibles aplicaciones. La polianilina es catalogada como polímero conductor electrónico, por lo que sus propiedades son resultado de la combinación de las propiedades de los materiales poliméricos orgánicos con la conductividad eléctrica de los metales. Un aspecto a resaltar es que este tipo de materiales pueden ser sintetizados sobre o dentro de las membranas de intercambio iónico y por ende es posible conferirle alguna característica específica que impacte directamente en las propiedades de transporte de la membrana. Con base en esta óptica diversos equipos de investigación han preparado nuevas membranas de intercambio haciendo modificaciones con polianilina [1]. Así, en la literatura se encuentran diversos ejemplos de metodologías para obtener estos polímeros sobre o en una membrana de intercambio iónico con una propiedad en particular [2]. Por ejemplo, las metodologías electroquímicas ofrecen una vía excelente para controlar diversos parámetros del polímero cuando éste se encuentra depositado en la membrana. Además, el control de alguna de las variables electroquímicas en el polímero, potencial o corriente, pueden develar fenómenos que eventualmente se podrían utilizar para modular las propiedades de las membranas modificadas con polianilina. Este es el caso del efecto memoria que se ha observado en varios de los polímeros conductores electrónicos [3]. Este fenómeno ocurre cuando la polianilina es sometida a un pulso de potencial negativo (respecto al potencial del pico en el voltamperograma asociado a la transición de leucoemeraldina a emeraldina), en un intervalo bien definido, durante un tiempo determinado.

De acuerdo con el valor de potencial se pueden observar cambios estructurales en la morfología del polímero que afectan el tamaño de sus canales interiores y por consiguiente en diversas propiedades como la afinidad al agua, el balance hidrofóbico/hidrofílico de su superficie o el intercambio iónico con la solución [4].

En la literatura no existen investigaciones sobre los procesos que se desarrollan por la imposición de un pulso de potencial negativo (efecto memoria o relajación) cuando la membrana es modificada con polianilina, así como sus efectos sobre sus propiedades de transporte iónico. Por lo tanto, se decidió estudiarlos utilizando una membrana comercial selectiva a aniones.

Adicionalmente, es importante mencionar que el proceso de selectividad de una membrana de intercambio iónico toma lugar en la zona interfacial formada por la membrana y la solución adyacente a su superficie. Debido a esto, todo componente que se encuentre en ese lugar afectará la interacción entre los iones que intentan atravesar la membrana con la superficie de ésta. En virtud de esto se propuso adicionar a los depósitos de polianilina sobre la membrana cantidades variables (inclusiones) de un polielectrolito aniónico y caracterizar sus propiedades de transporte. Debe considerarse que, estas inclusiones en los depósitos de polianilina incrementan la presencia de cargas negativas en la membrana, contribuyendo a debilitar las interacciones electrostáticas atractivas con el contraión, lo que puede conferir a la membrana diferentes características en virtud de su afinidad por el agua, como variaciones en su resistencia eléctrica, alteraciones en su grado de hidrofiliidad o su afinidad por iones de diferente grado de hidratación, etcétera.

Nuevamente, en la literatura no existen reportes relacionados con este tópico, debido a lo cual se consideró pertinente incluirlo en este trabajo de tesis.

La organización de este trabajo se divide en 5 capítulos, en los dos primeros se abordan con relativo detalle los fundamentos sobre las propiedades de las membranas de intercambio iónico, principalmente su selectividad y transporte iónico, así como el estado del arte acerca de la modificación de membranas de intercambio iónico con polímeros conductores electrónicos y/o polielectrolito; además, se explica el dopado de la polianilina. En los capítulos 3 y 4 se plantea la justificación y los principales objetivos de este trabajo, así como las metodologías experimentales empleadas, elementos y materiales utilizados en la implementación de las membranas modificadas. En el Capítulo 5 se presenta la discusión de los resultados obtenidos. Finalmente, al terminar los capítulos de contenido, se reúnen las principales conclusiones derivadas de este trabajo.

Referencias bibliográficas

- [1] S. Rascón, M. Castillo, I. Santos, G. Tiburcio, D. Rodríguez, T. del Castillo, J. Encinas, J. Valenzuela, J. Quiroz, B. García L. Quiroz; P. Herrera, J. Álvarez, J. Ramírez, L. Quiroz; Selective adsorption of gold and silver in bromine solutions by acetate cellulose composite membranes coated with polyaniline or polypyrrole; *Polym. Bull.* 75 (2018) 3241.
- [2] R. Xie, Z. Li; Self-made anion-exchange membrane with polyaniline as an additive for sulfuric acid enrichment; *Chem. Eng. J.* 341 (2018) 298.
- [3] C. Odin, M. Nechtschein; Slow relaxation in conducting polymers: influence of the wait potential; *Synth. Met.* 55 (1993) 1287.
- [4] A. Montes, J. Quezada, N. Jiménez, J. Ávila, B. Yañez; Influence of anion hydration status on selective properties of a commercial anion exchange membrane electrochemically impregnated with polyaniline deposits; *RSC Adv.* 7 (2017) 25208.

CAPÍTULO 1

Membranas de intercambio iónico

1.1 Introducción

Hoy en día, las diferentes sociedades en el mundo enfrentan retos particulares relacionados con el incremento poblacional. Por ejemplo, se estima que en los próximos 50 años se duplicará la población mundial [1]. En este sentido, tal situación impone la necesidad de proveer una serie de bienes y servicios como electricidad, o agua potable, a esa sociedad en crecimiento.

En estos casos la electroquímica, como otras disciplinas, ofrece opciones que pueden contribuir a una solución. Estas opciones son los métodos electroquímicos asistidos con membranas (MEAM), entre los cuales se cuenta, por ejemplo, la electrodiálisis (ED), la deionización capacitiva (DIC), las celdas microbianas (CM), la electrodiálisis inversa (EDI), los gradientes de salinidad (GS), etc. En todos ellos se tiene a la membrana de intercambio iónico (MII) como actor principal.

Es tal la importancia de estos materiales, no sólo para sus potenciales aplicaciones en la generación de energía o administración del agua, que el interés en su estudio en los últimos diez años ha encontrado una tendencia sorprendente [2] que ha duplicado prácticamente el número de artículos, como se puede apreciar en la Figura 1.1 [3], para aplicaciones en celdas de combustible.

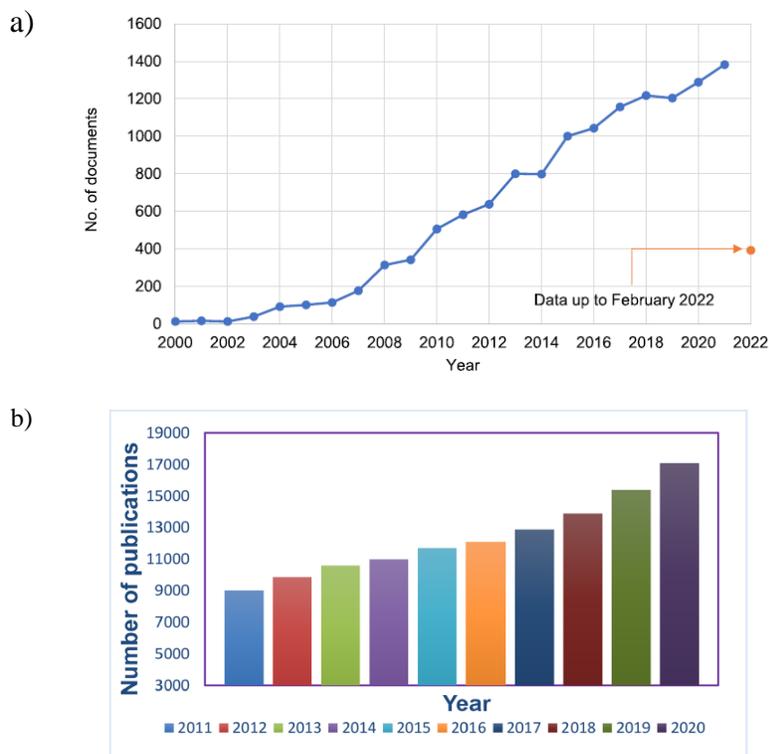


Figura 1.1 Tendencia en el número de trabajos y reportes relacionados con las MII: (a) en celdas microbianas [3] y (b) en celdas de combustible [4].

Dado que el buen desempeño de los MEAM pasa por comprender el papel que juega la membrana en cada uno de ellos. A continuación, se abordarán los conceptos más importantes de estos materiales.

1.2 Componentes de una membrana de intercambio iónico y su clasificación

Una MII se encuentra constituida por una matriz polimérica y un tejido de refuerzo inertes [5, 6] que le confiere estabilidad mecánica, en la Figura 1.2 se muestra la micrografía de una MIC [6]. La matriz, a su vez, se encuentra funcionalizada por grupos ionizables que están unidos a ella covalentemente, conocidos como cargas fijas. Además, la matriz polimérica en la membrana es un esqueleto que posee cierto grado de entrecruce, es decir, interconexiones entre las cadenas del polímero que forman una red. Ese entrecruce le confiere cierta porosidad a la membrana y constituye así los canales por los cuales transitan los iones, a este proceso de movimiento iónico a través de los canales de la membrana se conoce como transporte iónico.

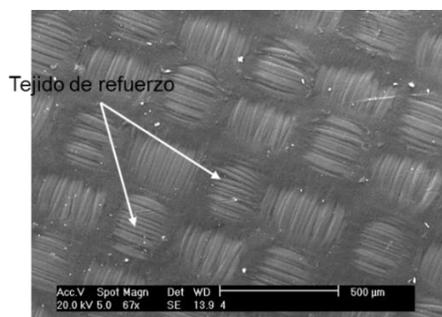


Figura 1.2 Micrografía de SEM de una membrana de intercambio catiónico comercial en el que se observa la estructura del tejido de refuerzo [6].

El transporte iónico en estos materiales está influenciado por el tipo de cargas fijas presentes en el material y la naturaleza de los iones que intentan atravesarla (especies móviles), debido a las interacciones electrostáticas que se desarrollan entre ellas. En el caso de que todos los grupos ionizables en la membrana posean el mismo signo de carga, se tiene una membrana homopolar. En cuanto a las especies móviles, que entre sus funciones está conferir electroneutralidad a la membrana, se clasifican en contraiones si poseen carga de signo opuesto a la carga de las especies fijas. Si las especies iónicas móviles poseen una carga igual a la de las cargas fijas se denominan co-iones (ver Figura 1.3). De este modo existen dos categorías de MII homopolares. Una membrana que posee cargas fijas negativas, denominadas como de intercambio catiónico (MIC), permitirá principalmente el paso a las especies móviles que portan una carga positiva (cationes). Mientras que la otra es una membrana con cargas fijas positivas, conocidas como de intercambio aniónico (MIA), permitirá mayoritariamente el paso de especies portadoras de carga negativa (aniones).

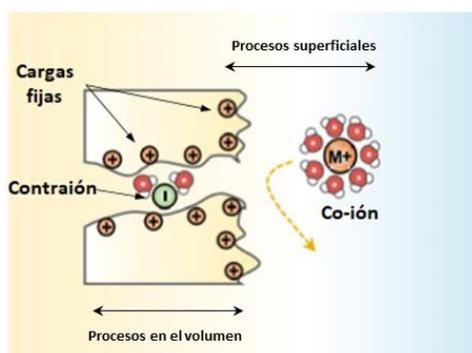


Figura 1.3 Ilustración del proceso de transporte iónico en una membrana de intercambio aniónico, en la que además se pueden apreciar las cargas fijas, los contraiones y los coiones [figura adaptada de: 7].

En lo que concierne a los grupos fijos ionizables que se cuentan para las MIA, el grupo amonio es el predominante, en virtud de su relativo fácil proceso de unión a la matriz

polimérica de la membrana, a pesar de su baja tolerancia a los ambientes altamente alcalinos [8, 9]. En el caso de las MIC, el grupo sulfónico es el más utilizado [9]; no obstante, en la literatura se han propuestos otros grupos ionizables como los grupos fosfórico o derivados azol (grupos que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno) [9]. Para las MIA también se ha estudiado cationes de compuestos nitrogenados, como el guanadinium, o a base de fosforo, como los derivados de fosfinas [9]. Cabe señalar que esta búsqueda de los mejores grupos ionizables se lleva a cabo teniendo en mente dos características principales:

- (a) Ser completamente ionizables, es decir, poseer una naturaleza química que les confiera una ionización completa cuando estén en contacto con agua, y
- (b) Poseer en su estructura un medio (grupo funcional químico) que permita su enlazamiento covalente al esqueleto polimérico de la membrana.

Por otra parte, las membranas de intercambio pueden, de acuerdo con la forma en que están distribuidas las cargas fijas en la matriz polimérica, clasificarse en homogéneas, si las cargas fijas están distribuidas homogéneamente en todo el cuerpo de la membrana, y en heterogéneas, si no lo están [10]. En la Figura 1.4 se muestra una clasificación de las membranas de intercambio iónico de acuerdo con su polaridad y su distribución de cargas.

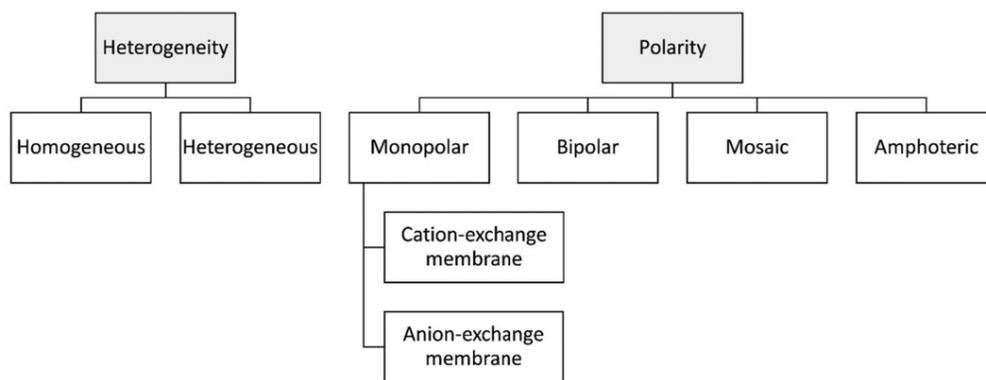


Figura 1.4 Clasificación de las membranas de intercambio iónico de acuerdo a la distribución de los grupos fijos y al signo de su carga [11].

1.3 Dominios de aplicación de las membranas de intercambio iónico

En la literatura se pueden encontrar ejemplos de aplicaciones de las membranas de intercambio iónico homopolares, entre los cuales sobresalen la generación de energía a través de las celdas de combustible o las celdas de flujo redox para las MIA. En tanto que, para las MIC se encuentran la producción de intermediarios para la producción de fertilizantes, la

obtención de agua potable a partir del agua de mar, o para la innovación de metodologías de descontaminación de efluentes acuosos (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Información sobre algunas aplicaciones de las membranas de intercambio catiónico y aniónico.

Tipo de membrana	Ejemplos	Referencia
Membrana de intercambio aniónico (MIA)	Celdas de combustible	[12] M. Hren, M. Bozic, D. Fakin, K. Kleinschek, S. Gorgieva, Alkaline membrane fuel cells: anion Exchange membranes and fuels; <i>Sustainable Energy Fuels</i> 5 (2021) 604.
	Reconversión ácida	[13] M. Khan, J. Su, L. Guo; Preparation and characterization of high-performance anion exchange membranes for acid recovery; <i>Desalin. Water Treat.</i> 209 (2021) 144.
	Baterías de flujo redox	[14] S. Maurya, S. Shin, Y. Kim, S. Moon; A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries; <i>RSC Adv.</i> 5 (2015) 37206.
Membrana de intercambio catiónico (MIC)	Producción de amoníaco	[15] K. Yang, M. Qin; The Application of Cation Exchange Membranes in Electrochemical Systems for Ammonia Recovery from Wastewater; <i>Membranes</i> 11 (2021) 494.
	Desalinización del agua de mar	[16] A. Alab, A. AlHajaj, L. Cseri, G. Szekely, P. Budd, L. Zou; Review of nanomaterials-assisted ion exchange membranes for electromembrane desalination; <i>npj Clean Water</i> 1 (2018) 10.
	Descontaminación de efluentes acuosos	[17] R. McNair, G. Szekely, R. Dryf; Ion-Exchange Materials for Membrane Capacitive Deionization; <i>ACS ES&T Water</i> 1 (2021) 217.

No obstante, la variedad de dominios de aplicación, las membranas de intercambio iónico deben de ser mejoradas con el propósito de asegurar el éxito de éstas y futuras aplicaciones [18]. En este sentido, las estrategias existentes de modificación son variadas, pero se pueden clasificar en dos enfoques esenciales: (a) preparación de nuevas membranas con propiedades específicas [19, 20]; o (b) modificación de membranas existentes para conferirles por algún medio, las propiedades requeridas en la aplicación [21, 22.]. Cabe señalar que en ambas ópticas existen ventajas y áreas de oportunidad; sin embargo, cabe señalar que en el caso de modificar las propiedades de las membranas existentes se parte de una serie de propiedades que sirven como referencia, la cual guía la eficiencia de la estrategia utilizada de modificación [23].

Así, y considerando que el transporte iónico se produce en el volumen de la membrana, pero se inicia a partir de su superficie [24]; se ha propuesto que para influir sobre la afinidad entre la membrana y el ion que la intenta atravesar, la cantidad de cargas fijas disminuya o aumente el espesor de la membrana [24].

Por supuesto, la variedad de procesos que toman lugar durante este transporte iónico es más compleja. Por ejemplo, en la literatura se encuentran reportes de la modificación del cuerpo de la membrana con materiales tales como el grafeno, polímeros conductores electrónicos (PCE) o nanopartículas [25, 26].

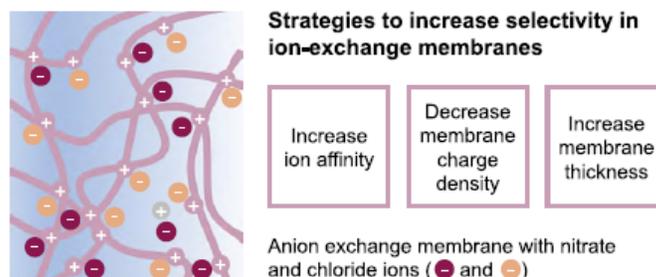


Figura 1.5 Estrategias actuales para incrementar la selectividad de las membranas de intercambio iónico [24].

De igual modo se ha propuesto modificar sólo la superficie utilizando polielectrolitos o PCE, como el polipirrol o la polianilina [27, 28]. Independientemente de la estrategia, los materiales anteriormente mencionados tienen la particularidad de poseer una característica, o propiedad, que impactará favorablemente en el transporte iónico de la membrana una vez hecha la modificación.

1.4 Propiedades de membranas

Como ya se mencionó anteriormente, el éxito de los MEAM depende de la membrana o membranas utilizadas. Debido a esto se solicita, para la gran parte de aplicaciones, que entre las propiedades más deseables en una membrana de intercambio iónico se encuentren (Figura 1.6):

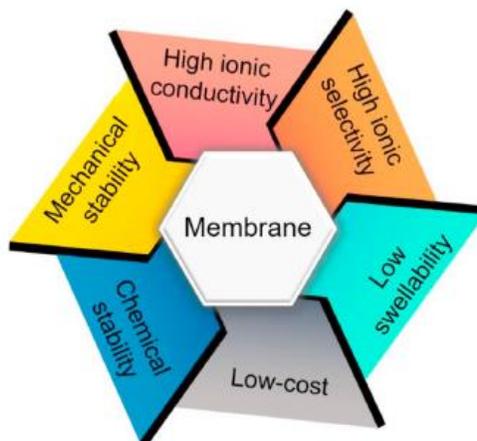


Figura 1.6. Diagrama de las propiedades deseables de una membrana de intercambio iónico [29].

- Alta selectividad. Debe poseer una alta capacidad de permitir el paso a los contraiones y rechazar a los coiones.
- Alta conductividad iónica. Esta característica está relacionada a la capacidad de permitir el transporte iónico de los contraiones, los cuales se deben desplazar sin mayores obstáculos a través de los microcanales de la membrana.
- Buena estabilidad mecánica. Debido a que la MII se encontrará en contacto con una solución en movimiento, la membrana deberá ser capaz de soportar la presión ejercida sobre sus dos caras.
- Alta estabilidad química. Es importante que la MII sea estable en todo el intervalo de pH, desde 1 a 14, y en la presencia de agentes oxidantes.
- Baja mojabilidad. El efecto de la afinidad de la membrana por el agua, debido por ejemplo a una alta concentración de cargas fijas solvatadas, es una disminución de la selectividad y de su estabilidad mecánica.
- Bajo costo. Debe de poseer una baja resistencia eléctrica a fin de que, entre más baja sea, los costos de la aplicación electroquímica sean menores.

La caracterización de estas propiedades se lleva a cabo a través de la medición de distintos parámetros, los cuales se clasifican en tres categorías [30]: a) físico-mecánicos; b) de transporte; y c) estructurales. Entre los primeros se encuentra el contenido de agua, las propiedades de adsorción, el espesor, la estabilidad térmica y química. Entre las segundas están la conductividad eléctrica iónica, la permeabilidad de difusión y el flujo electroosmótico, el número de transporte del contraión, coion o del agua, la capacidad de intercambio iónico; entre otras. En la tercera categoría la aplicación de técnicas como difracción de rayos X, análisis de infrarrojo, espectroscopía electrónica de barrido y otros métodos ópticos, permite determinar características de su estructura a diferentes escalas.

Un análisis de estas propiedades lleva a considerar que las membranas son afectadas en diferentes grados por el material base del que están hechas, el tipo y la concentración de las cargas fijas. El material base determina en gran medida la estabilidad mecánica, química y térmica de la membrana, mientras que el tipo y la concentración de los iones fijos determina su selectividad y conductividad eléctrica iónica. Aunque en menor medida, las cargas fijas también tienen un efecto significativo en las propiedades mecánicas de la membrana,

especialmente en el grado de hinchamiento [30], el cual puede ocurrir por el atrapamiento de moléculas de agua entre las cadenas de la matriz polimérica o por la solvatación de las cargas fijas.

Como resulta evidente, es difícil optimizar las propiedades de una membrana de intercambio iónico, sin afectar negativamente otras. Por ejemplo, por mencionar un caso, un alto grado de entrecruce de la red polimérica mejora la fuerza mecánica de la membrana, pero incrementa la resistencia eléctrica de la misma. Una alta concentración de cargas fijas en la matriz de la membrana provoca una baja resistencia eléctrica pero eleva el grado de hinchamiento y disminuye la estabilidad mecánica. Así, un incremento en la cantidad de cargas fijas favorecerá la absorción del agua aumentando la mojabilidad pero disminuyendo la selectividad y estabilidad de la membrana. Esta situación conlleva a que, un aumento del contenido de agua en las membranas, provoca una disminución en la constante dieléctrica, lo cual podría reducir la ionización de los grupos fijos [31]. Este fenómeno es común en las membranas hechas a base de polímeros lineales, los cuales se vuelven más hidrofílicos cuando se les adicionan cargas fijas extras.

1.4.1 Selectividad de una membrana de intercambio iónico

Una propiedad fundamental de las membranas es la selectividad (permselectividad), la cual está determinada en gran medida por la situación y/o proceso donde se utiliza [32]. Por ejemplo, en la mayoría de los casos donde se utiliza una membrana selectiva junto con un campo eléctrico (electrodialisis, celdas redox o en gradientes de concentración), la selectividad se define en función del transporte favorecido de los contraiones. En tal caso la selectividad depende de la capacidad que posee la membrana para permitir el transporte de los contraiones con respecto a los coiones. En estos procesos, el campo eléctrico ejerce una fuerza que produce un desplazamiento de todos los iones (en sentido al campo o en dirección contraria), no solo a través de la membrana, sino en las soluciones adyacentes, como puede apreciarse en la Figura 1.7. De este modo la corriente eléctrica correspondiente al transporte iónico en la membrana, es deseable sea transportada exclusivamente por los contraiones, dando lugar a una membrana ideal de intercambio iónico.

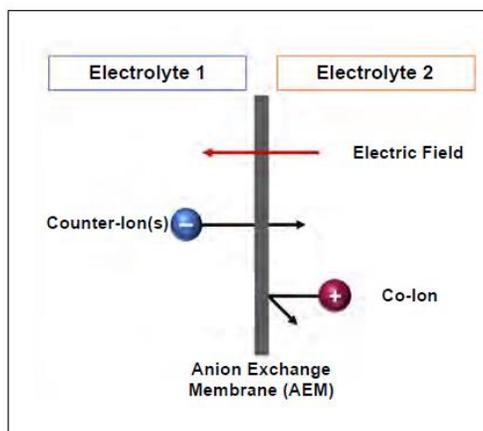


Figura 1.7 Representación esquemática de la selectividad de una membrana de intercambio aniónico [32].

En tal caso, el desplazamiento de los coiones (especies de la misma carga que los grupos fijos ionizables) a través de la membrana es nulo. Así, este tipo de selectividad es generalmente analizada en términos del número de transporte del contraion, el cual cuantifica la fracción de la corriente que transporta, I_i , a través de la membrana.

$$t_i = \frac{I_i}{I_T} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde I_T es la corriente total que atraviesa a la membrana.

Idealmente en términos del número de transporte del contraion, entre más cercano a 1 sea dicho parámetro, más selectiva será la membrana. Una mayor selectividad significa que el coion será mayormente excluido de la membrana.

En el ámbito práctico, el número de transporte del contraion en una membrana se puede encontrar entre 0.9 y 0.99 [33], lo que implica que la presencia irremediable, aunque marginal, del coion, lo cual es indicio de la disminución de su selectividad.

Es interesante analizar los parámetros que juegan un papel importante en la selectividad de una membrana de intercambio y por consiguiente en el número de transporte del contraion. Por ejemplo, la selectividad puede ser afectada por la concentración de cargas fijas en la membrana, el grado de entrecruce y la concentración de la solución o soluciones con las que tiene contacto. Así, por ejemplo, a mayor concentración de cargas fijas se favorecerá el paso del contraión a través de la membrana, en tanto que el coion será mayormente repelido; así, el número de transporte del contraion se acercará a la unidad. Por otro lado, conforme el grado de entrecruce de la membrana se incremente, se dificultará más el paso del contraion y su número de transporte disminuirá. Sin embargo, es importante buscar que el canal no sea

demasiado abierto, porque si lo es no habrá suficiente atracción electrostática entre las cargas fijas ionizables y el contraion, por lo que la selectividad iónica de la membrana podría verse afectada. Con respecto a la concentración de la solución o soluciones en contacto con la membrana, también juegan un papel importante en el valor del número de transporte. Por ejemplo, en una solución de concentración alta, tanto la concentración del coion como la del contraion serán altas, por lo que el coion competirá contra el contraion por cruzar a la membrana. Este fenómeno conlleva que las repulsiones electrostáticas entre los coiones y las cargas fijas sean atenuadas y por lo tanto el coion atravesará a la membrana provocando un aumento de su presencia en la solución adyacente a su superficie. Esto impactará directamente en la selectividad de la membrana ya que el número de transporte de ambas clases de especies será afectado. En una situación así el transporte de la corriente que atraviesa a la membrana será repartido entre los coiones y contraiones, encontrándose que la contribución del coion será proporcionalmente mayor a su presencia en la membrana, y por tanto se presentará una disminución en el número de transporte del contraion. Esto quedó evidenciado en el trabajo de Ávila et al. [34], quienes estudiaron el efecto de la concentración de soluciones de NaCl en contacto con una membrana de intercambio aniónico comercial, Figura 1.8.

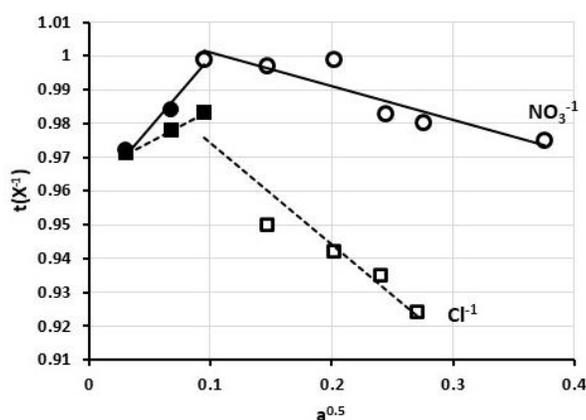


Figura 1.8 Número de transporte de cloruro y nitrato en la membrana AFN en función de la actividad de las soluciones de NaCl y NaNO₃ a temperatura ambiente [figura adaptada de: 34].

En la Figura 1.8 se muestra el número de transporte de dos contraiones para una membrana de intercambio aniónico, en función de actividad, $a^{0.5}$. En la literatura se indica que características del contraion tales como el tamaño, grado de hidratación y valencia, influyen en el transporte del ion a través de la membrana [34]. Por ejemplo, se ha podido establecer

que, entre mayor sea el tamaño del ion más podría dificultarse su paso a través de la membrana. Por otro lado, si es muy pequeño puede no ser suficientemente atraído por las cargas fijas de las membranas, por lo que su transporte podría ser menor. El grado de hidratación del ion también puede ser un factor importante en el número de transporte. En el caso de membranas más hidrofílicas, sus canales son más abiertos y por lo tanto permitirán con más facilidad el paso de los iones más hidratados. En cambio, si el canal o el tamaño del poro de la membrana es angosto, se dificultará el paso de los iones más hidratados. En la Figura 1.8 puede observarse que el número de transporte de nitrato es mayor que el del ion cloruro en todo el intervalo de concentraciones evaluadas. De acuerdo con la literatura [34, 35], el anión cloruro está más hidratado, por lo que es mayormente rechazado por un ambiente hidrofóbico de la membrana comercial. De la misma manera, la valencia del ion puede intervenir en el valor de la propiedad en cuestión de tal forma que los iones monovalentes serán favorecidos cuando el canal de la membrana sea más angosto.

1.5 Efectos externos que pueden disminuir la selectividad de una membrana de intercambio iónico

En los párrafos anteriores se discutieron algunos de los parámetros relacionados con una característica propia de la membrana, los cuales pueden eventualmente afectar la selectividad; sin embargo, existen efectos externos relacionados con algún componente de las soluciones con las que tiene contacto la membrana, que hacen que la selectividad disminuya. A continuación, se abordan los efectos más característicos.

1.5.1 Degradación de la membrana

La degradación juega en contra de la selectividad de las membranas de intercambio iónico, la cual puede ser originada por las condiciones de operación de la técnica donde es utilizada o por el ambiente que la rodea (componentes o condiciones agresivas). La primera puede deberse a la presión y al flujo volumétrico de la solución, mientras que la segunda puede ocurrir como resultado del pH o la temperatura de las soluciones de trabajo. Dependiendo del proceso donde sean empleadas las membranas de intercambio iónico, ellas deben ser capaces de tolerar un intervalo amplio de temperatura, que puede variar entre 20 y 40°C, como en el caso de la electrodiálisis [36], o hasta 80°C, como es el caso de las celdas de

combustible [37]. Asimismo, una presión de contacto no uniforme, alta temperatura y cambios drásticos de temperatura también deteriorarán físicamente a la membrana. Además, dentro de esta categoría de efectos, la degradación mecánica es generalmente la causa de fallas tempranas de las membranas, pudiendo presentarse como grietas, hoyos, desgarros o deformaciones. La causa más común de este tipo de degradación es una inadecuada humidificación, la cual puede presentarse durante el almacenamiento de la membrana, lo que la fragiliza durante su uso.

En el caso de los efectos químicos, los ambientes alcalinos y las altas temperaturas pueden provocar la degradación de la membrana por el ataque de iones OH^- tanto a su matriz polimérica como a sus grupos funcionales. Cuando una membrana se degrada el soporte polimérico puede presentar agujeros, deformaciones, pérdida de los grupos funcionales o alteración de su naturaleza química por el ataque nucleofílico de distintas especies presentes en solución [38].

1.5.1.1 Mecanismo de degradación química

En cuanto a la degradación de las membranas de intercambio iónico por vía química se ha reportado que está relacionada con el desplazamiento directo nucleofílico y la eliminación de Hoffman del β -hidrógeno [39, 40]. En el primer caso, la ruta es a través del desplazamiento de un metilo, que forma parte del grupo amonio, produciendo metanol, o también se puede dar la sustitución directa en el carbono bencílico al grupo amonio (Figura 1.9). La segunda ruta de degradación consiste en la eliminación de un β -hidrógeno de uno de los carbonos del anillo bencénico, que forma parte del esqueleto polimérico, provocando la formación del doble enlace con el carbono bencílico y la separación del grupo amonio de la molécula, Figura 1.9 [41].

Se ha reportado que, la adición de cadenas alifáticas al grupo amonio contribuye a la formación de una fase bien hidratada que produce una alta conductividad eléctrica iónica; además disminuye la velocidad de degradación del amonio [42]. Esto se debe a la presencia del carbono bencílico, ya que la carga del catión puede deslocalizarse hacia dicha cadena y estabilizarse. Sin embargo, dicho estudio se basa sólo en el grupo amonio aislado y no como parte de la membrana de intercambio iónico. Recientemente un grupo de investigadores evaluaron dicha teoría en membranas de intercambio aniónico y no encontraron una mejora

significativa en la degradación de la membrana en ambientes alcalinos, más sí se apreció una menor disminución de su capacidad de intercambio iónico [43].

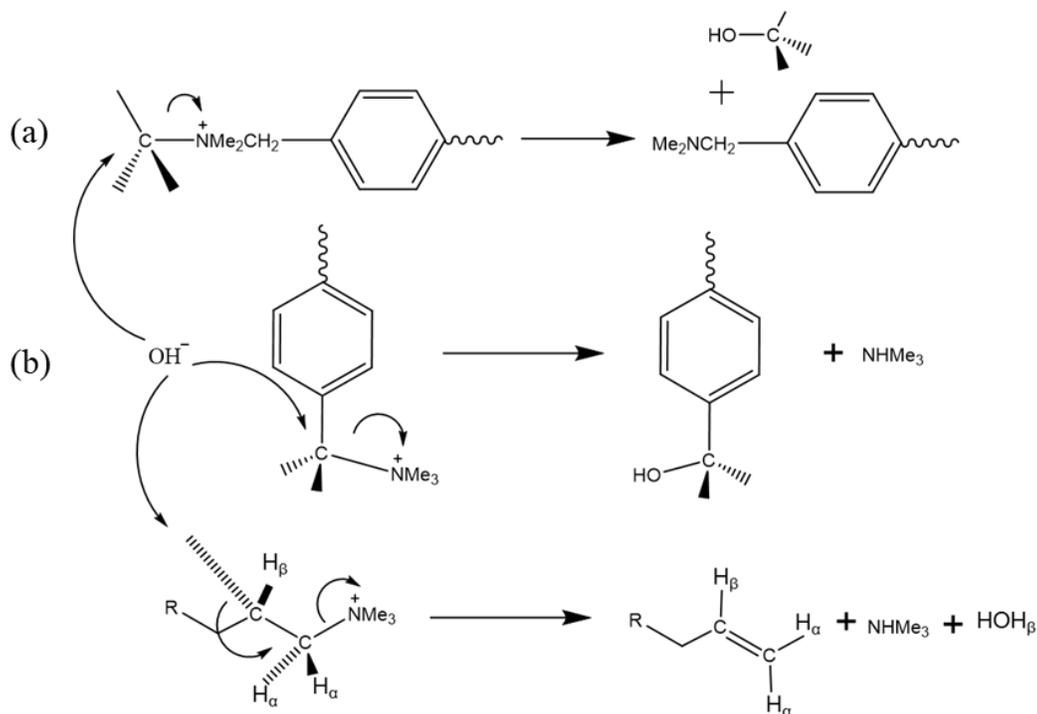


Figura 1.9. Ruta de degradación de los grupos amonio cuaternarios por OH^- [41].

1.5.2 Ensuciamiento

Dentro de los efectos que causan el deterioro de una membrana de intercambio iónico se encuentra el ensuciamiento, el cual se define como la deposición indeseable de partículas retenidas, coloides, macromoléculas, sales y/o microorganismos provenientes de la solución en la superficie de la membrana o dentro de sus poros [44], con la consecuente reducción en la densidad de flujo de masa de la membrana [45]. Esto ocurre, como ya se mencionó, porque las membranas se encuentran en contacto con soluciones, en las cuales alguno de sus componentes posee las propiedades necesarias para participar en el proceso de ensuciamiento.

Cuando estos materiales se acumulan sobre la superficie de la membrana o se incrustan dentro de ella provocan alteraciones de diferente índole por ejemplo, de carácter químico del material de la membrana o a nivel de sus propiedades de intercambio. De acuerdo con esto, el mecanismo de acción de estas especies puede ser el de bloquear parcialmente, ya sea los

canales iónicos por los que circulan los contraiones, u obturar secciones amplias de la superficie de la membrana.

De manera general, según la literatura, puede establecerse que la velocidad de ensuciamiento de las membranas, selectivas o no, está influenciada principalmente por tres parámetros, que se enlistan en la Figura 1.10 y se describen a continuación [46-48]: (a) las características de la membrana, por ejemplo, el tipo de material, la carga superficial, el tamaño de poro, la rugosidad, la capacidad hidrofílica/hidrofóbica, etc.; (b) las características de la solución, entre las que se incluye el pH, tamaño y carga de las partículas que contiene, concentración, fuerza iónica, entre otras, y (c) la naturaleza de la fuerza impulsora de la tecnología donde se utiliza la membrana, como puede ser la corriente o el campo eléctrico, en el caso de las membranas de intercambio iónico.

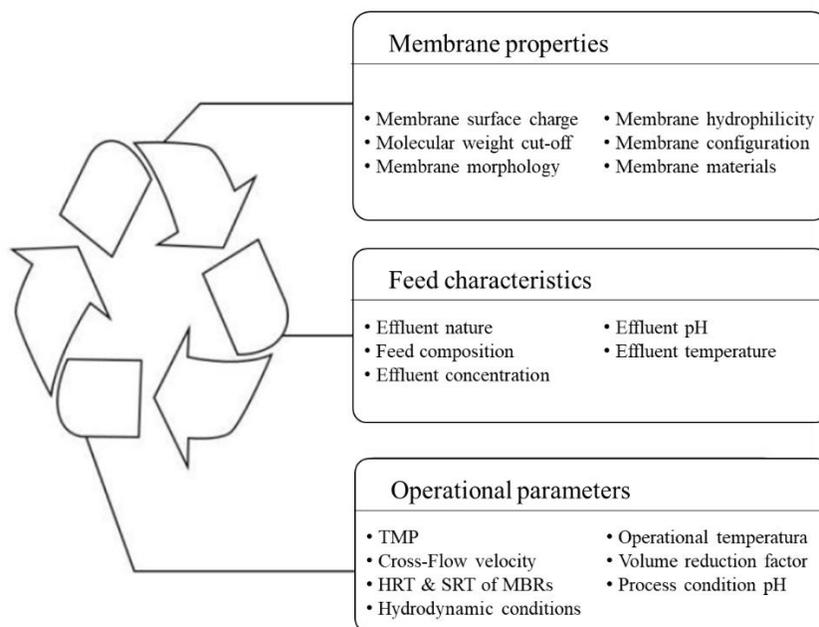


Figura 1.10. Diagrama simplificado del origen del ensuciamiento de una membrana [adaptada de 49].

1.5.2.1 Tipos de ensuciamiento

De acuerdo con las características de las sustancias presentes en solución que pueden participar en el ensuciamiento de una membrana, y dependiendo de su naturaleza química, el ensuciamiento puede clasificarse en los siguientes tipos (Figura 1.11) [44, 50, 51].

- Ensuciamiento inorgánico o escalamiento
- Ensuciamiento orgánico
- Ensuciamiento coloidal
- Bioensuciamiento

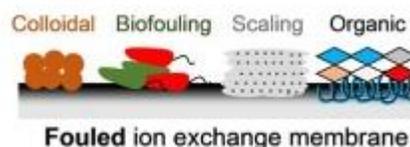


Figura 1.11 Clasificación de los tipos de ensuciamiento de las membranas [51].

(i) Ensuciamiento inorgánico o escalamiento. El ensuciamiento inorgánico, conocido también como escalamiento, ocurre por la deposición de sales inorgánicas insolubles sobre la superficie de la membrana o entre sus canales, y toma lugar generalmente cuando la concentración de iones como carbonatos, sulfatos y fosfatos es mayor al límite de solubilidad de la sal correspondiente. En algunos casos, los cationes que pueden participar en el proceso de escalamiento de las membranas son calcio, bario o magnesio.

Al-Amoudi y Lovitt [52] identificaron que algunos parámetros que contribuyen en el escalamiento, son la temperatura de la solución y la concentración de los iones contenidos; sin embargo, también pueden afectar el pH, la velocidad de flujo, los tipos de pre-tratamiento del efluente, el tipo de membrana, entre otros. Cabe señalar que el escalamiento puede ser reversible o irreversible, dependiendo de la selectividad de la membrana.

En el caso del pH se ha observado que puede ser relevante en el escalamiento de la membrana debido a que a pH altos, los iones OH^- tienden a formar precipitados de hidróxidos, por su interacción con calcio y magnesio, además de alterar el balance de aniones ácidos débiles, por ejemplo, en el caso de iones oxocarbono que precipitan como carbonatos.

Con respecto al tipo de membrana; es decir, si es aniónica o catiónica, también juega un rol importante en el escalamiento, por ejemplo, el escalamiento por minerales de calcio y magnesio toma lugar en las membranas de intercambio aniónico a pH neutro, mientras que en las membranas de intercambio catiónico ocurre a pH básicos.

(ii) Ensuciamiento coloidal. Los coloides son sólidos suspendidos que se encuentran presentes en aguas naturales y muchas corrientes de agua, en forma de minerales arcillosos, sílice coloidal, óxidos de hierro, óxidos de aluminio, óxidos de manganeso, coloides orgánicos, etcétera. El tamaño de las partículas coloidales puede variar desde 10 \AA hasta 2 \mu m de diámetro. La característica principal de este tipo de partículas es la carga superficial excesiva, lo cual lleva a la adsorción de iones de la solución circundante que los estabiliza

evitando su precipitación. La Figura 1.12 representa un modelo general de la estructura de un coloide, la cual fue desarrollada por Gouy y Chapman [53, 54].

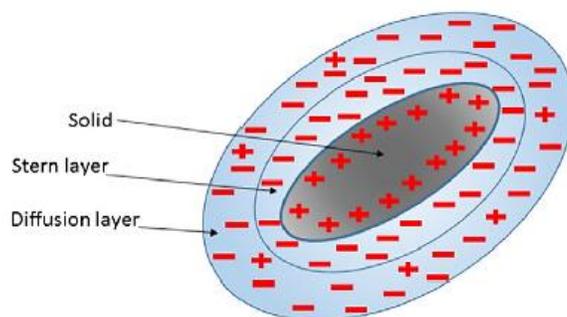


Figura 1.12. Modelo representativo de una partícula coloidal cargada positivamente [50].

En este modelo el sólido presenta carga superficial positiva, por lo que atrae a moléculas cargadas negativamente desde la solución hacia la llamada capa de Stern. Ésta se encuentra muy próxima al sólido debido a fuerzas electrostáticas y se encuentra principalmente formada por especies cargadas negativamente que compensan la mayor parte del exceso de carga positiva. Una capa de iones más alejada del sólido llamada capa de difusión, neutraliza el resto de la carga excesiva, de tal forma que se previene que los coloides estén en contacto unos con otros y coagulen.

Así, las partículas coloidales poseen una carga neta, la cual juega un papel importante en la estabilidad coloidal, y además conlleva a la adhesión de la partícula sobre la superficie de la membrana. Se ha observado que, en procesos como la electrodiálisis, las membranas de intercambio aniónico resultan ser las más vulnerables al depósito de partículas coloidales, ya que la mayoría de los coloides tratados por este proceso están cargados negativamente lo que lleva a la interacción con los grupos fijos positivos de las membranas aniónicas.

De igual modo se ha concluido que los factores que influyen en el ensuciamiento coloidal son la concentración de la partícula contaminante, la concentración de la sal, el pH, la temperatura, las propiedades de la membrana, el modo de operación y las condiciones hidrodinámicas [50].

(iii) Ensuciamiento orgánico. En el caso de este ensuciamiento, la materia orgánica proveniente de la descomposición de organismos o de sustancias que se encuentran disueltas en fase líquida, es el contaminante más común, principalmente en el tratamiento del agua.

Este ensuciamiento orgánico puede producirse mediante tres posibles rutas, como se muestra en la Figura 1.13: (a) por interacción electrostática entre el compuesto orgánico cargado

negativamente y las cargas fijas positivas de la membrana; (b) interacción por la afinidad entre la sustancia contaminante y la matriz de la membrana polimérica y (c) por la geometría de la membrana.

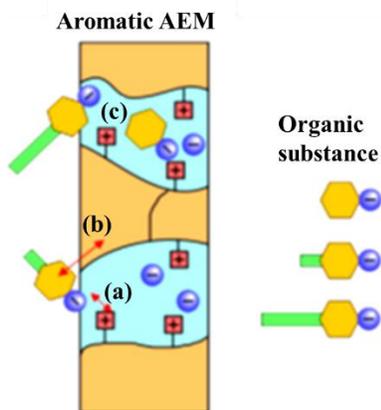


Figura 1.13. Representación esquemática del proceso de ensuciamiento orgánico en una membrana de intercambio aniónica [55].

Entre las especies que pueden participar se encuentran aceites, carbohidratos, proteínas, sustancias aromáticas, ácido húmico, entre otros. Esos contaminantes se adhieren a la superficie de la membrana o se alojan internamente en ella.

Se ha reportado que los compuestos aromáticos causan daños más severos a una membrana que los compuestos alifáticos debido a la interacción intensa entre los compuestos aromáticos y a la nube electrónica de los enlaces dobles de la matriz polimérica de la membrana, como se representa en la Figura 1.14 [55].

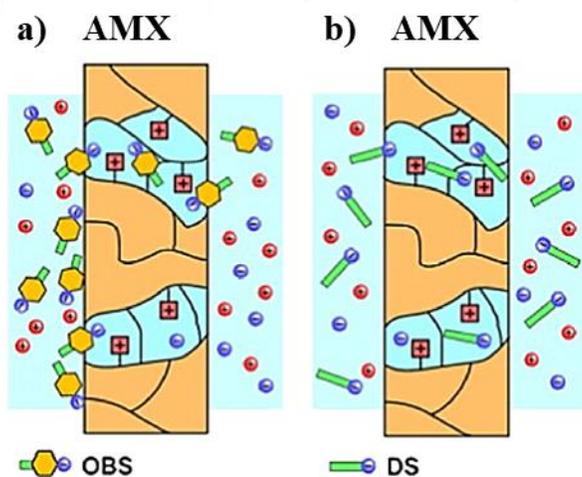


Figura 1.14 Diagrama representativo del de ensuciamiento debido a la interacción entre la matriz de la membrana y una sustancia orgánica a) AMX/octilbencensulfonato de sodio (OBS) y b) AMX/dodecilsulfonato (DS) [55].

Así, en esta categoría de ensuciamiento, las membranas aniónicas suelen ser más afectadas por los contaminantes orgánicos que las membranas catiónicas, debido a la interacción de cargas, la densidad electrónica deslocalizada del compuesto y los grupos fijos positivos de una membrana de intercambio aniónico.

Un parámetro directamente afectado por este tipo de ensuciamiento y que se ha utilizado para evaluar el impacto del ensuciamiento es la resistencia o conductividad eléctrica de la membrana, Figura 1.15 [56].

Tasaka et al. [56] variaron la concentración de una sal orgánica, cuyo anión fue el octanato, la cual estuvo en contacto con membranas de tipo aniónica (AMV) y catiónica (CMV). Para determinar el grado de ensuciamiento a estas membranas se les midió la resistencia eléctrica. De acuerdo con los resultados, se observó que para una baja concentración del compuesto, la resistencia de ambas membranas es prácticamente igual. Sin embargo, cuando la concentración del compuesto es mayor, el ensuciamiento se vuelve más importante para la membrana de intercambio aniónico (AMV) y con él también la resistencia de la membrana (Figura 1.15).

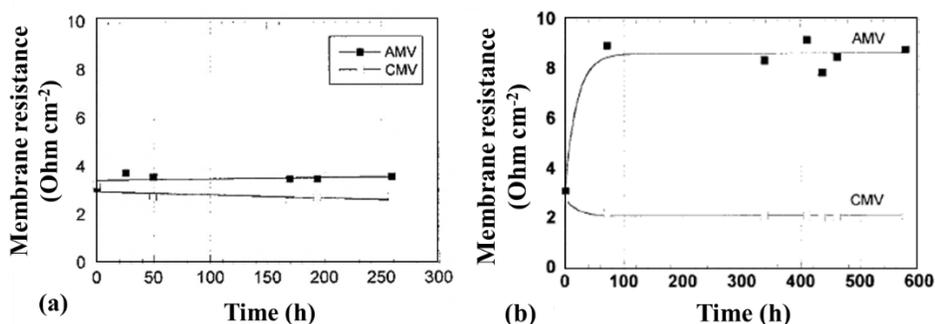


Figura 1.15. Resistencia eléctrica de membranas Selenio: AMV y CMV, en solución de octanato de sodio, con concentración de (a) 4.5 mM y (b) 55 mM en NaCl 0.1 M, a un pH de 0.1 y 9.5 respectivamente [56].

(iv) Bioensuciamiento. El bioensuciamiento es un término empleado para describir todos los casos de ensuciamiento donde los organismos biológicamente activos, tales como microorganismos, virus, hongos y biopolímeros extracelulares extraídos están involucrados [57]. El proceso de bioensuciamiento es más complicado que los otros tipos de ensuciamiento, debido a que los microorganismos pueden crecer, multiplicarse y reubicarse en la superficie de la membrana [44].

En la Figura 1.16 se muestran gráficamente cada una de las etapas del bioensuciamiento por bacterias en la escala de tiempo. El proceso inicia con la interacción de las bacterias con la

superficie del material (1), la cual puede ser reversible, y que puede llevar a una adhesión irreversible si las bacterias secretan sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que les permita pegarse a la superficie de la membrana (2). Una vez que las bacterias se han adherido irreversiblemente a la membrana, su crecimiento puede formar una monocapa sobre la membrana y se produce la multiplicación bacteriana. (3) Se pueden formar micro-colonias si la multiplicación de bacterias continua (4), en el interior de las colonias habrá congestión, disminuirá la disponibilidad de nutrientes y se incrementará la producción de toxinas, en este momento las bacterias pueden abandonar la colonia y buscar otros sitios donde multiplicarse. Finalmente, la multiplicación de los microorganismos alcanza un nivel tal, que se constituye una biopelícula en algunos sitios de la membrana y por tanto ensuciándola (Figura 1.16).

A pesar de que los procesos de adhesión de bacterias y formación de películas en las membranas son similares a otros sistemas industriales y naturales, las membranas son peculiarmente afectadas probablemente por la presión de agua y el transporte de soluto que contribuyen a la velocidad del ensuciamiento [58].

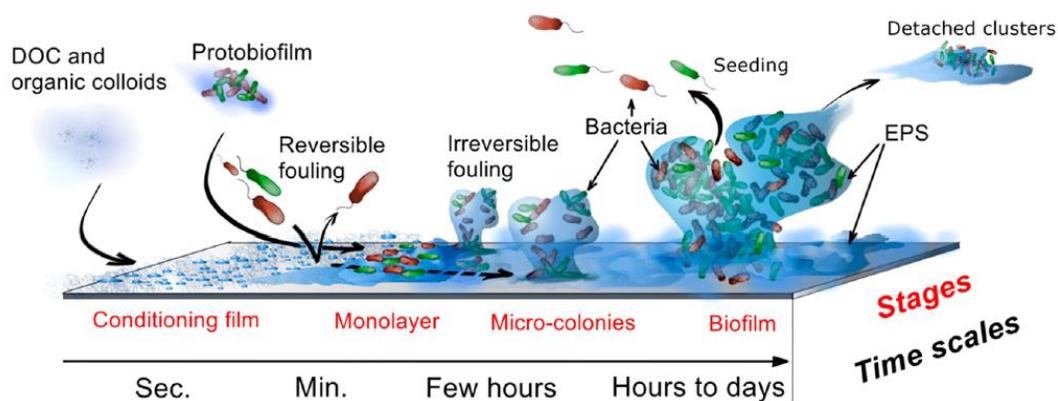


Figura 1.16. Diferentes etapas de formación de biopelículas y las respectivas escalas de tiempo [59].

Es importante señalar que los compuestos orgánicos disueltos y partículas coloidales se depositan en la superficie y ayudan a la formación de una película acondicionadora donde se adhieren las bacterias. Además, el protobiofilm y las bacterias se depositan directamente sobre la película acondicionadora. Estos dos procesos ocurren en la escala de tiempo de minutos a segundos, pero eventualmente la sustancia polimérica extracelular excretada por las bacterias mejora la unión celular y facilita la formación de una biopelícula sólida y

continua. Así, finalmente la biopelícula se convierte en una fuente desde la cual se dispersan las bacterias y los grupos de bacterias [44, 59].

1.5.2.2 Afectaciones del ensuciamiento sobre las propiedades de la membrana

Independientemente del proceso de ensuciamiento en el que participe una membrana sus propiedades pueden verse alteradas en más o menos intensidad. Por ejemplo, y como ya se discutió, la resistencia eléctrica de la misma decrece con el tiempo. Adicionalmente la capacidad de intercambio y la selectividad también se deterioran de tal forma que el ensuciamiento de la membrana lleva inmediatamente a la disminución de la eficiencia de ésta. En el caso de que las membranas sean empleadas en electrodiálisis, adicionalmente existirá un aumento en el consumo energético del sistema, ocasionado por el bloqueo de fracciones de la superficie de la membrana.

Sin embargo, se tienen efectos sobre otras propiedades como la densidad de carga efectiva de las paredes de los poros que decrece y provoca un aumento de la resistencia óhmica del sistema, reduciendo así la selectividad. La velocidad con la que la membrana se deteriora generalmente se incrementa con el aumento de la densidad de corriente y la polarización por concentración [60].

Además, al realizar una comparación del ensuciamiento entre membranas catiónicas y aniónicas, se encontró que las primeras se vuelven más densas, su contenido de agua y grosor disminuyen al mismo tiempo que su superficie se vuelve más hidrofóbica, aparentemente esto se debe a la pérdida de sitios de intercambio iónico hidrofílicos. El aumento del contenido de agua se explica con la presencia de los contaminantes en los intersticios de la membrana en pequeñas cantidades. La pérdida de los sitios de intercambio genera un incremento de la concentración de los coiones en las membranas catiónicas y así la disminución de su selectividad.

Por otro lado, se encontró que estas propiedades analizadas en las membranas aniónicas, es decir, el grosor y el contenido de agua, se incrementaron durante el proceso de electrodiálisis. Consecuentemente la hidofilicidad superficial de la membrana también se incrementó. Este comportamiento es explicado por la adsorción de partículas orgánicas coloidales en los nanoporos de la membrana, ya que estas partículas atraen agua y conllevan a un mayor hinchamiento de la membrana. Al mismo tiempo, remplazan solución neutra en el centro del

poro, lo que da como resultado la disminución del radio efectivo del canal conductor de iones y las dobles capas eléctricas ocupan una fracción de volumen más importante. Un mayor hinchamiento de la membrana aniónica lleva también a la ruptura de algunos enlaces y cadenas poliméricas; como resultado se observan algunas deformaciones en la membrana, como fisuras y cavidades, las cuales son llenadas con solución externa.

Así, el ensuciamiento de las membranas sólo podría cuantificarse con precisión, a través del cambio de estas propiedades, para lo cual es necesario caracterizar las mismas, antes y después del ensuciamiento, por lo que en algunos casos resulta conveniente seguir la evolución de algunos parámetros, como:

- Cambios en la capacidad de intercambio estática de la membrana después del contacto con los incrustantes (contaminantes),
- Disminución de la selectividad a través del número de transporte del contraion,
- Disminución de la conductividad eléctrica de la membrana,
- Aceleración de la diferencia de potencial a través de la celda,
- Aceleración de la diferencia de potencial directamente en la superficie de la membrana.

Sin embargo, el seguimiento de estos implica algunos inconvenientes como en el caso de la evaluación de la selectividad, donde sólo puede valorarse la transferencia iónica y no el consumo energético del sistema completo. Para la determinación de la conductividad eléctrica debe desmantelarse el dispositivo para evaluar la membrana. Así el parámetro más usado es la medición directa de la diferencia de potencial en la superficie de la membrana.

En algunos casos, el potencial se incrementa gradualmente; sin embargo, una vez que inicia el ensuciamiento, el incremento de potencial ocurre rápidamente, y el tiempo transcurrido hasta ese rápido crecimiento se denomina tiempo de transición [62]; entre mayor sea este tiempo, menor impacto tendrá el ensuciamiento en la membrana.

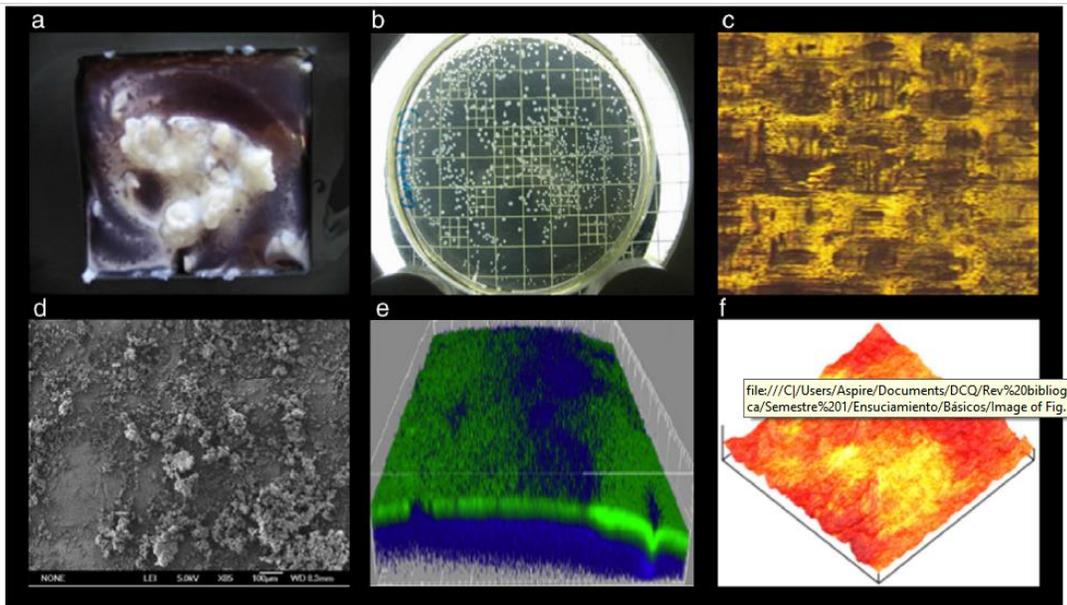


Figura 1.17. Visualización del ensuciamiento de una membrana por: a, b) imágenes gráficas, c) microscopía óptica, d) MEB, e) CSLM y f) MFA [44].

Por otra parte, existen métodos convencionales para mostrar el ensuciamiento, como imágenes fotográficas, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía confocal de barrido láser (CLSM) y microscopía de fuerza atómica (MFA), que revelan la distribución y la estructura del ensuciamiento sobre la superficie de la membrana o dentro de ella, algunos ejemplos de estos estudios se muestran en la Figura 1.17.

Particularmente, en el caso del bioensuciamiento los efectos que pueden presentarse incluyen [50]:

- Reducción del flujo de agua a través de la membrana, ocasionada por la deposición de la biocapa en la superficie.
- Incremento en la polarización por la concentración del soluto, acompañado de menos rechazo del soluto (en el caso de membranas utilizadas en ósmosis inversa y nanofiltración).
- Incremento de la caída de presión.
- Biodegradación del polímero de la membrana.
- Establecimiento de poblaciones de patógenos humanos primarios o secundarios en la superficie de la membrana.
- Incremento del consumo energético debido al aumento de la presión ocasionada por la resistencia de la biocapa y la disminución del flujo.

1.5.2.3 Metodologías electroquímicas auxiliares en el estudio del ensuciamiento

Entre las metodologías que ayudan al estudio del ensuciamiento de las membranas de intercambio iónico están las electroquímicas, las cuales proporcionan información importante no solo del proceso de ensuciamiento, sino de otros fenómenos. Entre estas metodologías se encuentran las que permiten obtener (i) las curvas de polarización y (ii) las curvas cronopotenciométricas.

Las curvas de polarización o curvas corriente-potencial se obtienen experimentalmente al colocar a una membrana de intercambio iónico con dos soluciones electrolíticas de la misma naturaleza química y de igual concentración. A este conjunto se le aplica una corriente eléctrica creciente y se mide la diferencia de potencial que se desarrolla en la membrana mediante dos electrodos de referencia, cada uno colocado en las caras de la membrana estudiada.

Estas curvas son características del tipo de membrana de intercambio iónico y de la concentración de iones de la solución con la que está en contacto, de modo que se pueden apreciar tres regiones características, Figura 1.18 [63, 64]:

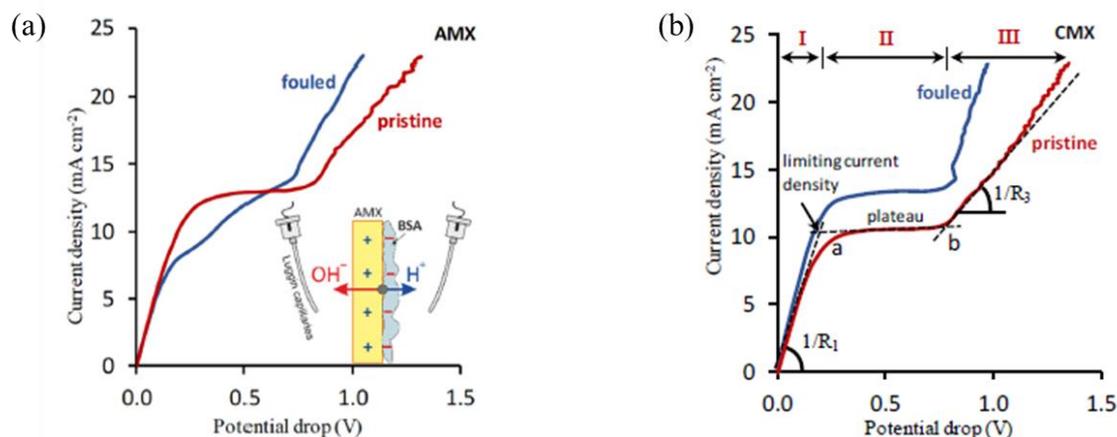


Figura 1.18. Curvas de polarización de membranas de intercambio (a) aniónico AMX y (b) catiónico CMX prístinas y ensuciadas por seroalbúmina bovina (BSA). El inserto en (a) muestra el esquema del mecanismo de mejora de la disociación del agua debido a la formación de una unión bipolar entre grupos fijos con carga positiva de la AMX y los de carga negativa de BSA [63, 64].

La región I, conocida como región óhmica, está regida por la ley de Ohm, donde para bajas densidades de corriente se presenta una relación lineal entre la corriente y el potencial. En esta región se produce la migración de los iones a través de la membrana. Cuando aumenta la densidad de corriente, la polarización por concentración también se incrementa, lo que

provoca la disminución de la concentración de iones en la capa de difusión del diluido (así llamada a la solución que recibe el tratamiento) y por lo tanto la resistencia se incrementa.

La región II corresponde a la región de corriente límite, en ésta se presenta una meseta porque la corriente es independiente del incremento de potencial, provocada de cierta forma porque existe una competencia entre los iones que migran por efecto del potencial y la resistencia debido a la baja concentración de la solución en la capa de difusión de la solución. En esta región se inicia la disociación del agua generándose H^+ y OH^- que transportarán la corriente iónica en la solución agotada de iones, disminuyendo la eficiencia de la corriente. La densidad de corriente límite, I_{lim} , se determina mediante la intersección de estas dos curvas tangenciales, la de las regiones I y II.

Por último, la región III corresponde a la región de electroconvección, donde ocurre nuevamente el aumento de la corriente y puede deberse a la activación de mecanismos de transporte superlimitantes, como la disociación acelerada del agua, la convección gravitacional y la electroconvección, que permiten el aumento de la transferencia iónica a través de la membrana [11, 64, 65]. La resistencia eléctrica de la región III (R_3) también puede determinarse por la misma metodología de la región óhmica, es decir, por la inversa de la pendiente ($1/R_3$) de su línea tangencial. El mecanismo de esta región no se entiende completamente todavía, pero la teoría mayormente aceptada propuesta por Rubinstein et al. [66] considera que las cargas fijas no están distribuidas homogéneamente en la superficie de la membrana por lo que la interacción con el campo eléctrico desestabiliza la capa de difusión provocando la destrucción de ésta, reactivando así el transporte de las especies iónicas, y por consecuencia el aumento de la corriente. Esto ocurre debido a la formación de vórtices, que aumentan la transferencia de contraiones varias veces al mezclar la solución empobrecida.

En el caso de la Figura 1.18 se obtuvieron las curvas de polarización utilizando un floculante en solución y dos tipos de membranas selectivas homogéneas. En la Figura 1.18a se muestran las curvas de polarización de membranas de intercambio aniónico (AMX), con una representación esquemática del proceso que ocurre en la membrana cuando está presente el contaminante. Las moléculas del contaminante se depositan sobre la superficie de la membrana aniónica debido a la atracción electrostática entre la carga negativa del contaminante con las cargas fijas positivas de la membrana de intercambio aniónico. Esto provoca el ensuciamiento de la membrana, el cual, a su vez se traduce en una curva de

polarización cuyas zonas no están bien definidas puesto que la corriente límite aumenta debido a la capa del contaminante y la obstrucción de los poros de la membrana.

En la Figura 1.18b se observan las curvas de polarización de membranas de intercambio catiónico (CMX), las cuales presentan sólo cambios en la posición de cada segmento de la curva y no deformaciones. Por ejemplo, los cambios en la pendiente de la curva en la región I son debidos a la presencia del floculante en las cercanías de la membrana y a la débil adsorción sobre la superficie de la membrana. Otro efecto es la longitud de la meseta y la resistencia del segmento de la curva, localizada en la región III o de sobrepotencial. Estos efectos son ocasionados por el bloqueo de la superficie de la membrana que provoca un aumento en la corriente límite y del efecto de la electroconvección. Por otro lado, en la Figura 1.18a se observa un cambio en la curva cuando está presente el contaminante, de tal forma que resulta difícil determinar la corriente límite. Esto es indicativo de que la membrana está mayormente contaminada y su resistencia aumenta.

De acuerdo con la ecuación de Peirce, modificada por el grupo de Seung-Hyeon Moon [63], la densidad de corriente límite (j_{lim}) se determina por la relación de la corriente límite experimental, I , y la superficie conductora de la membrana (no contaminada), S_c :

$$j_{lim} = \frac{I_{lim}}{S_c} = \frac{FD_1C_1}{\delta} \left(1 - \frac{z_1}{z_A}\right) = \frac{FDC}{\delta(T_1 - t_1)} \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde $S_c = \epsilon S$. S es la superficie polarizada de la MII en contacto con la solución, ϵ es la fracción de la superficie ocupada por el contaminante (o cualquier otra sustancia no conductora); D_1 , C_1 , t_1 son los coeficientes de difusión, concentración y número de transporte del contraion en la solución, respectivamente; z_1 y z_A son las cargas eléctricas del contraion y coion, respectivamente; D y C son los coeficientes de difusión y concentración del electrolito en la solución; T_1 es el número de transporte del contraion en la membrana y δ es el grosor de la capa límite de difusión de la solución diluida [63].

De acuerdo con esta expresión, y solo por mencionar un ejemplo, se puede obtener la sección superficial de la membrana boqueada por el ensuciamiento, S_c , la cual corresponde a la superficie no conductora de la membrana.

En cuanto a las membranas de intercambio aniónico, el proceso de ensuciamiento es un poco diferente, ya que se observan deformaciones de la curva producidos por una mayor

interacción electrostática entre los grupos fijos positivos de la membrana y las moléculas de floculante.

Otra herramienta importante para el estudio del ensuciamiento es la obtención de curvas cronopotenciométricas, las cuales se obtienen con un montaje similar al utilizado para obtener las curvas de polarización, solo que la perturbación en este caso es una corriente constante durante un tiempo determinado y se mide la diferencia de potencial desarrollado en la membrana de interés, Figura 1.19. Este tipo de curvas presenta seis regiones en las que se llevan a cabo diferentes procesos [11].

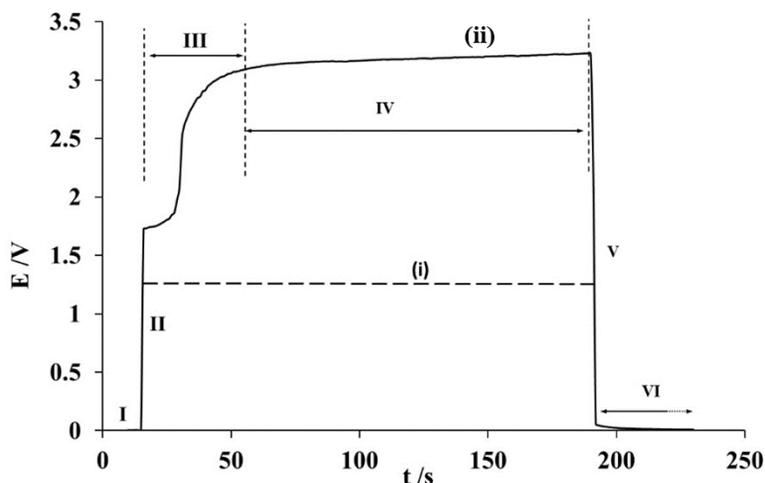


Figura 1.19. Curva cronopotenciométrica de una membrana comercial de intercambio aniónico en una solución de NaCl 0.1 M y una corriente aplicada de (i) 13.1 mA y (ii) 14 mA [67].

Por ejemplo, en la región I el potencial de la membrana es nulo, dado que en ambos lados de la membrana el potencial es el mismo en virtud de que aún no se impone corriente alguna. En la zona II, el potencial cambia repentinamente porque se ha impuesto una corriente y el valor del potencial depende de la corriente aplicada y de la resistencia de la interfase membrana/solución. En esta zona, tanto la corriente aplicada como el potencial de la membrana están descritos por la ley de Ohm.

La zona III representa el movimiento del contraion, desde una sección de solución próxima adyacente a la membrana, a través de la membrana, por lo que su concentración decae poco a poco hasta un valor nulo y el transporte continua a través de la membrana por difusión del contraión. En este proceso, el potencial de la membrana, o su diferencia, varía con respecto al empobrecimiento de contraiones en un costado de la membrana, y al enriquecimiento de ésta al otro lado de la membrana. Esto conlleva a una inflexión en el potencial medido, el

cual depende de la magnitud de la corriente aplicada. Cabe mencionar que el tiempo en que ocurre esta inflexión del potencial es conocido como tiempo de transición y representa el momento en que, del lado de la membrana, donde toma lugar el empobrecimiento del contraión, la concentración de éste prácticamente se ha agotado. En relación con esto es necesario precisar que si la corriente no es suficientemente alta, entonces el potencial adopta un valor casi constante, sin inflexión, lo que indica que el contraion no se agota repentinamente en la sección de solución adyacente, y el que atraviesa la membrana es restituido por difusión en esa sección de solución (línea en trazos, i). Estos dos tipos de curvas se distinguen experimentalmente por ser obtenidas a través de la imposición de una corriente eléctrica superior a la corriente límite, y en el caso de la curva i, inferior a la corriente límite. Para la zona IV, el potencial se mantiene constante debido a que el transporte iónico en la membrana es continuo, dado que el aporte del contraion o su restitución en las proximidades de la membrana se lleva a cabo por difusión. En la zona V se interrumpe la corriente y los gradientes de concentración producidos por el transporte iónico del contraion en la membrana desaparecen. Por último, la zona VI se produce la desaparición de los gradientes de concentración ocasionados por la interrupción de la corriente aplicada.

Considerando lo anterior, el análisis de estas curvas producida durante el proceso de ensuciamiento se obtiene la siguiente información. Considérese el caso de una membrana de intercambio catiónico en contacto con una solución de iones Fe^{3+} , Figura 1.20 [68].

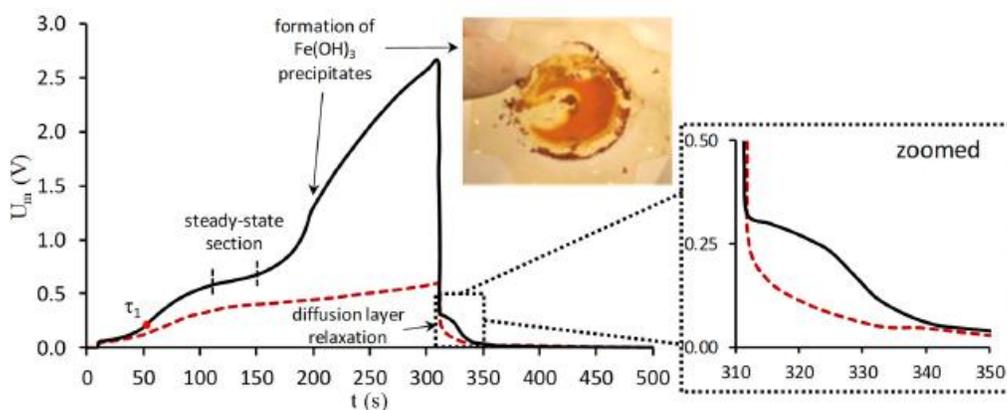
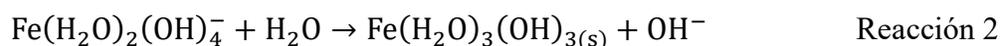
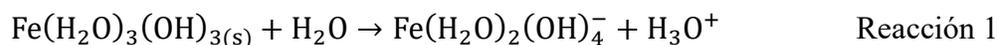


Figura 1.20. Curvas cronopotenciométricas de membrana Nafion en solución 0.01 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bajo régimen de corriente sobrelimitada. La línea punteada (--) muestra la forma típica de una curva en solución de cloruro de sodio. El inserto muestra el precipitado encontrado en la superficie de la membrana estudiada después de obtener la curva cronopotenciométrica [68].

En el caso de soluciones más concentradas (como la de este caso en la Figura 1.20) se puede distinguir un cambio notable de pendiente en la última sección del cronopotenciograma justo después de haber comenzado el segundo punto de inflexión. Desde allí la caída de potencial de la membrana aumenta de manera constante hasta que termina la aplicación del pulso de corriente. Este comportamiento es un efecto del aumento del pH, el cual produce la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el interior de la membrana. En la fotografía insertada en la Figura 1.20 se observa este precipitado formado en el lado anódico y dentro de la membrana, obtenido con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 10^{-2} M y $7.37 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Este fenómeno podría explicarse por una débil exclusión de Donnan respecto al coion cuando la concentración del electrolito aumenta y por consiguiente la selectividad disminuye [66, 70]. Adicionalmente, la disociación del agua podría contribuir a la formación de esos precipitados, de tal forma que los iones OH^- migrarían hacia el ánodo aumentando la capa de precipitado sobre la membrana de intercambio catiónico, lo que a su vez provoca un aumento del potencial de la membrana observado en los cronopotenciogramas. Kang et al. [71] propusieron el siguiente mecanismo para explicar la reacción catalítica de la disociación del agua potenciada por el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ depositado en la superficie de las CEM [71]:



En conclusión, el análisis cronopotenciométrico contribuye en gran medida al estudio y entendimiento del efecto de los contaminantes en la membrana, y también para determinar la densidad de corriente a la que inicia el ensuciamiento o la descamación de las membranas.

Cuando la influencia de la heterogeneidad eléctrica de la superficie de la membrana sobre el tiempo de transición es irrelevante, la dependencia $j\tau^{0.5}$ vs j (coordenadas de Sand) es una línea recta paralela al eje de abscisas (j) si el transporte de iones en el sistema de membrana se lleva a cabo bajo control difusional [63].

Por otra parte, si se observa una disminución en los valores experimentales de $j\tau^{0.5}$ con el incremento de j , en comparación con los valores calculados por la ecuación de Sand, esto puede indicar la conversión de los iones (de electrolitos débiles) a moléculas más complejas, como resultado de un proceso de protonación/desprotonación [72, 73]. Este cambio

molecular implica una reorganización estructural de los iones y tiene un impacto significativo en la transferencia de masa. Por otro lado, el aumento en la pendiente de la curva de corriente, $j\tau^{0.5}$ vs j , indica la limitación de la transferencia de masa por reacciones químicas que ocurren en la interfase solución/membrana [74]. Esto puede atribuirse a la generación de iones H^+ y OH^- acelerada por el campo eléctrico, lo que lleva a la alcalinización de la solución adyacente y conduce a una disminución en la concentración de portadores de carga en la capa de difusión agotada. Cuando se trabaja con aniones de ácido fosfórico, ácidos carboxílicos polibásicos [73, 75, 76] o cationes amonio [77, 78], se puede observar una inclinación en la misma sección de la curva asociada a otro tiempo de transición, como resultado del aumento de pH. Esto se refleja en la formación de iones de carga múltiple (como fosfatos y carboxilatos con diferente carga según el pH de la solución) [73, 75, 76] así como iones NH_4^+ [77, 78]. Todo esto contribuye a la posibilidad de predecir el ensuciamiento de las MII por sustancias similares que comúnmente se encuentran en la industria alimenticia.

En general se observan diferentes efectos del ensuciamiento de una membrana a nivel de volumen y superficie. En el siguiente esquema se mencionan los principales efectos (Figura 1.21) [63].

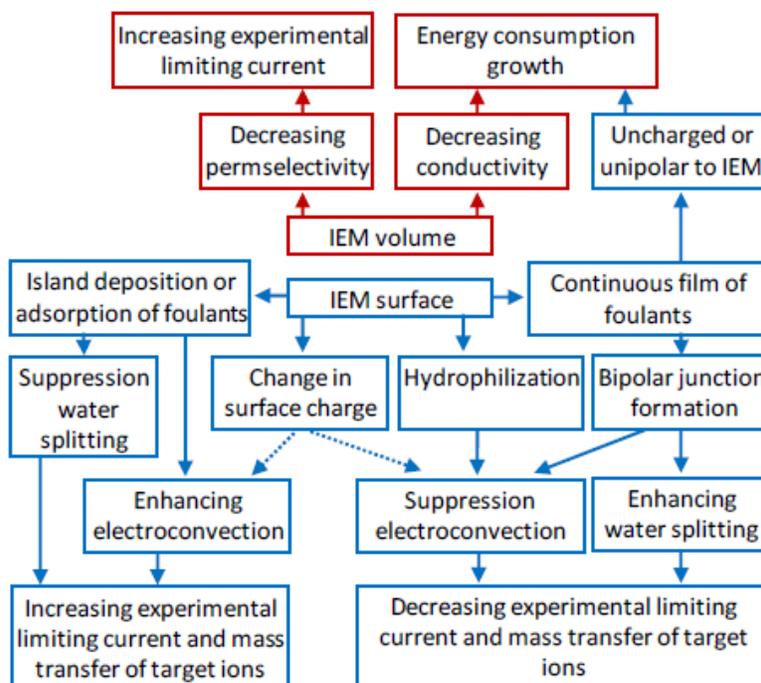


Figura 1.21. Diagrama de flujo que menciona los efectos en volumen y superficiales de una membrana debido al ensuciamiento observados en las herramientas electroquímicas como curvas de polarización y cronopotenciogramas [63].

De acuerdo con este diagrama el ensuciamiento puede provocar cambios en la carga superficial de la membrana, lo que incrementa la corriente límite, la exaltación de la electroconvección o la disociación del agua. La expresión modificada de Sand en función del tiempo de transición y cuya ecuación ha sido adaptada para emplearse en membranas de intercambio iónico [63] está relacionada con la fracción no conductora de la membrana, que es equivalente a la sección de la superficie de la membrana ensuciada:

$$\varepsilon = \frac{2j\tau^{1/2}(T_1 - t_1)}{Cz_1F(\pi D^{1/2})} \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde ε representa la fracción no conductora de la membrana (o ensuciada), j es la densidad de corriente aplicada, τ es el tiempo de transición obtenido del cronopotenciograma, C es la concentración de la solución empleada, z_1 la carga del ión, F la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión, T_1 y t_1 son los números de transporte del ión en la solución y en la membrana, respectivamente.

Sin embargo, en trabajos subsecuentes se demostró que la ecuación de Sand sólo puede aplicarse a membranas de intercambio cuando la densidad de corriente aplicada es superior a 1.5-2 veces el valor de la corriente límite. Esta limitación se debe a que la dirección de las líneas de corriente a través de la membrana es perpendicular a la superficie de la misma. Esta condición se cumple cuando la longitud de separación de las secciones homogéneas (o partes heterogéneas) de la superficie de la membrana es proporcional o superior al espesor de la capa de difusión de la solución adyacente.

1.6 Transporte iónico a través de la membrana de intercambio iónico

Es importante considerar que durante todo el proceso electroquímico, y en todos los componentes del sistema, debe mantenerse la electroneutralidad en el sistema; esto implica que exista la misma cantidad de aniones y cationes en cada parte del sistema electroquímico. Rohman y Aziz [79] han examinado tres tipos de ecuaciones para el transporte de iones a través de una membrana de acuerdo con un enfoque termodinámico irreversible: 1) la ecuación de Maxwell-Stefan, la cual toma en cuenta las interacciones entre cada par de componentes; 2) la ecuación de Kedem-Katchalsky, que considera a la membrana como una transición geométrica entre dos compartimentos homogéneos; y 3) la ecuación de Nernst-

Planck, que describe la difusión y la electromigración de los iones sin tomar en cuenta la interacción entre ellos. Esta última ecuación es la más utilizada debido a su relativa simplicidad, comparada con las anteriores. Además, se ha concluido que este modelo proporciona suficiente precisión, ya que al emplear difusividades binarias, es decir, despreciando las interacciones entre los iones, y usando la ecuación de Maxwell-Stefan, no se afecta el modelo de concentraciones estacionarias finales en la solución electrolítica de un sistema multicomponente.

La estructura de la membrana es de gran importancia en el modelado del proceso de transporte iónico ya que el tamaño de poro puede influir en la difusividad efectiva y por consiguiente en el transporte.

De acuerdo con la literatura, el modelo comúnmente aceptado para estudiar las propiedades del tipo de membrana empleada en el presente proyecto de tesis, es el de “redes grupales” [80]. Este modelo está basado en el uso de agrupamientos iónicos con una forma casi esférica de un diámetro estimado de 4 nm los cuales están conectados por medio de canales de aproximadamente 1 nm de diámetro. Estas medidas fueron obtenidas mediante estudios de rayos x y absorción de agua. Las cargas poliméricas se encuentran incrustadas en la fase del agua muy cerca de la interfase agua-polímero. Esta estructura es lo que se denomina una micela invertida. Una imagen ilustrativa de dicho modelo se presenta en la Figura 1.22.

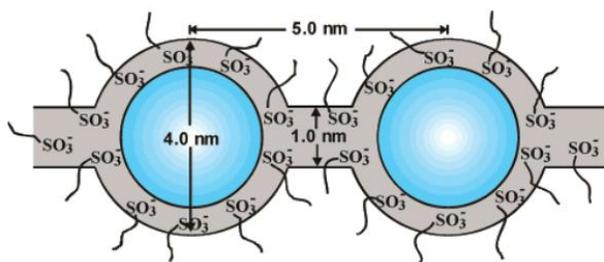


Figura 1.22. Modelo de “redes grupales” de la morfología de una membrana Nafion hidratada [81].

Han surgido otras teorías para explicar la estructura de las membranas y el paso de los iones a través de ellas, como el modelo propuesto por Kreuer. Este modelo propone un arreglo de grupos poliméricos, y los espacios formados entre estos grupos, es decir, los canales, se llenan con agua como se muestra en la Figura 1.23 [81].

Para describir los fenómenos de transporte a través de una membrana, se recurre generalmente a la ecuación de Nernst-Planck, la cual considera que existen tres formas para

el transporte de masa a través de membranas de intercambio iónico: difusión, migración y convección, los cuales se muestran en la Figura 1.24.

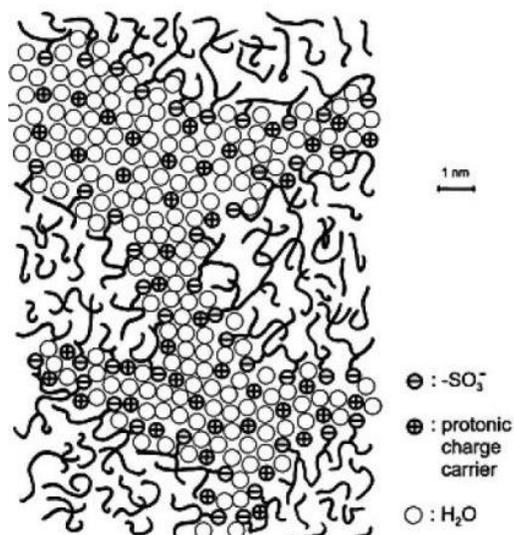


Figura 1.23. Representación de una membrana de intercambio iónico Nafion [figura adaptada de 81].

La difusión consiste en el movimiento de los iones como resultado de un gradiente de potencial químico. Las diferencias de potencial químico para un componente determinado, bajo condiciones isotérmicas, pueden ser el resultado de un gradiente de concentración o presión del sistema, siendo más común el primero. Para mantener la electroneutralidad del sistema es necesario que la difusión de aniones y cationes sea en la misma dirección.

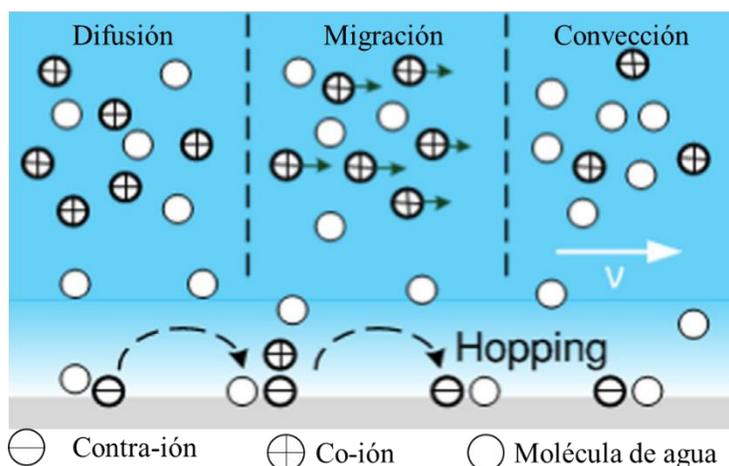


Figura 1.24. Mecanismos de transporte iónico a través de una membrana de intercambio aniónico [82].

La migración es el movimiento de iones bajo la acción de un gradiente de potencial eléctrico. Este gradiente se forma con la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos que se

encuentran en contacto a través de un electrolito. De esta forma, los cationes migran hacia el electrodo cargado negativamente, mientras que los aniones migran hacia el electrodo cargado positivamente. Esto significa que los aniones y cationes viajan en direcciones opuestas uno de otro.

La convección es el movimiento de masa ocasionado por una fuerza mecánica, que es generalmente una diferencia de presión hidrostática. Este tipo de transporte no es muy significativo en las membranas, debido a que se consideran como un material sólido y homogéneo.

Se asume que la electroneutralidad se mantiene en todo el sistema, tanto en toda la membrana como en la interface membrana/solución, por lo tanto:

$$\sum_i C_i z_i = 0 \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde C_i es la concentración de la especie y z_i es la carga de dicha especie. La ventaja de emplear la ecuación de Nernst-Planck para describir el transporte de iones, es que se requiere una cantidad reducida de parámetros, tales como coeficiente de difusión, movilidad del ión, resistencia hidrodinámica, entre otras. Además, pueden obtenerse a partir de mediciones independientes. La ventaja es que cualquier acoplamiento cinético entre flujos de masa individuales es despreciado.

Para comprender el transporte iónico a través de la membrana, es útil estudiar el potencial de membrana, el cual puede ser descrito por la ecuación de Nernst-Planck y también por el potencial de Donnan. Esto consiste en una condición de equilibrio entre la difusión de un ion, por un lado, y el establecimiento de una diferencia de potencial que frena a ese ion por el otro, ya que la concentración de los contraiones varía de una superficie a otra, generando la doble capa electroquímica, y al mismo tiempo manteniéndose la electroneutralidad en todo el sistema como se mencionó previamente. De esta manera, en el equilibrio el potencial electroquímico de las especies será igual en ambas fases, es decir, en la membrana y en la solución:

$$\bar{\mu}_m = \bar{\mu}_s \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde $\bar{\mu}_m$ representa el potencial electroquímico de la especie iónica en la membrana y $\bar{\mu}_s$ representa el potencial electroquímico de la especie en la solución.

La deducción del potencial de Donnan se basa en las leyes de la termodinámica, pues se considera que la fase solución y la membrana tienen el mismo electrolito, el disolvente es común entre las dos fases y la especie i está a temperatura y presión constantes en ambas fases.

El equilibrio de iones entre una membrana y una solución contigua, es decir, la absorción de iones, es un componente crítico del transporte iónico a través de membranas densas, o sea, membranas con alto grado de entrecruce. La absorción de iones en equilibrio en polímeros cargados está sustancialmente influenciada por las cargas fijas que contiene la matriz polimérica. Estas cargas fijas se mantienen unidas a la estructura polimérica de la membrana sin poder salir de ella, de tal manera que se genera un equilibrio conocido como equilibrio de Donnan, bajo el cual los contraiones forman pares con las cargas fijas de la membrana manteniendo la electroneutralidad del sistema [83].

Por ese mismo principio de electroneutralidad se explica que la concentración de los contraiones en la membrana sea mayor que la de los coiones, ya que un número equivalente de contraiones debe mantenerse en balance con las cargas fijas y cualquier cantidad absorbida de coiones. Consecuentemente, en el equilibrio existe una distribución desigual de los iones entre la membrana y la solución, resultando en un potencial eléctrico conocido como “potencial de Donnan” (E_D) en la interface polímero/solución. El valor de este parámetro justifica que se excluya parcialmente a los coiones de su absorción en la membrana, esto se conoce como exclusión de Donnan. Esta exclusión de Donnan es deseable en la práctica, ya que incrementa la selectividad de la membrana para el transporte impulsado por el campo eléctrico, y disminuye la permeabilidad de la sal impulsado por el gradiente de concentración. Por otro lado, la afinidad de enlace describe cómo es la propensión del par catión-anión para formar un par de iones de contacto [84]. Esta propiedad está relacionada con el coeficiente de equilibrio tal que para la sal AB:

$$\text{Afinidad de enlace} \propto \frac{[AB]}{[A^{a+}][B^{b-}]} \quad \text{Ec. 1.6}$$

a medida que aumenta la afinidad de enlace entre un contraion y la carga fija, la relación en la ecuación 6 se desplazará hacia pares condensados de contraiones/carga fija como se ilustra en la Figura 1.25. Esta condensación de contraiones reduce la concentración de contraiones

móviles dentro de la membrana, lo que reduce la exclusión de coiones según el equilibrio de Donnan.

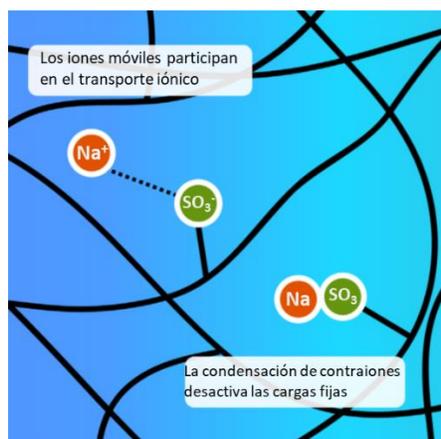


Figura 1.25. Interacciones de contraiones con las cargas fijas. Los contraiones pueden existir como un par solvatado con el grupo de iones fijos (Na^+ y R-SO_3^-) o en forma de sal condensada (NaSO_3). Una mayor afinidad de enlace aumenta la fracción de pares de sales condensadas, desactivando estos sitios del transporte. Imagen adaptada de [84].

Adicionalmente, cuando la membrana se coloca en agua, comienza a hincharse y esto provoca que la concentración de las cargas fijas se diluya. La teoría de Donnan predice que esa reducción de la concentración provoca una reducción en la exclusión iónica, lo que llevaría a una reducción de la selectividad de la membrana [84]. De esta manera, generalmente a mayor contenido absorbido de agua, se observaría una menor selectividad de la membrana, como puede apreciarse en la Figura 1.26, la cual muestra la selectividad de la membrana en función del contenido de agua. Por ejemplo, al evaluar la membrana para el LiCl , se distingue que la selectividad decrece conforme aumenta el contenido de agua. El mismo efecto se observa para el resto de las sales evaluadas: cloruro de sodio, sulfato de litio, cloruro de potasio, sulfato de sodio y sulfato de potasio. Además, la carga de los iones evaluados influye en el grado de dicho efecto, pues para iones divalentes la selectividad se incrementa en mayor proporción con el contenido de agua, que para los iones monovalentes. Sin embargo, la selectividad es influenciada también por el tipo de sales tratadas, la absorción del agua y la membrana misma, por lo que predecir la selectividad de una membrana basándose únicamente en la absorción del agua puede resultar inexacto. Resulta de vital importancia estudiar las interacciones específicas entre los iones y el polímero, así como las propiedades de los iones para entender los efectos de iones específicos.

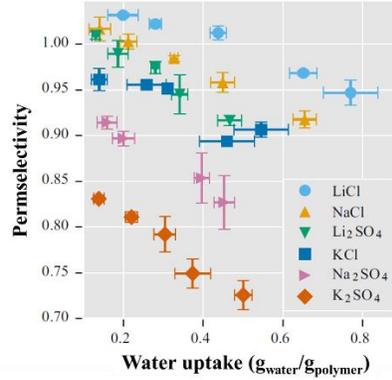


Figura 1.26. Selectividad versus contenido de agua de membranas de intercambio catiónico en LiCl, NaCl, Li₂SO₄, KCl, Na₂SO₄ y K₂SO₄ [84].

El proceso de exclusión de los coiones está sujeto al E_D . Así, de acuerdo con la ecuación Ec. 1.5, el potencial electroquímico está relacionado con el potencial químico de acuerdo con la siguiente ecuación [85]:

$$\bar{\mu}_s = \mu_s + z_i F \varphi_s \quad \text{Ec. 1.7}$$

Donde μ_s representa el potencial químico de la solución, z_i es la carga de la especie i , y φ_s es el potencial eléctrico en la solución. De la misma manera se puede escribir esta ecuación para el potencial electroquímico de la especie en la membrana:

$$\bar{\mu}_m = \mu_m + z_i F \varphi_m \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde μ_m representa el potencial químico de la membrana y φ_m es el potencial eléctrico de la especie en la membrana. El potencial electroquímico puede ser determinado también a partir del potencial químico estándar según las siguientes ecuaciones para la solución y la membrana, cuando el comportamiento de la (s) especie (s) i en solución y en la membrana sea ideal, la actividad (a) es reemplazada por la concentración (C):

$$\bar{\mu}_s = \mu_s^0 + RT \ln C_s + zF\varphi_s \quad \text{Ec. 1.9}$$

$$\bar{\mu}_m = \mu_m^0 + RT \ln \gamma_m C_m + zF\varphi_m \quad \text{Ec. 1.10}$$

Donde μ_s^0 y μ_m^0 son los potenciales químicos estándar de las especies i , C es la concentración de la especie i , R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, γ_m es el coeficiente de actividad de la especie i , y φ_s y φ_m son los potenciales eléctricos locales. Los sufijos s y m denotan el valor en la solución electrolítica externa y la membrana respectivamente.

En base a las expresiones anteriores, el potencial de Donnan puede derivarse según la ecuación Ec. 1.11 considerando que los contraiones en ambas fases pertenecen a soluciones infinitamente diluidas [85, 86]:

$$\varphi_{Don} = \bar{\mu}_m - \bar{\mu}_s = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{C_{cou}^s}{C_{cou}^m} \right] = - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{C_{co}^s}{C_{co}^m} \right] \quad \text{Ec. 1.11}$$

Donde φ_{Don} representa al potencial de Donnan, $\bar{\mu}_m$ y $\bar{\mu}_s$ son los potenciales electroquímicos de la membrana y la fase externa de la solución respectivamente, C_{cou}^m y C_{cou}^s corresponden a la concentración de los contraiones en la membrana y en la solución respectivamente, C_{co}^m y C_{co}^s son las concentraciones de los coiones en la membrana y la solución, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y F es la constante de Faraday.

A partir de la ecuación puede observarse que el potencial de Donnan puede ser generado cuando la diferencia entre las concentraciones del contraion en la membrana y en la solución comienza a ser grande.

Además, esta expresión muestra indirectamente la dependencia del potencial de Donnan con la concentración de las cargas fijas de la membrana en una concentración salina fija, ya que, al incrementar la concentración de cargas fijas, y por lo tanto aumentar su actividad, aumenta también el potencial de Donnan. Por el contrario, en este mismo caso la concentración de coiones disminuiría, y con ello también la actividad de éstos. Entre mayor sea la concentración de cargas fijas menor será la absorción de coiones por la membrana. Por otro lado la cantidad de los coiones aumentará con el aumento de la concentración de la solución [82].

La expresión Ec. 1.11 puede reacomodarse para una mejor y fácil interpretación [67] adoptando la forma:

$$\varphi_{Don} = \pm \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{z_R C_R f_{\pm}^1}{C_2} \right) \quad \text{Ec. 1.12}$$

Donde ahora C corresponde a la concentración de las especies fijas R a la red molecular de la membrana, z es la valencia de los grupos R, f_{\pm} es el coeficiente de actividad media y C_2 es la concentración de la solución con la que tiene contacto la membrana. Cabe señalar que C_R corresponde a la concentración de iones enlazados que se denomina como Capacidad de Intercambio Iónico (CII) y representa uno de los parámetros básicos del intercambiador de iones.

Así, según la Ec. 1.11, el potencial de Donnan es función directa de:

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

Una mejor comprensión de este efecto se puede lograr a partir de los perfiles de concentración, por ejemplo, de una membrana de intercambio aniónico, como se muestra en la Figura 1.27. En la Figura 1.27b se muestra que la concentración de iones es mayor en el seno de la membrana que en la solución, las cuales incluyen a los contraiones y coiones. Así, la concentración de contraiones es elevada en la membrana en tanto que la de los coiones es relativamente baja. Es necesario mencionar que la concentración de coiones puede volverse despreciable con el incremento de la selectividad de la membrana. En la Figura 1.27c se presenta el perfil del potencial eléctrico en la membrana y la solución, como puede observarse, el potencial es mayor en la membrana debido al aumento de la concentración de las cargas fijas.

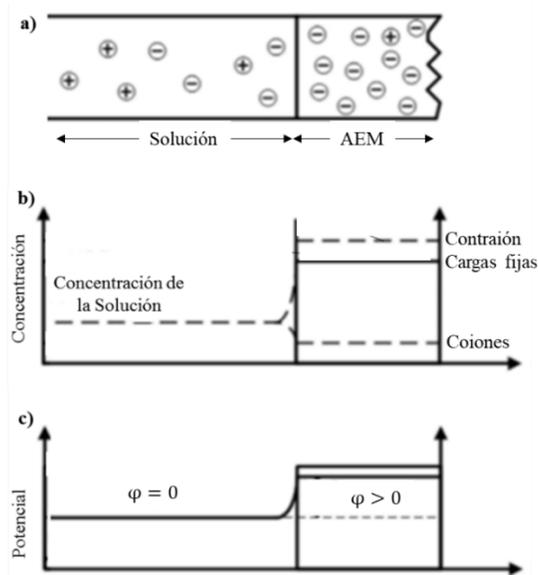


Figura 1.27. a) Representación esquemática de una membrana en contacto con la solución donde (-) representan a los contraiones, (+) representan a los coiones b) Esquema de la distribución en la interface de una membrana de intercambio aniónico en contacto con la solución diluida. c) Potencial de Donnan, donde φ es el potencial electroquímico, es igual a cero ($\varphi = 0$) en la solución y positivo ($\varphi > 0$) en la membrana [82].

Referencias bibliográficas

- [1] B. Ahmed, B. Multon, Y. Thiaux; Consommation d'énergie, ressources énergétiques et place de l'électricité; Techniques de l'Ingenieur, D3900 (2011).
- [2] A. Abdurahman; Review Article: Technology Reverse Electrodialysis Membrane; J. Membr. and Mat. 1 (2021) 10.
- [3] F. Borja, M. López; Contribution of configurations, electrode and membrane materials, electron transfer mechanisms, and cost of components on the current and future development of microbial fuel cells; Heliyon 8 (2022) e09849.
- [4] T. Kanti, J. Singh, P. Dixit, J. Majhi, S. Bhushan, A. Bandyopadhyay, S. Chattopadhyay; Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review; Chem. Eng. J. Adv. 12 (2022) 100372.
- [5] E. Güler; Anion exchange membrane design for reverse electrodialysis; The Netherlands: University of Twente, (2014).
- [6] G. Vázquez, L. Torres, A. Montes; Synthesis and characterization of commercial cation exchange membranes modified electrochemically by polypyrrole: Effect of synthesis conditions on the transport properties; Desalination 416 (2017) 94.
- [7] D. Lu, Z. Yao, L. Jiao, M. Waheed, Z. Sun, L. Zhang; Separation mechanism, selectivity enhancement strategies and advanced materials for mono-/multivalent ion-selective nanofiltration membrane; Adv. Membr. 2 (2022) 100032.
- [8] T. Xu, Ion exchange membranes: State of their development and perspective; J. Membr. Sci. 263 (2005) 1.
- [9] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu; Ion exchange membranes: New developments and applications; J. Membr. Sci. 522 (2017) 267.
- [10] H. Strathmann; Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications; Desalination 264 (2010) 268.
- [11] K. Barros, M. Martí, T. Scarazzato, A. Bernardes, D. Romano, V. Pérez; Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique; Adv. Colloid Interface Sci. 293 (2021) 102439.
- [12] M. Hren, M. Bozic, D. Fakin, K. Kleinschek, S. Gorgieva, Alkaline membrane fuel cells:

- anion Exchange membranes and fuels; *Sustainable Energy Fuels* 5 (2021) 604.
- [13] M. Khan, J. Su, L. Guo; Preparation and characterization of high-performance anion exchange membranes for acid recovery; *Desalin. Water Treat.* 209 (2021) 144.
- [14] S. Maurya, S. Shin, Y. Kim, S. Moon; A review on recent developments of anion exchange membranes for fuel cells and redox flow batteries; *RSC Adv.* 5 (2015) 37206.
- [15] K. Yang, M. Qin; The Application of Cation Exchange Membranes in Electrochemical Systems for Ammonia Recovery from Wastewater; *Membranes* 11 (2021) 494.
- [16] A. Alab, A. AlHajaj, L. Cseri, G. Szekely, P. Budd, L. Zou; Review of nanomaterials-assisted ion exchange membranes for electromembrane desalination; *npj Clean Water* 1 (2018) 10.
- [17] R. McNair, G. Szekely, R. Dryf; Ion-Exchange Materials for Membrane Capacitive Deionization; *ACS ES&T Water* 1 (2021) 217.
- [18] A. Siekierka, M. Bryjak, A. Razmjou, W. Kujawski, A. Nikoloski, L. Dumée; Electro-driven materials and processes for lithium recovery—A review; *Membranes* 12 (2022) 343.
- [19] G. Hwang, H. Ohya, T. Nagai; Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane; *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 61.
- [20] Y. Xiao, W. Huang, K. Xu, M. Li, M. Fan, K. Wang; Preparation of anion exchange membrane with branch polyethyleneimine as main skeleton component; *Mater. Des.* 160 (2018) 698.
- [21] S. Sahin, J. Dykstra, H. Zuilhof, R. Zornitta, L. de Smet; Modification of Cation-Exchange Membranes with Polyelectrolyte Multilayers to Tune Ion Selectivity in Capacitive Deionization; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 34746.
- [22] L. Torres, A. Montes, O. Vega; Análisis y estudio de la viabilidad del uso de polipirrol sobreoxidado en membranas de intercambio catiónico; *Boletín de la Sociedad Química de México* 14 (2020) 13-15. ISSN 25941038.
- [23] A. Yaroslavtsev, V. Nikonenko; Ion-Exchange Membrane Materials: Properties, Modification, and Practical Application; *Nanotechnol. Russ.* 4 (2009) 3.
- [24] T. Mubita, S. Porada, P. Biesheuvel, A. van der Wal, J. Dykstra; Strategies to increase ion selectivity in electrodialysis; *Sep. Purif. Technol.* 292 (2022) 120944.

- [25] D. Ariono, Khoiruddin; Improving Ion-Exchange Membrane Properties by the Role of Nanoparticles, *AIP Conf. Proc.* 1788 (2016), 030003.
- [26] S. Zhai, X. Jia, Z. Lu, Y. Ai, X. Liu, J. Lin, S. He, Q. Wang, L. Chen; Highly ion selective composite proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries by the incorporation of UiO-66-NH₂ threaded with ion conducting polymers; *J. Membr. Sci.* 662 (2022) 121003.
- [27] M. Ali, E. Zaghlool, M. Khalil, Y. Kotp; Surface and internal modification of composite ion exchange membranes for removal of molybdate, phosphate, and nitrate from polluted groundwater; *Arabian J. Chem.* 15 (2022) 103747.
- [28] H. Farrokhzad, M. Moghbeli, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen; Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline; *React. Funct. Polym.* 86 (2015) 161.
- [29] J. Yuan, Z. Pan, Y. Jin, Q. Qiu, C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li; Membranes in non-aqueous redox flow battery: A review; *J. Power Sources* 500 (2021) 229983.
- [30] H. Strathmann, A. Grabowski, G. Eigenberger; Ion-exchange membranes in the chemical process industry; *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 10364.
- [31] M. Tasaka, S. Suzuki, Y. Ogawa, M. Kamaya; Freezing and nonfreezing water in charged membranes; *J. Membr. Sci.* 38 (1988) 175.
- [32] G. Geise; Experimental characterization of polymeric membrans for selective ion transport; *Curr. Opin. Chem. Eng.* 28 (2020) 36.
- [33] N. Berezina, N. Kononenko, O. Dyomina, N. Gnusin; Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure; *Adv. Colloid Interface Sci.* 139 (2008) 3.
- [34] G. Ávila, Estudio cronopotenciométrico de la selectividad en medio neutro de membranas de intercambio iónico modificadas con películas PANi/PESNa; UASLP (2012).
- [35] B. van der Bruggen, A. Koninckx, C. Vandecasteele; Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration; *Water Res.* 38 (2004) 1347.
- [36] A. Benneker, T. Rijnaarts, R. Lammertink, J. Wood; Effect of temperature gradients in (reverse) electrodialysis in the Ohmic regime; *J. Membr. Sci.* 548 (2018) 421–428.
- [37] S. Bose, T. Kuila, T. Nguyen, N. Kim, K. Lau, J. Lee; Polymer membranes for high

- temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges; *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 813.
- [38] W. Garcia, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, D. Grande; Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electro dialysis stack; *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 255.
- [39] H. Strathmann; Ion exchange membrane separation processes; *Membrane science and technology series 9* (2004) 1.
- [40] W. Lee, A. Mohanty, C. Bae; Fluorene-based hydroxide ion conducting polymers for chemically stable anion exchange membrane fuel cells; *ACS Macro Lett.* 4 (2015) 453.
- [41] J. Varcoe, R. Slade; Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells; *Fuel Cells* 5 (2005) 187.
- [42] A. Mohanty, C. Bae; Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells; *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17314–17320.
- [43] J. Parrondo, M. Jung, Z. Wang, C. Arges, V. Ramani; Synthesis and Alkaline Stability of Solubilized Anion Exchange Membrane Binders Based on Poly (phenylene oxide) Functionalized with Quaternary Ammonium Groups via a Hexyl Spacer; *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1236.
- [44] V. Kochkodan, N. Hilal; A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation; *Desalination* 356 (2015) 187.
- [45] D. Hendricks; Capítulo 17, Membrane processes; *Water treatment unit processes*, ed. Meyer, CRC Press, University of Wyoming (2005) 911.
- [46] S. Suwal, A. Doyen, L. Bazinet; Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods; *J. Membr. Sci.* 496 (2015) 267.
- [47] Y. Shen, A. Raju; A Critical Review on Electric Field-Assisted Membrane Processes: Implications for Fouling Control, Water Recovery, and Future Prospects; *Membranes* 11 (2021) 820.
- [48] A. Bokhary, A. Tikka, M. Leitch, B. Liao; Membrane Fouling Prevention and Control Strategies in Pulp and Paper Industry Applications: A Review; *J. Membr. Sci. Res.* 4 (2018) 181.
- [49] A. Bokhary, A. Tikka, M. Leitch, B. Liao; Membrane Fouling Prevention and Control

- Strategies in Pulp and Paper Industry Applications: A Review; *J. Membr. Sci. Res.* 4 (2018) 181.
- [50] S. Mikhaylin, L. Bazinet; Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control; *Adv. Colloid Interface Sci.* 229 (2016) 34.
- [51] I. Merino, S. Velizarov; New insights into the definition of membrane cleaning strategies to diminish the fouling impact in ion exchange membrane separation processes; *Sep. Purif. Technol.* 277 (2021) 119445.
- [52] A. Al-Amoudi, R. Lovitt; Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency; *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 4.
- [53] M. Gouy, M. Sur; Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte ; *J. Phys. Theor. Appl.* 9 (1910) 457.
- [54] D. Chapman; A contribution to the theory of electrocapillarity; London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 25 (1913) 475.
- [55] N. Tanaka, M. Nagase, M. Higa; Organic fouling behavior of commercially available hydrocarbon-based anion-exchange membranes by various organic-fouling substances; *Desalination* 296 (2012) 81.
- [56] M. Tasaka, S. Suzuki, Y. Ogawa, M. Kamaya; Freezing and nonfreezing water in charged membranes; *J. Membr. Sci.* 38 (1988) 175.
- [57] F. Miao, J. Strachan, J. Yang, M. Zhang, I. Goldfarb, A. Torrezan, P. Eschbach, R. Kelley, G. Medeiros, R. Williams; Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor; *Adv. Mater.* 23 (2011) 5633.
- [58] J. Baker, L. Dudley; Biofouling in membrane systems - A review; *Desalination* 118 (1998) 81.
- [59] T. Horseman, Y. Yin, K. Christie, Z. Wang, T. Tong, S. Lin; Wetting, Scaling and Fouling in Membrane Distillation: State-of-the-Art Insights on Fundamental Mechanisms and Mitigation Strategies; *ACS EST Eng.* 1 (2021) 117.
- [60] R. Ghalloussi, W. Garcia, L. Chaabane, L. Dammak, C. Larchet, S. Deabate, E. Nevakshenova, V. Nikonenko, D. Grande; Ageing of ion-exchange membranes in electrodialysis: A structural and physicochemical investigation; *J. Membr. Sci.* 436 (2013) 68.

- [61] E. Güler, W. Van Baak, M. Saakes, K. Nijmeijer; Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis; *J. Membr. Sci.* 455 (2014) 254.
- [62] H. Lee, M. Hong, S. Han, S. Cho, S. Moon; Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants; *Desalination* 238 (2009) 60.
- [63] N. Pismenskaya, M. Bdiri, V. Sarapulova, A. Kozmai, J. Fouilloux, L. Baklouti, C. Larchet, E. Renard, L. Dammak; A Review on Ion-Exchange Membranes Fouling during Electrodialysis Process in Food Industry, Part 2: Influence on Transport Properties and Electrochemical Characteristics, Cleaning and Its Consequences; *Membranes* 11 (2021) 811.
- [64] S. Mikhaylin, L. Bazinet; Fouling on ion-exchange membranes: classification, characterization and strategies of prevention and control; *Adv. Colloid Interface Sci.* 229 (2016) 34.
- [65] M. García, V. Pérez, E. Ortega; Evaluation of two ion-exchange membranes for the transport of tin in the presence of hydrochloric acid; *J. Membr. Sci.* 371 (2011) 65.
- [66] J. Sherma; An introduction to separation science (Karger, Barry L.; Snyder, Lloyd R.; Horvath, Csaba); *J. Chem. Educ.* 52 (1975) A132.
- [67] J. Ávila, Comparación de las propiedades de transporte de membranas de intercambio aniónico modificadas electroquímicamente con Polianilina a 20 y 40 °C e Implementación de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico, Tesis de doctorado, UASLP (2020).
- [68] M. Martí, M. García, V. Pérez; Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes: *J. Membr. Sci.* 443 (2013) 181.
- [69] M. Martí, M. García, V. Pérez, E. Ortega, Determination of transport properties of Ni (II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 449.
- [70] R. Audinos, G. Pichelin, Characterization of electrodialysis membranes by chronopotentiometry; *Desalination* 68 (1988) 251.
- [71] M. Kang, Y. Choi, H. Lee, S. Moon, Effects of inorganic substances on water splitting

- in ion-exchange membranes. I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol; *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 523.
- [72] N. Pismenskaya, K. Igritskaya, E. Belova, V. Nikonenko, G. Pourcelly; Transport properties of ion-exchange membrane systems in Lys HCl solutions; *Desalination* 200 (2006) 149.
- [73] C. Gally, M. García, E. Ortega, A. Bernardes, V. Pérez; Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values; *Sep. Purif. Technol.* 238 (2020) 116421.
- [74] K. Barros, M. Martí, E. Ortega, V. Perez, D. Espinosa; Chronopotentiometric study on the simultaneous transport of EDTA ionic species and hydroxyl ions through an anion-exchange membrane for electrodialysis applications; *J. Electroanal. Chem.* 879 (2020) 114782.
- [75] M. Martí, E. Evdochenko, J. Bär, M. Garcia, M. Wessling, V. Perez; Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS; *J. Membr. Sci.* 595 (2019) 117592.
- [76] E. Belashova, O. Kharchenko, V. Sarapulova, V. Nikonenko, N. Pismenskaya; Effect of protolysis reactions on the shape of chronopotentiograms of a homogeneous anion-exchange membrane in NaH_2PO_4 solution; *Petrol. Chem.* 57 (2017) 1207.
- [77] O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova, G. Pourcelly, V. Nikonenko, N. Pismenskaya; Catalytic effect of ammoniacontaining species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes; *Electrochim. Acta* 299 (2019) 946.
- [78] R. Zerdoumi, H. Chatta, D. Mellahi, K. Oulmi, M. Ferhat, A. Ourari; Chronopotentiometric evaluation of enhanced counter-ion transport through anion exchange membranes in electromembrane processes; *Desalin. Water Treat.* 78 (2017) 34.
- [79] F. Rohman, N. Aziz; Mathematical Model of Ion Transport in Electrodialysis Process; *Bull. Chem. React. Eng. Cat.* 3 (2008) 3.
- [80] W. Hsu, T. Gierke; Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes; *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307.
- [81] K. Mauritz, R. Moore; State of understanding of Nafion; *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535.

- [82] T. Luo, S. Abdu, M. Wessling; Selectivity of ion exchange membranes: A review; *J. Membr. Sci.* 555 (2018) 429.
- [83] S. Mafé, P. Ramírez, A. Tanioka, J. Pellicer; Model for Counterion-Membrane-Fixed Ion Pairing and Donnan Equilibrium in Charged Membranes; *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1851.
- [84] H. Cassady, E. Cimino, M. Kumar, M. Hickner; Specific ion effects on the permselectivity of sulfonated poly (ether sulfone) cation exchange membranes; *J. Membr. Sci.* (2016)146.
- [85] J. Sherma; An introduction to separation science (Karger, Barry L.; Snyder, Lloyd R.; Horvath, Csaba); *J. Chem. Educ.* 52 (1975) A132.
- [86] J. Kamcev, D. Paul, B. Freeman; Effect of fixed charge group concentration on equilibrium ion sorption in ion exchange membranes; *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 4638.

CAPÍTULO 2

Membranas modificadas con polímeros conductores electrónicos

2.1 Introducción

En esencia el fenómeno de selectividad de una membrana de intercambio iónico, y de otros como el ensuciamiento, inicia de la interfase formada con una solución y parte hacia el seno de ésta. Debido a esta característica, la modificación de la selectividad de una membrana incluye enfoques que consideran el cambio de su superficie, lo que por supuesto no excluye propuestas de preparación de nuevas membranas. La modificación superficial de una membrana implica utilizar materiales que posean atributos que permitan modificar esa aptitud de discriminar a ciertas especies que intentan atravesarla. Entre estos materiales se encuentran los polímeros conductores electrónicos (PCE), también conocidos como polímeros conjugados (PC) o polímeros conductores intrínsecos (PCI) [1-3], Figura 2.1, los cuales poseen todos los atributos fisicoquímicos comúnmente asociados a los polímeros orgánicos, como lo son elasticidad o flexibilidad, pero sumando la conducción eléctrica de los metales.

Debido a estas características los polímeros conjugados son buenos candidatos para utilizarse en la modificación superficial de las membranas de intercambio iónico.

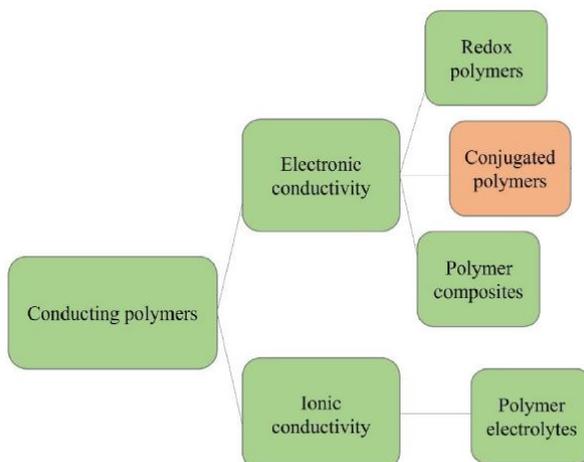


Figura 2.1. Clasificación de los polímeros conductores electrónicos (PCE) y la estructura de algunos de los más comunes [Adaptada de referencia 1].

A continuación, se abordan diferentes aspectos de estos materiales para entender su importancia en la modificación de las propiedades de transporte de las membranas de intercambio iónico.

2.2 Aspectos generales de los polímeros conductores intrínsecos

2.2.1 Efectos de los enlaces dobles y sencillos alternados

Los polímeros conjugados son macromoléculas orgánicas cuya estructura química presenta enlaces sencillos y dobles dispuestos alternadamente, de tal forma que los electrones forman parte de enlaces rígidos y fuertes denominados σ y enlaces menos fuertes denominados π , lo que permite que los electrones puedan deslocalizarse y desplazarse a lo largo de la cadena entre los átomos que forman la estructura alternada, Figura 2.2.

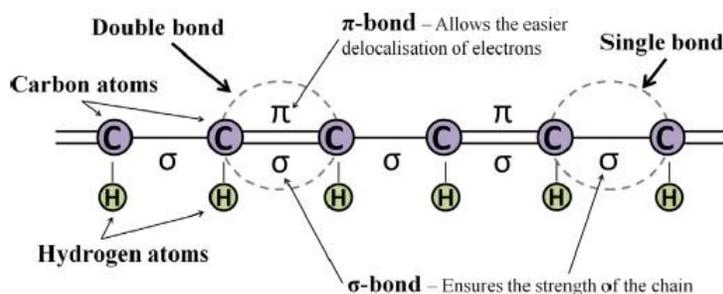


Figura 2.2. Esquema simplificado de una estructura polimérica conjugada: una cadena que contiene enlaces simples y dobles alternos [4].

A estas estructuras puede ocurrirles una sustracción o adición de electrones, lo que origina el proceso de dopado, similar al que ocurre con los materiales semiconductores, el cual para

este tipo de polímeros consiste en adicionar una especie química en la matriz del material. En este tipo de materiales poliméricos, la sustracción o adición de electrones se puede llevar a cabo por diferentes rutas; por ejemplo, empleando un agente químico como el yodo (I_2), o a través de la imposición de un potencial eléctrico más positivo o negativo al potencial de circuito abierto del PCE colocado sobre un electrodo inerte (Au, Pt o C) en contacto con un medio electrolítico generalmente ácido. Una vez efectuada la sustracción o adición de electrones al sistema deslocalizado se forma una cadena polianiónica o policationica en el material, por lo que para mantener la condición de neutralidad eléctrica del polímero, se insertan en la matriz polimérica contraiones (denominados como iones dopantes para los PCE) provenientes de la solución o del polímero mismo para balancearla. En el caso de una sustracción de electrones de la cadena, u oxidación, la formación de cargas positivas en el polímero requiere la inserción de aniones (dopado p). Mientras que en la formación de una carga negativa producida por una adición de electrones, o reducción, los contraiones son cationes provenientes de la solución (dopado n). El proceso de dopado que más se presenta en los PCE es el que conlleva a la entrada de aniones (tipo n), debido a lo cual se forma una sal del material polimérico.

Es interesante analizar los procesos que ocurren cuando un polímero conductor es dopado. Por ejemplo, las estructuras químicas del material polimérico que se constituyen cuando se redistribuyen los electrones, debido a la sustracción o suministro de electrones en la cadena polimérica y la consecuente introducción de contraiones, se denominan polarones o bipolarones. Estas entidades químicas se observan estructuralmente como deformaciones de la cadena polimérica que pueden desplazarse a lo largo del material si se aplica una perturbación eléctrica como una diferencia de potencial, Figura 2.3.

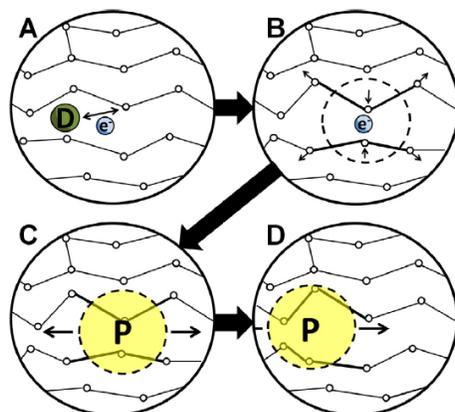


Figura 2.3. Una explicación simplificada de la conductividad eléctrica de los polímeros conductores. (A) El dopante (potencial eléctrico) elimina o agrega un electrón de/a la cadena de polímero, creando una carga deslocalizada. (B) Es energéticamente favorable localizar esta carga y rodearla con una distorsión local de la red cristalina. (C) Una carga rodeada por una distorsión se conoce como polarón (un ion radical asociado con una distorsión de red). (D) El polarón puede viajar a lo largo de la cadena del polímero, lo que le permite conducir la corriente eléctrica [4].

Esta característica es considerada como el fundamento de diversas propiedades como la conductividad eléctrica de estos materiales. Sin embargo, esta condición es dependiente de la situación previa de haber sustraído o adicionado electrones a la estructura química del material polimérico (estado redox del polímero) por lo que puede existir para un mismo compuesto, estados o formas químicas tanto aislantes como conductoras [2, 5], como se ejemplifica en la Figura 2.4 [6].

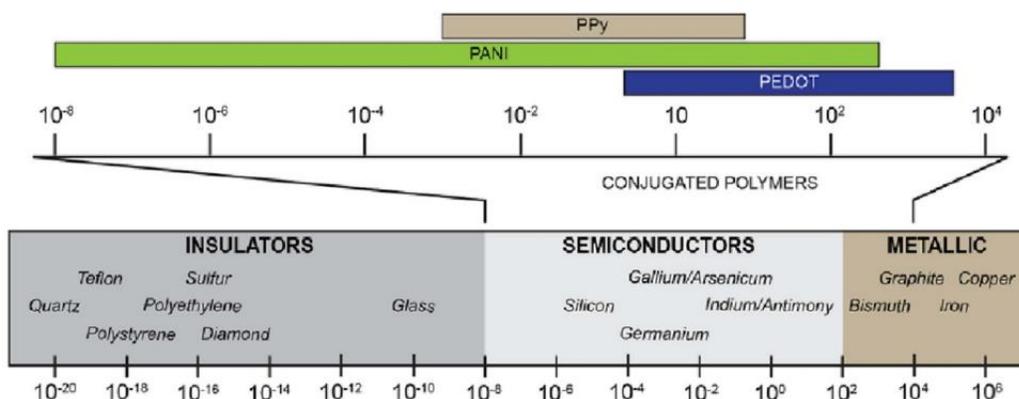


Figura 2.4. Representación esquemática de los rangos de conductividad eléctrica para tres polímeros conductores eléctricos diferentes: PPY, PANi y PEDOT, y ejemplos de materiales aislantes, semiconductores y metales [6].

Para tener un punto de comparación, el cobre posee una conductividad eléctrica de $5.96 \times 10^7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, mientras que para el cuarzo es del orden de $10^{-18} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Así, en el caso de la polianilina (PANi), la forma oxidada (dopada) posee una conductividad cercana a

$1 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, en tanto que la forma reducida (no dopada) es entre 1×10^{-8} a $1 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Otros ejemplos de los PCE se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Conductividad eléctrica (S/cm) de PCE en su estado dopado y desdopado [2, 5].

Polymer	PA	PPy	PTH	PEDOT	PAni	PPV	PPP
Doped	10^6 - 10^8	10^2 - 10^4	10^2	10^2 -300	10^2	10^2 - 10^3	10^2 -500
Undoped	10^{-2} - 10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8} - 10^{-10}	10^{-8} - 10^{-13}	10^{-8}

En este grupo de materiales se encuentran diferentes integrantes que poseen ciertas propiedades concretas que los hacen particulares, tales como la polianilina (PAni), el polipirrol (PPy) o el poliacetileno (PA), Figura 2.5. En todos ellos en su estructura química se distingue el arreglo alternado de enlaces simples y dobles.

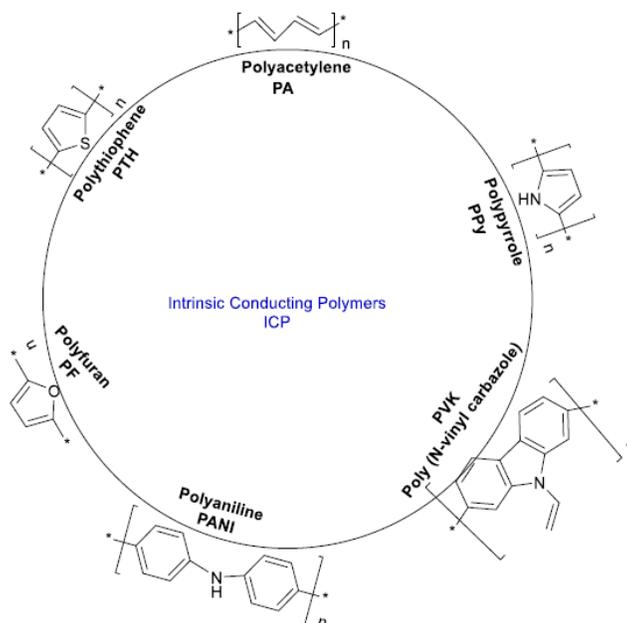


Figura 2.5. Diagrama que muestra los polímeros conjugados más importantes [2].

2.2.2 Polianilina: un polímero de interés general

Entre los diferentes polímeros electrónicos conjugados (Figura 2.6), la polianilina (PAni) ocupa un lugar importante dada la variedad de los procesos en que es partícipe. Este polímero pertenece a la familia de las aminas ya que presenta en su estructura química grupos funcionales en los que se observan enlaces simples C-N, enlaces dobles C=N y enlaces simples N-H. Estos enlaces se agrupan en unidades quinoide y benzoide, las cuales varían en

proporción para dar lugar a las diferentes formas químicas de la polianilina, según su estado de oxidación, Figura 2.6.

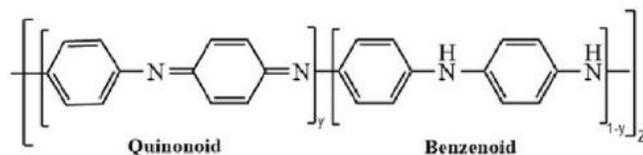


Figura 2.6. Grupos poliméricos característicos de la PANi [1].

Cabe señalar que este polímero ya ha sido estudiado desde mediados el siglo XIX debido a sus aplicaciones en el campo de los colorantes. Un rasgo característico de estas formas químicas es que presentan a su vez diferente conductividad eléctrica, pero además una coloración particular, de acuerdo con su condición redox, Figura 2.7.

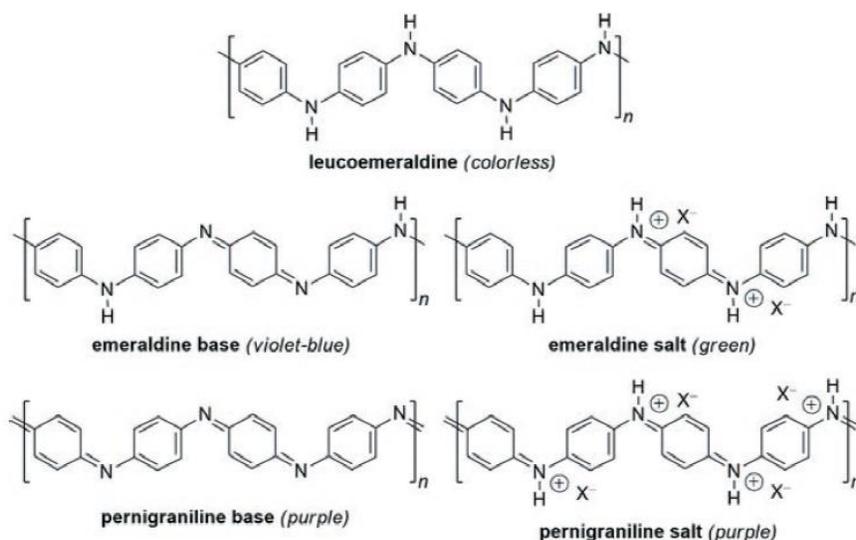


Figura 2.7. Diferentes formas primarias de la polianilina [9].

Por ejemplo, la forma oxidada conocida como pernigranilina presenta una coloración púrpura y una conductividad eléctrica casi como un aislante. En tanto que la forma reducida conocida como leucoemeraldina no posee una coloración, pero sí un carácter aislante (10^{-10} a $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). La emeraldina, que es la forma parcialmente oxidada, puede presentar una coloración que va desde el verde a azul violácea, y es la forma química con conductividad eléctrica más alta, según el carácter dopado o desdopado que posea ($30\text{-}200 \text{ S cm}^{-1}$) [7, 8].

Por supuesto estas propiedades son características de la forma química de la PANi y dependen de diversos factores durante su preparación. En la Figura 2.8 se esquematiza los diversos

factores a considerar en la síntesis del material y el impacto que tiene en sus propiedades, y, por consiguiente, los dominios de aplicación.

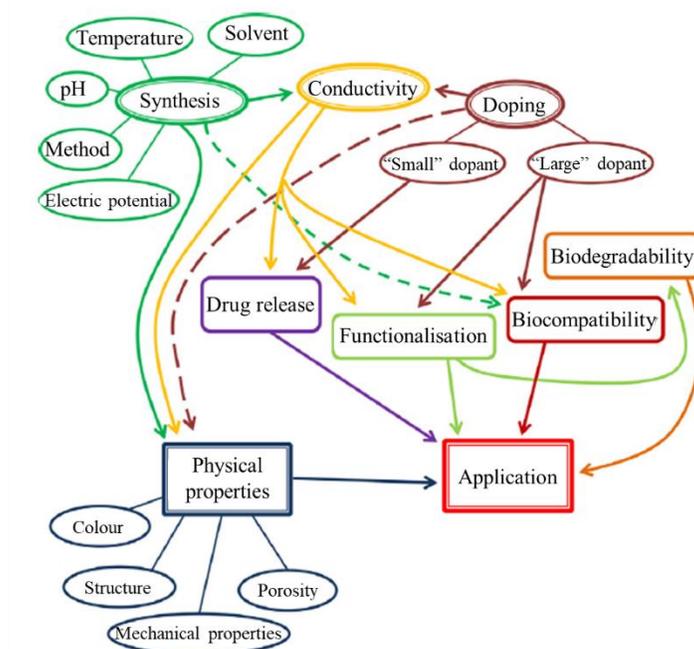


Figura 2.8. Factores a considerar en la síntesis de un polímero conductor electrónico [10].

En concordancia con este esquema, parámetros tales como la temperatura, el pH y la naturaleza química de la solución de síntesis pueden afectar propiedades de conductividad eléctrica, estructura, porosidad y propiedades mecánicas. Esto, como señala el esquema, le confiere ciertas propiedades a la PANi que permiten que pueda ser utilizada en la liberación de fármacos, celdas solares de generación de energía, control de corrosión, etc.

Uno de los primeros aspectos que se ha estudiado tiene relación con la preparación del material. De acuerdo con diversos trabajos la preparación de la polianilina, así como de otros polímeros conductores se basa en la oxidación de un monómero adecuado; en el caso de la PANi, es la anilina [11-13], que se usa para la síntesis del material polimérico. El proceso de oxidación se puede realizar por diferentes vías, tales como:

1. Electroquímica,
2. Química,
3. En fase vapor,
3. Fotoquímica, etc.

De entre estas vías, la polimerización electroquímica y química pueden controlar mejor las propiedades fisicoquímicas del material polimérico.

(a) Polimerización electroquímica

Este método de preparación de la PANi, y de cualquier polímero conductor electrónico por esta vía, es similar al método de obtención de depósitos metálicos, el cual se caracteriza por utilizar un conductor electrónico como sustrato (generalmente un metal denominado electrodo de trabajo) sobre el cual se deposita el polímero. Este proceso se lleva a cabo en medio ácido en virtud de requerir la formación previa de una especie protonada de la anilina. El montaje experimental requiere una celda de tres electrodos y un equipo que permita imponer una perturbación electroquímica al electrodo de trabajo, como corriente o potencial, Figura 2.9.

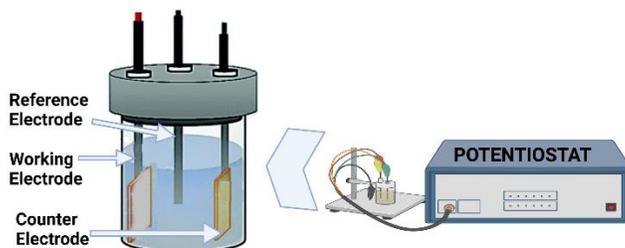


Figura 2.9. Representación esquemática del montaje experimental utilizado en la polimerización electroquímica de PANi [14].

Según la literatura, se han utilizado tres técnicas para preparar estos materiales: galvanostática (a corriente constante), potenciostática (a potencial constante) y potenciodinámica (variando el potencial de electrodo). De entre estas tres, el método potenciodinámico, a través de la voltamperometría cíclica, es el más versátil porque permite generar depósitos con propiedades estructurales que pueden controlarse más fácilmente. Este método consiste en hacer variar el potencial de electrodo entre dos límites, donde la polimerización de la anilina toma lugar y recolectar la corriente que atraviesa al electrodo. Por ejemplo, si se utiliza esta técnica es posible controlar la cantidad de material depositado y seguir la cinética de la polimerización mediante un acoplamiento a otros equipos, como la microbalanza de cuarzo [15]. En la Figura 2.10 se muestran las respuestas voltamperométricas de la preparación de polianilina sobre electrodo de platino.

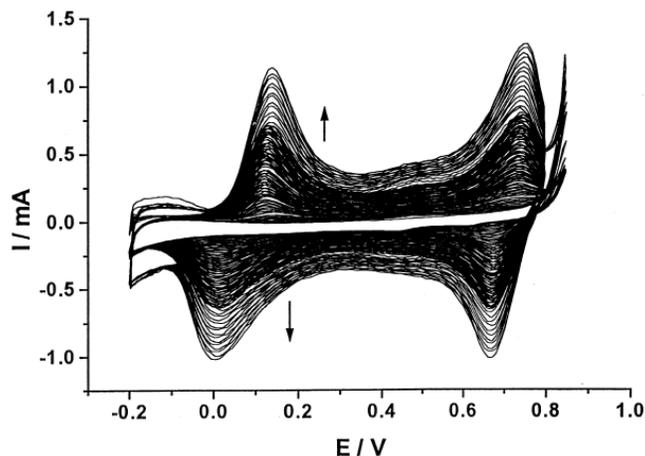


Figura 2.10 Respuestas voltamperométricas de la polimerización de anilina sobre electrodo de platino en una solución 1 M de ácido 4-toluensulfónico y anilina 0.2 M y velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} [15].

Como es posible notarlo, a medida que el número de ciclos de barrido aumenta el orden de magnitud de la corriente recolectada se incrementa proporcionalmente. Esto indica que la cantidad de polianilina depositada crece a medida que el número de ciclos de barridos de potencial aumenta.

La voltamperometría cíclica como técnica de preparación de la polianilina, sigue diferentes etapas, las cuales son [12, 16]:

1. Formación de un radical catiónico primario por oxidación del monómero en el ánodo y la resonancia de esta especie, en la que se forma una entidad con la carga electrónica en la posición *para*, que es muy estable en virtud de un efecto inductivo.
2. Formación de dímeros por la reacción de dos radicales catiónicos de la anilina, en la que uno es la forma resonante con la carga electrónica localizada en la posición *para*.
3. Un crecimiento y formación de cadenas con más unidades monoméricas mediante su oxidación (oxidación de radicales diméricos catiónicos y su posterior reacción con el radical monomérico catiónico).
4. Dopaje espontáneo de la cadena polimérica resultante para obtener el polímero en forma dopada. La estructura de la cadena polimérica PANi final es una combinación de dos unidades repetitivas: oxidada (anillos quinoides) y reducida (anillos bencénicos).

Dependiendo de su proporción y del estado de oxidación, la PANi tiene tres formas de oxidación características estables: $x = 1$, leucoemeraldina (forma completamente reducida),

$x = 0.5$, emeraldina (forma medio oxidada); $x = 0$, pernigranilina (forma completamente oxidada).

Si la técnica de obtención de la PANi es la voltamperometría cíclica, se tiene que la protonación de la PANi durante el barrido de potencial es una reacción exotérmica espontánea, la cual es un proceso inevitable en presencia de ácidos dopantes. Debido a la presencia o ausencia de un protón las formas de la PANi se dividen en sales (protonadas) y bases (no protonadas), de conductividad variable, dependiendo de su estado de oxidación (número de electrones) y grado de protonación (número de protones). La sal de emeraldina (leucoemeraldina semioxidada en electrolito ácido, color verde) es la forma más conductora de la PANi. La sal de emeraldina se obtiene, durante un barrido de potencial, a un potencial anódico de alrededor de 0.25 V vs Ag/AgCl en medio ácido (HCl, pH = 1) durante el barrido de potencial. Esta forma presenta una relación igual entre los grupos amina ($-NH-$) e imina ($=N-$). A través del dopado ácido, los sitios de imina se protonan a bipolarones (una sal de doble carga), que además sufre una reorganización para formar polarones deslocalizados (cationes radicales) que actúan como portadores de carga.

De acuerdo con diversas publicaciones [17-19] las metodologías electroquímicas de preparación pueden conferir diversas propiedades morfológicas a la PANi, o influir en sus propiedades de conducción eléctrica. Por ejemplo, se utiliza la voltamperometría cíclica o potenciostática para preparar depósitos de la PANi, la homogeneidad de los depósitos depende de la técnica, Figura 2.11. De acuerdo con esto, los depósitos de PANi obtenidos por VC poseen granos de tamaño más uniforme (Figura 2.11a) que usando un pulso potenciostático (Figura 2.11b). Esto se debe a que en la voltamperometría el potencial puede variarse lentamente, de acuerdo con la velocidad de barrido, lo que facilita la formación de depósitos más homogéneos y uniformes. En tanto en la técnica potenciostática la formación del polímero depende de una nucleación instantánea o progresiva, los cuales a su vez son función del valor de potencial aplicado, lo que puede inducir a la obtención de depósitos heterogéneos [20]. Además, se ha observado que, en el caso de la voltamperometría cíclica, la eficiencia electroquímica de la síntesis se maximiza a partir del segundo ciclo de barrido de potencial gracias a que se minimiza la formación de subproductos de la polimerización.

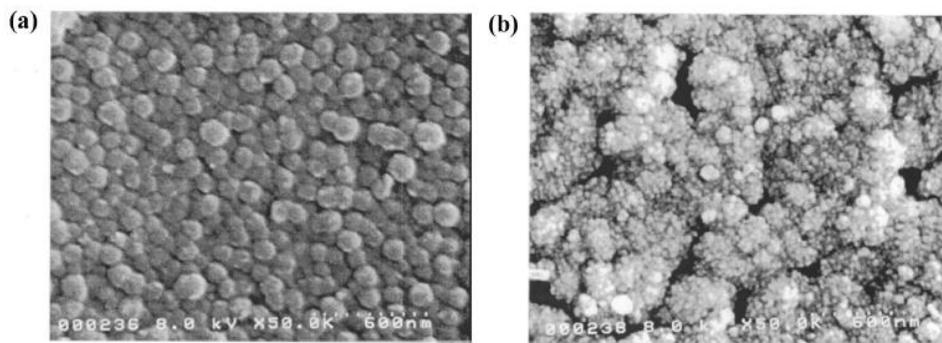


Figura 2.11. Micrografías de los depósitos de polianilina sintetizados mediante: (a) voltamperometría cíclica y (b) potenciostáticamente [17].

Por supuesto, el uso de estas metodologías depende de parámetros tales como la velocidad de barrido, el material de electrodo, la naturaleza química del electrolito, el potencial aplicado, el tiempo de inmersión, etcétera. [21]

(b) Polimerización química

En esta metodología, la presencia de un agente oxidante inicia la formación del material polimérico, por lo que se debe adicionar a la solución en la que se encuentre el monómero del polímero. Entre los agentes oxidantes más utilizados se encuentra al persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈), el vanadato de sodio (NaVO₃), el sulfato de cerio (Ce(SO₄)₂), el peróxido de hidrogeno (H₂O₂), el yodato de potasio (KIO₃) o el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇). El agente oxidante más usado es el persulfato de amonio, el cual se utiliza para preparar polianilina en medio ácido cuyo pH ≤ 3, para facilitar la disolución de la anilina, estimular la iniciación del proceso de polimerización y minimizar la formación de subproductos indeseables.

El mecanismo de polimerización de la anilina es similar al de polimerización electroquímica, el cual presenta dos etapas básicas. La primera incluye la formación del radical catión de anilina mediante la captura de electrones por parte del átomo de nitrógeno. En la segunda etapa, se produce el crecimiento de las cadenas poliméricas mediante la reacción entre un radical catión y la posición para de una molécula de anilina, aunque se puede dar también en la posición orto de la molécula de anilina.

Después de la polimerización, por lo general después de 3 horas, el material se separa de la solución por filtración. Se puede obtener PAni pura enjuagando el filtrado 5-6 veces con agua desionizada. Luego se puede utilizar alcohol y acetona para continuar con el enjuague del filtrado incoloro y asegurarse de eliminar por completo los restos de reactivos. El producto así obtenido es de color verde limo y es conocida como la sal de emeraldina, que es inestable.

Por lo tanto, la sal de emeraldina se convierte en PANi básica, que es estable a temperatura ambiente, utilizando una solución de NH₄OH.

2.2.2.1 Comparación entre la polimerización electroquímica y la química

Estos dos métodos poseen diversas características que los hacen importantes y que se deben tomar en cuenta para la preparación de este polímero conductor con ciertas propiedades particulares y para una aplicación específica. A continuación, se enumeran solo algunas características de estos dos métodos (Tabla 2.2):

Tabla 2.2 Comparación de las características de la polimerización química y electroquímica de la PANi [18, 22, 23].

Polimerización electroquímica	Polimerización química
Producción de películas delgadas	Obtención de grandes cantidades de polímero
Oxidación de la anilina en medio ácido mediante una perturbación de corriente o de potencial de electrodo	Oxidación de la anilina en medio ácido mediante la adición a la solución de un agente oxidante fuerte.
Polimerización en tiempos cortos	Proceso de polimerización barato
Mejor control de las propiedades del polímero como cantidad de material, grado de dopado o de una forma química.	Múltiples etapas que consisten en la purificación y conversión a una forma estable de la PANi.
Amigable con el entorno al no utilizar agentes oxidantes fuertes	Empleo de diferentes sustancias químicas que pueden resultar agresivas al entorno

Vivekanandan et al. [24] observaron una diferencia importante en la conductividad eléctrica de la polianilina en función del métodos de preparación. Con el método químico obtuvieron un valor de 0.27 S, y entre 0.58 y 1.23 S cm⁻¹ al emplear el método electroquímico potencioestático. Según los autores, la diferencia se debió a la cristalinidad de la PANi, ya que el modo en que se arreglan los filamentos del material con en el método electroquímico permite una cristalinidad más alta y por tanto se obtienen valores mayores de conductividad eléctrica.

Hatchett et al. [25] mediante la utilización de voltamperometría cíclica y de espectroscopía infrarroja encontraron que los depósitos de polianilina son reproducibles y más homogéneos respecto al uso de los métodos químicos. En la Figura 2.12, se muestran las respuestas voltamperométricas en medio ácido de ambos tipos de métodos de preparación:

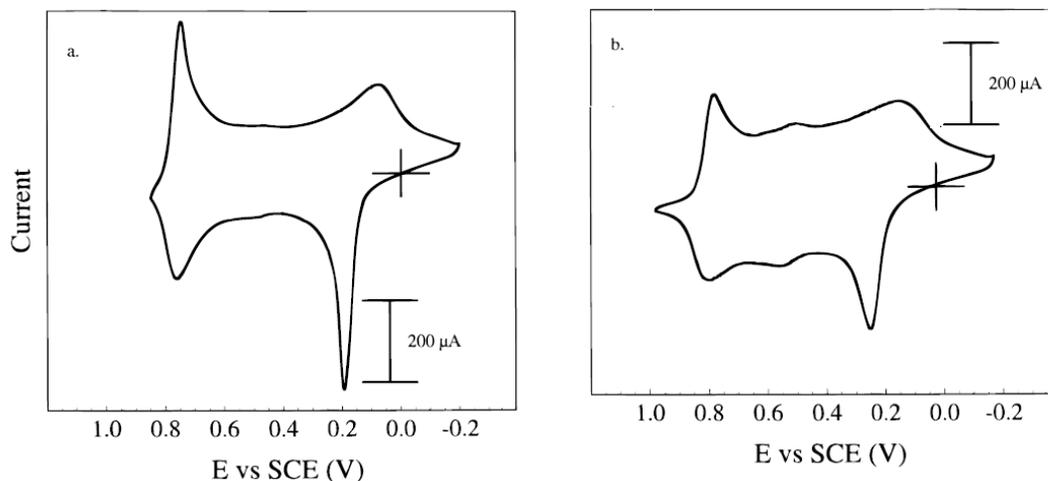


Figura 2.12. Respuesta voltamperométrica de un electrodo de Pt (a) cubierto con PANi^E inmerso en una solución con sólo HBF₄ 2 M y (b) cubierto con PANi^C e inmerso en la misma solución. La velocidad de barrido para (a) y (b) fue de 50 mV·s⁻¹, el área del electrodo fue de 0.017 cm² para ambos incisos [adaptada de 25].

De acuerdo con la forma de los voltamperogramas, la buena definición de los picos de corriente de los depósitos obtenidos por vía electroquímica (Figura 2.12a) refleja la producción de depósitos delgados y homogéneos. Además, la ausencia de picos de corriente entre 0.7 y 0.3 V/SCE, asociados a subproductos que permanecen en el material, indica una pureza alta de la polianilina obtenida.

Por supuesto, la pureza depende del método usado, de la temperatura y de la naturaleza química del conductor electrónico empleado como electrodo.

2.2.2.2 Efecto de la temperatura sobre las propiedades de conducción eléctrica de la polianilina

La conductividad de la PANi depende de varios factores, por ejemplo, del pH del medio, dopante y concentración utilizada, de la cristalinidad de la PANi y del método de síntesis. En cuanto al primero, en la Figura 2.13 se muestra la dependencia de la conductividad con la concentración del ácido empleado para doparla. Se observa que para un pH entre 4 y 7 la conductividad es casi constante, no obstante se distingue un incremento brusco de casi 9 órdenes de magnitud hasta alcanzar un nivel cercano a 10 S·cm⁻¹ cuando el pH está entre 4 y 2 unidades. De acuerdo con Choi et al. [26] el incremento de la acidez del medio (disminución del pH) genera una protonación mayor de la forma química predominante de la PANi y por tanto en una forma conductora. De acuerdo con esto, el proceso de protonación de la PANi se produce en el intervalo de pH de 4 y 2.

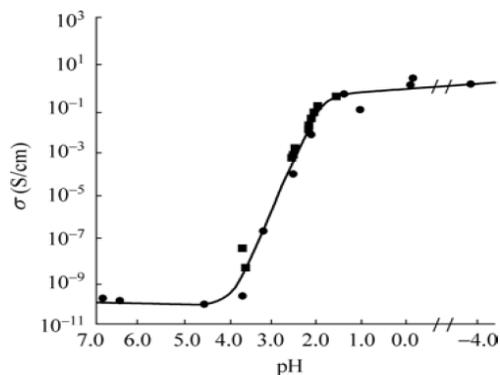
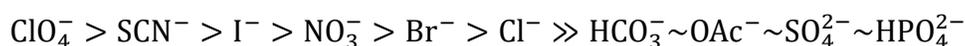


Figura 2.13. Conductividad de la PANi en función del pH del dopante (HCl). Los símbolos (●) y (■) representan dos series de experimentos diferentes [27].

Asimismo, se han hecho pruebas con diferentes dopantes, resultando en una diferencia en el transporte de carga entre la PANi dopada con H_3PO_4 y H_2SO_4 , lo que indica que la forma química del dopante tiene un amplio impacto en las propiedades de la PANi. Además, se ha encontrado diferencias morfológicas dependiendo del dopante, lo cual ha sido relacionado con su carácter hidrofílico [17]. Por ejemplo, si se considera la siguiente serie:



En la que el ión perclorato es el más lipofílico, mientras que el sulfato es el más hidrofílico. Si se considera que se produce la formación de un par iónico entre el anión del electrolito y la anilina protonada y que la disociación de esta especie precede el intercambio electrónico con el electrodo, entonces la cinética de polimerización depende directamente de la disociación del par iónico. Así, con el ion perclorato se tendrá una cinética lenta, lo que generará materiales poliméricos con superficies más compactas y lisas.

Otro factor importante en la conductividad de la PANi es la cristalinidad, ya que, el incremento de la cristalinidad permite un arreglo del material más regular y, en consecuencia, mejor circulación de los electrones a través de los filamentos del material [27]. En la literatura se ha reportado que la cristalinidad de un polímero conductor se encuentra relacionada directamente con la cinética de la polimerización. Así una velocidad lenta conlleva a un arreglo regular mayor del material, en tanto que una velocidad rápida está asociada a un arreglo más desordenado. Es de conocimiento general que, la cinética del proceso de polimerización de la polianilina está afectada por la temperatura, por lo que la conductividad depende de la temperatura empleada durante su preparación.

Un polímero preparado a baja temperatura puede poseer un arreglo más alto y una masa molar alta, lo cual afecta positivamente a la conductividad intracadena del material, como consecuencia de la cristalinidad alta del polímero obtenido. Sin embargo, la temperatura puede tener un efecto negativo ya que puede incrementar la difusión hacia la solución de los dímeros, trímeros, etc., formados durante la polimerización, de tal modo que un incremento en la temperatura puede disminuir la eficiencia de la polimerización. Benabdellah et al. [28] comprobaron un efecto inversamente proporcional entre la conductividad de la PANi y la temperatura de síntesis, Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Conductividad (σ) de la PANi en función de la temperatura de síntesis [28].

$\sigma / 10^2 \text{ S cm}^{-1}$	T / °C
3.34	5
2.37	30
0.30	60

Según estos resultados, la disminución de la temperatura de síntesis, como se comentó, conlleva a un incremento de la conductividad de la polianilina, gracias al incremento de la cristalinidad del material.

2.2.2.3 Dopado en la polianilina

El término “dopaje” se origina en el campo de la física de semiconductores y denota el proceso en el que un polímero semiconductor se transforma en “un conductor orgánico”. Existen dos tipos de dopajes; el dopaje red-ox y el dopaje ácido-base o químico y ambos se pueden aplicar a la polianilina. El dopaje ácido-base se puede realizar utilizando no solo ácidos que tienen H^+ (ácidos de Brönsted), sino que también se puede extender a ácidos de Lewis.

El dopaje de la PANi se representa esquemáticamente en la Figura 2.14. La oxidación parcial (dopaje redox) de la leucoemeraldina, la especie no conductora de la PANi (Figura 2.14a), conduce a la formación de emeraldina, la especie conductora (Figura 2.14b). El mismo producto puede obtenerse por protonación de emeraldina (Figura 2.14d), seguida de una redistribución de carga (Figura 2.14c) [29].

Debido a que la leucoemeraldina reacciona rápidamente con el aire, el dopaje ácido-base; es decir, la protonación, se aplica con mucha más frecuencia que el dopaje redox.

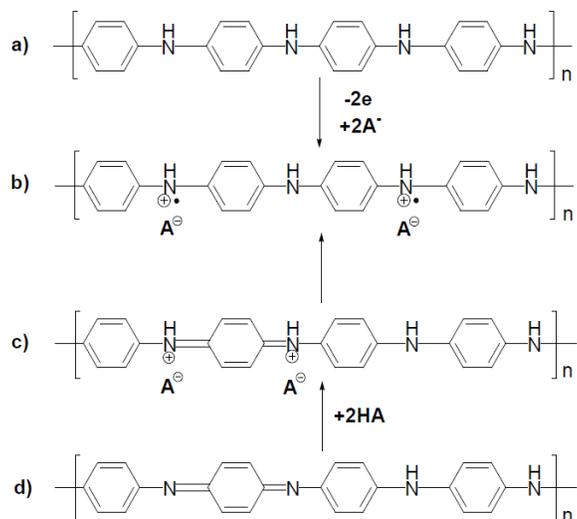


Figura 2.14. Principio de dopado de la PANi.

Formalmente, se pueden distinguir dos etapas en la protonación emeraldina [30]. En la primera (Figura 2.14d), los grupos imino de la PANi se protonan con un ácido; simultáneamente se incorporan aniones al sistema polimérico que neutralizan la carga positiva de la cadena.

Las especies dicatiónicas sin espín formadas con una secuencia de enlaces quinoides pueden tratarse como un bipolarón. Las cargas positivas en una forma de dicatión no son estables para niveles de dopaje superiores a $y = 0.3$ (el nivel de dopaje se define como: $y = (\text{mol de ácido})/(\text{mol PANi})$ donde PANi denota la unidad de repetición de emeraldina promedio $\text{C}_6\text{H}_4.5\text{N}$). Las interacciones de las cargas positivas con los electrones conducen a una redistribución de carga más uniforme, denominada “retícula de polarón” con una fuerte energía de estabilización resonante (Figura 2.14b). Por lo tanto, el nivel de protonación más alto no supera 0.5 para la emeraldina "ideal" con un 50% de contenido de sitios de imino. Dicho sistema “saturado” se suele denominar PANi/(Ácido) 0.5 [31, 32]. Tanto el dopaje oxidativo de la leucoemeraldina como el dopaje ácido-base de la emeraldina conducen a conductores de tipo p en los que los portadores de carga son positivos.

La polianilina también se puede dopar con n, en este proceso los electrones de un agente reductor enriquecen la cadena polimérica. Hasta la fecha sólo se ha publicado un artículo para este tipo de dopaje de la polianilina [33]. Los autores demostraron que este tipo de dopaje es factible, pero los agentes reductores aplicados (KH y NaH) producen PANi dopada con K^+ y Na^+ las cuales son extremadamente inestables en el aire.

Los átomos de nitrógeno de la PANi tienen un par de electrones libres, por lo que la PANi puede considerarse como una base de Lewis. Se ha demostrado [34, 35] que la PANi tratada con algunos ácidos de Lewis forma complejos ácido-base, siendo un tipo de dopaje reversible. La estructura general de la base PANi dopada con ácido de Lewis (LA) se presenta en la Figura 2.15. De manera similar al caso de la protonación, una molécula de dopante se coordina con un átomo de nitrógeno, pero al contrario de la protonación, ambos tipos de sitios de nitrógeno (amina y las iminas) son complejados por el ácido LA. En este caso se postuló la formación de un enlace covalente o mixto iónico-covalente.

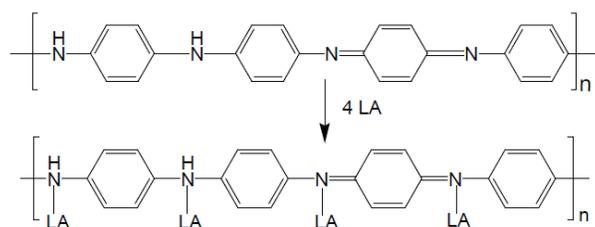


Figura 2.15. Dopado con ácido de Lewis de la emeraldina [29].

Tomado en cuenta este proceso, la polianilina puede adoptar diferentes estructuras dependientes del dopado, como se indica en la Figura 2.16.

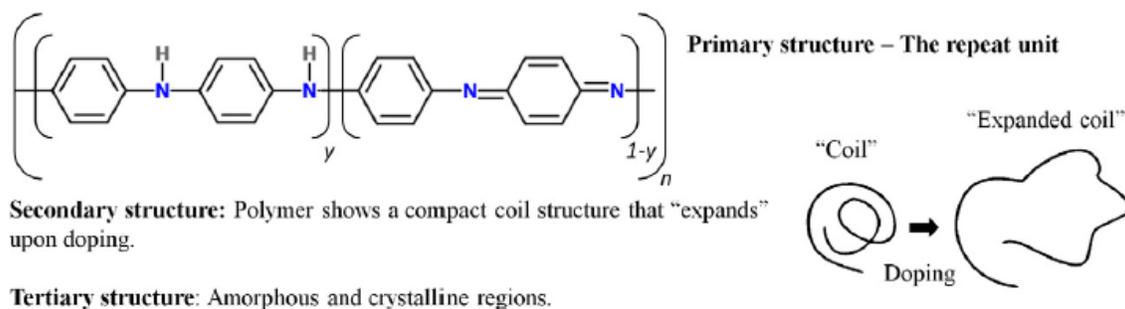


Figura 2.16. Estructura de la PANi dependiendo de su dopado [30].

2.2.2.4 Dopado durante la síntesis del polímero

Como ya se mencionó, el método de preparación electroquímico de los polímeros conductores permite tanto obtener el polímero como doparlo. En el caso de la PANi, si el método de electrosíntesis es la voltamperometría cíclica, este proceso pasa por diferentes etapas, el polímero obtenido pasa a su vez por diferentes formas químicas según el potencial explorado en conjunción con la formación de material adicional [18]. En la Figura 2.17, se muestran diferentes especies de la síntesis de polianilina sobre un electrodo de grafito.

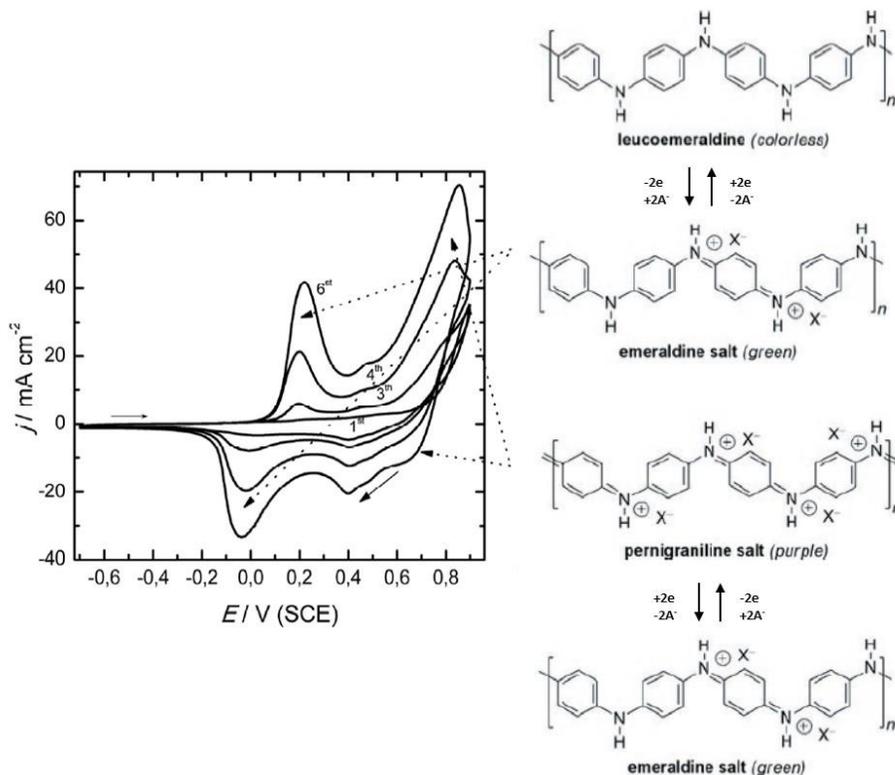


Figura 2.17. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la síntesis de PANi sobre electrodo de grafito a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una solución 1 M de HCl con 0.25 M de anilina. En el inserto se señalan las transiciones de las diferentes especies de PANi que ocurren durante su electropolimerización en el intervalo de potencial indicado [figura adaptada de 18].

Se puede observar que a partir del tercer ciclo de barrido se empieza a distinguir diferentes picos de corriente, asociados a las transiciones de las diferentes formas de la PANi, en conjunción con un incremento en la cantidad de material depositado. Por ejemplo, entre -0.2 y 0.4 V, los picos son asociados a la transición entre la leucoemeraldina neutra y la emeraldina ionizada. Para los picos de corriente localizados entre 0.5 y 0.9 V, se asocia la transición entre la pernigranilina y la emeraldina ionizadas. Es importante mencionar que, aproximadamente entre 0.8 y 0.9 V se lleva a cabo la deposición de material polimérico adicional sobre el previamente formado. Esto último está respaldado por el orden creciente de la corriente de las respuestas voltamperométricas con el número de ciclos de barrido. Además, al hacer el barrido hacia potenciales negativos aparecen picos catódicos, los cuales corresponden a las transiciones inversas de la PANi en los picos anódicos y dejan en evidencia la electroactividad del polímero conductor.

De acuerdo con estos resultados, en principio, es posible detener la síntesis del material polimérico en alguna de las formas de la PANi, quedando por supuesto en dependencia con la estabilidad de cada una de ellas.

2.2.2.5 Electroactividad de los depósitos de PANi: caracterización voltamperométrica

En la literatura existen trabajos en los que se describen las características voltamperométricas de la polianilina en medio ácido empleando diferentes materiales de electrodo [36-39].

Así, se pueden apreciar tres picos de corriente tanto de carácter anódico como catódico, típicos de la electroactividad del material en medio ácido. Los picos localizados entre 0-200 y entre 600-1000 mV, están asociados a los procesos redox de transición de las formas leucoemeraldina/emeraldina y emeraldina/ pernigranilina, respectivamente, como pueden distinguirse en la Figura 2.18. Con respecto a los picos intermedios, situados entre 200-600 mV, ellos son atribuidos generalmente a la degradación del polímero o a la formación de subproductos que permanecen en el seno del material [40-43] por lo que no siempre se presentan en el voltamperograma, como es el caso de la Figura 2.18. Como se mencionó previamente en la Figura 2.17, la PANi presenta electroactividad, la cual queda ahora más evidenciada, ya que en la Figura 2.18 se presenta el voltamperograma del polímero conductor pero esta vez en una solución libre de monómero y continúa presentando los picos característicos de las transiciones entre las distintas estructuras de la PANi.

Al realizar un barrido del potencial hacia valores positivos de la PANi [43], la respuesta voltamperométrica pone en evidencia la primera transición de la PANi, con un pico de corriente alrededor de 0.2 V. Otro pico aparece alrededor de 0.8 V asociado a la posterior transición a la pernigranilina, aunque no es un pico muy pronunciado debido a la excursión del electrón en esta región, la cual causa la sobreoxidación, y provoca una disminución en la estabilidad química del polímero que resulta en la degradación del mismo. Cuando se realiza el barrido de potencial inverso, ambos procesos son reversibles.

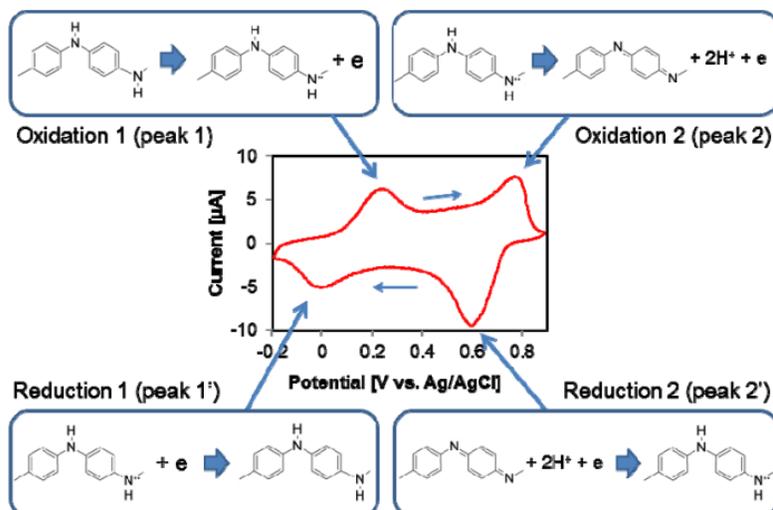


Figura 2.18. Respuesta voltamperométrica típica de la polianilina en medio ácido (pH = 1) que muestra dos pares redox. En los insertos se muestran las transiciones de las especies electroactivas de la PANi [40].

Al inicio del barrido (para un potencial de 0 V) no hay transferencia de electrones, la cual empieza con el primer pico muy bien definido. En el segundo pico la PANi se encuentra en su mayor proporción de estado conductor, lo que da lugar a un segundo pico muy amplio como resultado de la gran cantidad de transferencia electrónica entre los sitios redox que hay a lo largo de la cadena conjugada del polímero. Por otro lado, puede observarse también que hay una corriente residual entre los picos (aproximadamente 0.4-0.6 V).

Debido a que los polímeros conductores iónicos muestran frecuentemente una morfología irregular como consecuencia del material en contacto con la solución electrolítica, se pueden esperar valores considerables de capacitancia de doble capa. Esto es de particular interés para aplicaciones de alta corriente (como en supercapacitores), donde la carga/descarga rápida de la doble capa sostiene corrientes mucho más altas que los procesos redox relativamente lentos. En este sentido, estos procesos de transformación química pueden resumirse en la Figura 2.19 [43].

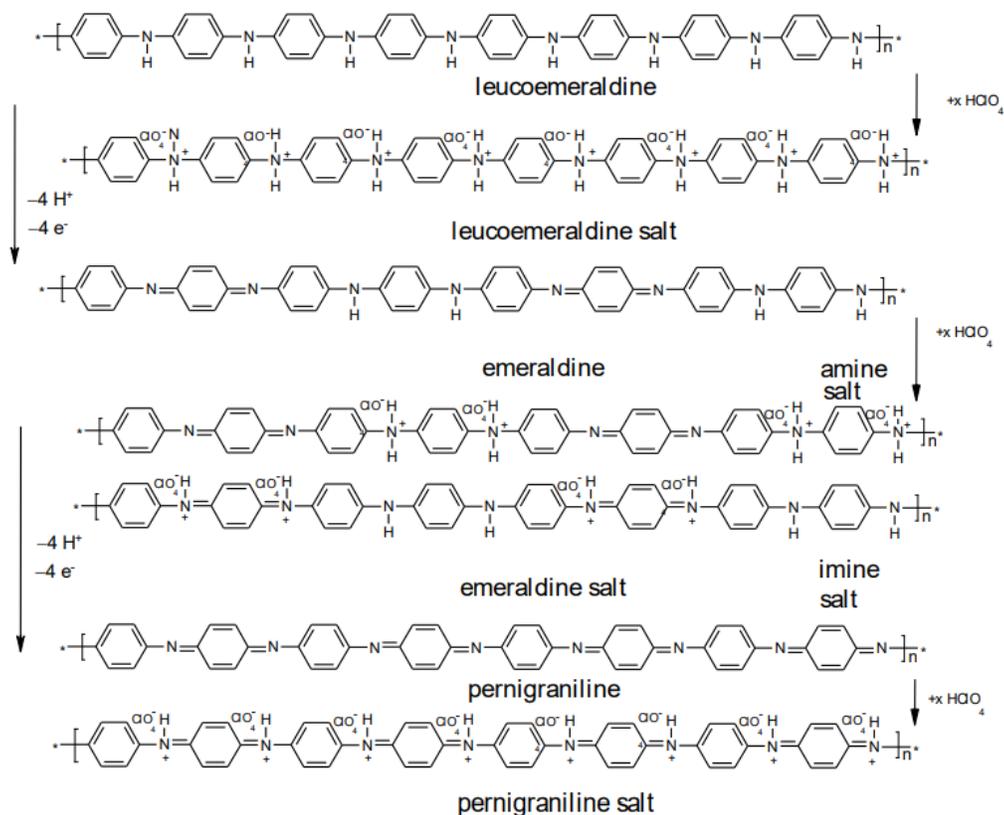


Figura 2.19. Procesos de transformación química de la PAni [43].

Un aspecto electroquímico importante de estas transformaciones es el efecto de la velocidad de barrido sobre la corriente de pico. Debido a la importancia de este tópico, éste ha sido estudiado y se ha podido esclarecer que depende principalmente de la cantidad de polímero que forma parte del depósito sobre el electrodo [44, 45]. Por ejemplo, si el depósito es delgado, entonces se obtiene una dependencia lineal entre la corriente de pico y la velocidad de barrido (I_p vs v) Figura 2.20 y Figura 2.21.

Según este comportamiento, los procesos electroquímicos del material electroactivo adherido al electrodo, en este caso la polianilina, asociados a cada pico de corriente poseen una velocidad que está limitada por la transferencia de carga interfacial [45, 46]. Sin embargo, si los depósitos son más gruesos entonces la dependencia entre la corriente de pico y la velocidad de barrido es más compleja [47]. Este comportamiento se entiende considerando que la corriente eléctrica fluye a través del material por los filamentos del polímero y que al terminar éstos, los electrones pasan a otro filamento para continuar con la conducción de la corriente.

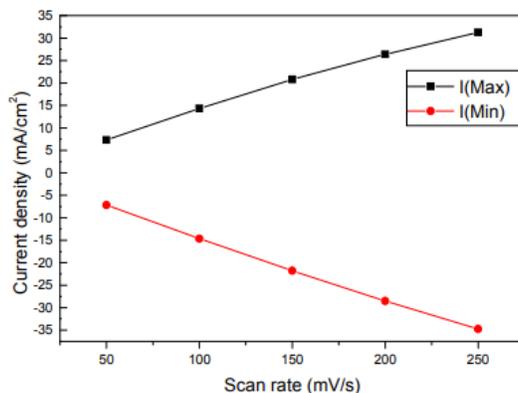


Figura 2.20. Corrientes de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido, extraídos de los voltamperogramas de PANi obtenidos en una solución 0.4 M de anilina en una solución ácida de HCl, correspondientes a las transición de leucoemeraldina ↔ emeraldina [44].

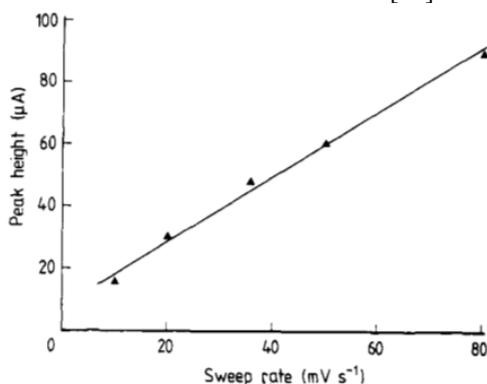


Figura 2.21. Efecto del cambio en la velocidad de barrido sobre la corriente de pico del segundo proceso de oxidación de la PANi en HCl 1 M, correspondiente a la transición de emeraldina → pernigranilina [45].

Es esta etapa de conducción eléctrica que presenta un comportamiento similar a un proceso de transferencia de carga controlado por difusión. Así, ahora las corrientes de pico se comportan linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, Figura 2.22 (j_p vs $v^{1/2}$) [44, 45].

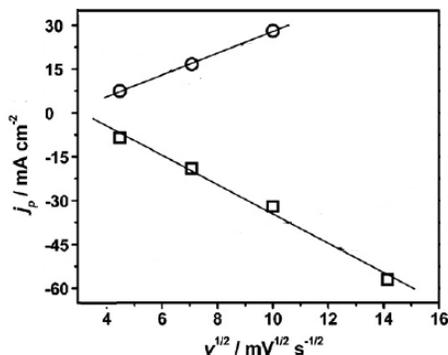


Figura 2.22. Densidad de corriente de los picos anódico y catódico de la polianilina para las transiciones de leucoemeraldina ↔ emeraldina en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [figura adaptada de 47].

2.2.2.6 Evidencia del proceso de dopado de la PANi por voltamperometría cíclica acoplada a la microbalanza de cuarzo

La microbalanza de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés) es un instrumento útil en el estudio del proceso de dopado/desdopado de los polímeros conductores, en virtud de que una lámina de cuarzo recubierta con oro, platino u otro material, puede utilizarse como electrodo de trabajo para detectar variaciones muy pequeñas de masa durante un proceso electroquímico, gracias a la ecuación de Sauerbrey [48]. Esta ecuación expresa una relación proporcional entre la variación de masa y el negativo de la frecuencia recolectada. En el caso del proceso de dopado/desdopado [49-52] de la PANi se ha podido entender que, durante la obtención de un voltamperograma en medio ácido, toman lugar diversos fenómenos, Figura 2.23 [49].

En el primer pico de oxidación (pico más catódico), la película PANi se oxida para formar sitios catiónicos o radicales catiónicos en la cadena polimérica y la carga positiva resultante en el polímero requiere la inserción de aniones para neutralizar la carga.

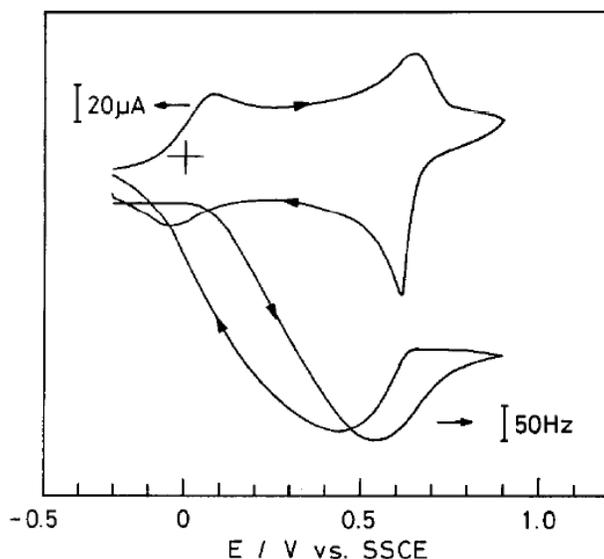


Figura 2.23. Respuesta en frecuencia y voltamperograma cíclico de una película de PANi en $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$ ($\text{pH}=1$) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Velocidad de barrido de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La cantidad de PANi depositada fue de $0.4 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [49].

Como resultado, la masa de la película de PANi aumenta durante el primer pico de oxidación lo que provoca una disminución en la frecuencia en la microbalanza de cuarzo. Por el contrario, en el segundo pico de oxidación (pico más positivo), la respuesta de la QCM muestra un aumento significativo en la frecuencia, lo que indica que hay una pérdida pronunciada de masa, para potenciales más positivos a 0.55 V. Este cambio de frecuencia se

puede explicar como un resultado de la desprotonación de los átomos de nitrógeno, en la cadena polimérica durante la oxidación de ésta a la forma de imina, acompañada de la liberación de aniones de compensación de carga de la película de polímero.

Un efecto interesante de este proceso de dopado/desdopado es el que ocurre cuando se modifica la acidez de la solución. En la Figura 2.24 se presenta un voltamperograma en el que se señala el comportamiento de los diferentes picos de corriente en la respuesta voltamperométrica de la PANi en función del pH de la solución [39].

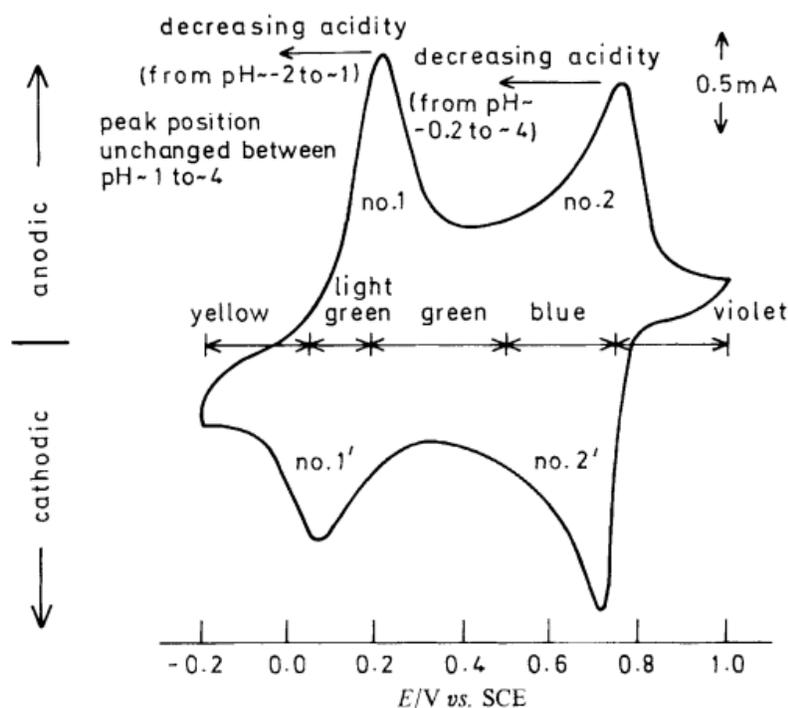


Figura 2.24. Voltamperograma ($50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de polvo de emeraldina sintetizada químicamente en $\text{HCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (pH 0.2) con representaciones esquemáticas del cambio en el potencial de picos en función del pH del electrolito. También se incluyen los colores aproximados de la PANi observados en las diferentes etapas de oxidación [39].

2.2.2.7 Efecto de un pulso de potencial sobre la corriente de pico

El proceso inducido por la imposición previa de un pulso de potencial negativo (respecto al primer pico de oxidación de la PANi) al material, se conoce como efecto de relajación.

(a) Características voltamperométricas. A partir de la respuesta voltamperométrica de la polianilina, ya sea depositada sobre un electrodo sólido u otra superficie electroactiva, se puede obtener información acerca de su estructura y su carácter redox [53]. De acuerdo con estos estudios y considerando que la respuesta típica de la polianilina presenta picos de

corriente anódicos y catódicos, la imposición de un potencial previo a la obtención de un voltamperograma y cuyo valor se encuentra al pie de los picos, puede afectar la forma del pico de diferentes modos. En la Figura 2.25 se muestra los resultados obtenidos por Odin et al. [54].

De acuerdo con estos reportes, los picos de corriente asociados a las transiciones de leucoemeraldina (Red1) a emeraldina ionizada (Ox1), pico anódico situado entre 0.1 a 0.4 V vs Ag|AgCl (Figura 2.25), y de pernigranilina (Ox2) a emeraldina ionizada (Ox1), pico catódico situado entre 0.7 a 0.4 V vs Ag|AgCl sufren alteraciones, como se puede notar, en intensidad, amplitud y en su posición de acuerdo con el pulso de potencial al pie de pico. En tanto que los picos de corriente asociados a los procesos opuestos, Ox1 → Red1 y Ox1 → Ox2, según la notación del autor, permanecen inalterados por la perturbación de potencial. Cabe señalar que a este proceso de respuesta del polímero ante la imposición de un potencial, se le denominó relajación, y por tanto así se le conoce en la actualidad.

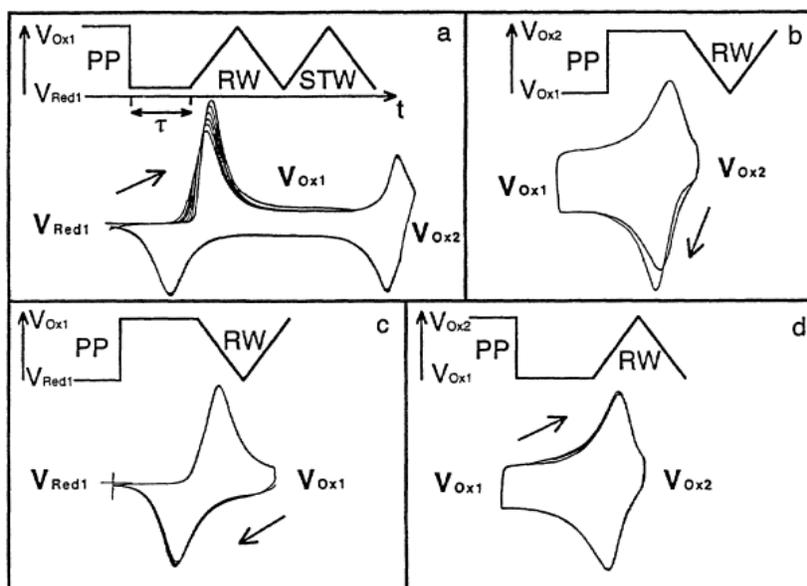


Figura 2.25. Voltamperogramas cíclicos de películas de PANi en NH_4F -2.35 HF, velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Esperando en: a) estado reducido aislante neutro Red1, b) estado sobreoxidado aislante y cargado Ox2, En el recuadro: a) Red1→Ox2, b) Ox2→Ox1, c) Ox1→Red1, d) Ox1→Ox2 [54].

De acuerdo con estos resultados, el efecto de relajación sólo se presenta cuando se parte de alguna de las formas aislante Red1 (leucoemeraldina, Figura 2.25a) o Ox2 (pernigranilina, Figura 2.25b) de la PANi. Además, si se pasa por la forma conductora Ox1 se borra la memoria electroquímico del polímero, puesto que el pico Ox1 → Ox2 no se ve alterado

(transición de emeraldina a pernigranilina), Figura 2.25a. Un estudio adicional por los mismos autores [55] mostró que en el caso de la transición de la leucoemeraldina (Red1) a emeraldina ionizada (Ox1), el proceso de relajación depende tanto del valor de potencial aplicado (V_w) como de su duración (t_w). Por ejemplo, en la Figura 2.26, se muestran los resultados de variar ambos parámetros:

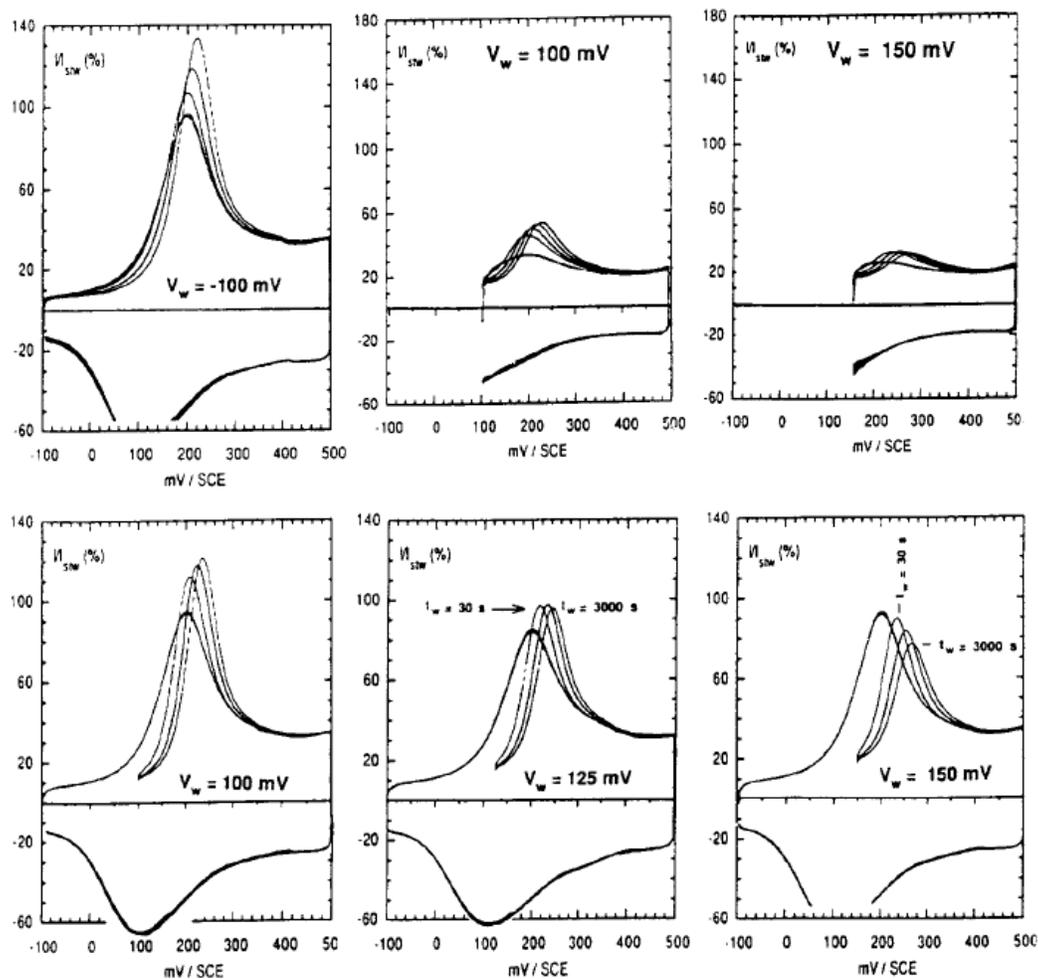


Figura 2.26. Voltamperogramas típicos obtenidos con las secuencias A (curvas superiores) y B (curvas inferiores) después de diferentes tiempos de espera (t_w) de 10 a 3×10^3 s, al potencial de espera aplicado (V_w).

A partir de la Figura 2.26 se observa que el potencial de pico (V_r) se desplaza hacia valores más positivos conforme el potencial impuesto (V_w) se hace más positivo. En el caso de la corriente de pico, su valor puede variar dependiendo de la magnitud del potencial aplicado. Además, la amplitud de pico (δ_V) se incrementa conforme el potencial de pulso (V_w) se vuelve más positivo, Figura 2.26. En el caso de mantener el potencial de pulso (V_w) constante a diferentes tiempos, el efecto sobre el pico de corriente es más claro en la Figura 2.27.

De acuerdo con este resultado se observa un desplazamiento del máximo de corriente de pico hacia valores más positivos de potencial conforme el tiempo de pulso se incrementa (Figura 2.28). Además, los picos toman una forma más fina y la corriente aumenta también conforme el tiempo de pulso aumenta.

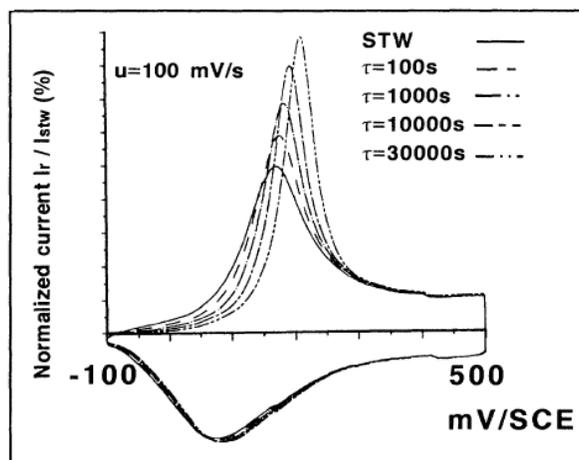


Figura 2.27. Respuestas voltamperométricas de la PANi en medio ácido de HCl 1 M, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y potencial de pulso (V_w) de -100 mV.

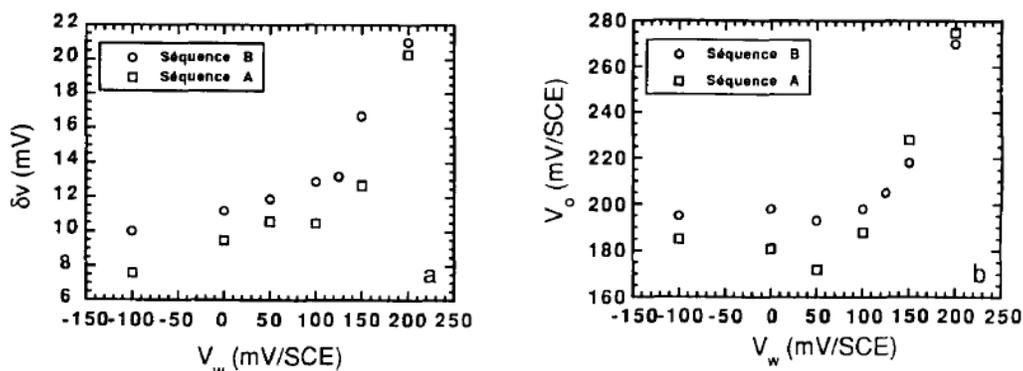


Figura 2.28. Parámetros de la ley de relajación, la pendiente logarítmica (δv) y potencial V_0 , en función del potencial de pulso (V_w).

Así, los autores propusieron una ecuación para el potencial del pico de oxidación de interés (V_r), para el cual se emplea el valor de la pendiente logarítmica de relajación (δv), el tiempo de espera (t_w), el potencial de pulso (V_w) y una constante (V_0):

$$V_r[t_w; V_w] = V_0[V_w] + \delta v[V_w] \log(t_w) \quad \text{Ec. 2.1}$$

Para la PANi, esta ecuación se ajusta adecuadamente, como corroboró en otro trabajo posterior, variando la velocidad de barrido (Figura 2.29) [54, 56].

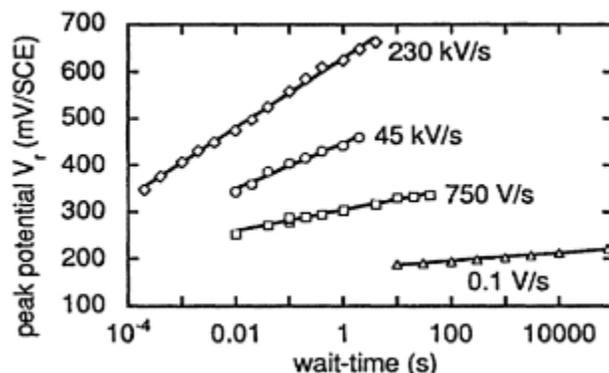


Figura 2.29. Potencial de pico de las curvas de oxidación Red1→Ox1 de una película de PANi en H₂SO₄ 1 M vs tiempo de relajación de diferentes velocidades de barrido en un rango de 10⁻¹-2×10⁵ V·s⁻¹. Potencial de relajación de 0.15 V/SCE.

(b) Fenomenología del efecto de relajación

Es necesario considerar que el proceso de reducción → oxidación del pico de interés (asociado a la conversión de leucoemeraldina → emeraldina ionizada) puede esquematizarse como se muestra en la Figura 2.30 [53, 57, 58].

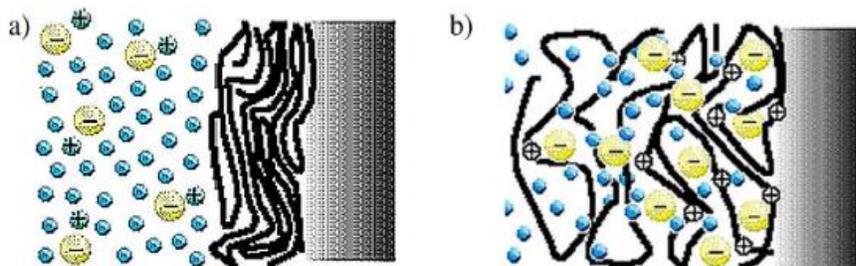
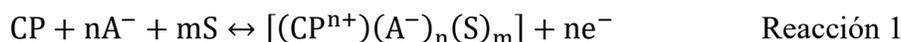


Figura 2.30. Variación de volumen durante la oxidación electroquímica (p-dopado) a)→b) y durante la reducción electroquímica (p-desdopado) b)→a) de un polímero conductor sobre metal en electrolito: las líneas representan cadenas poliméricas, (+) representan cargas positivas en cadenas obtenidas por extracción de un electrones. Los círculos azules representan moléculas de agua y los círculos amarillos (-) representan aniones (contraiones) intercambiados por el equilibrio de carga, los círculos azules (+) representan cationes de la sal disuelta [53].

Durante las reacciones, se extraen o suministran electrones a cada cadena polimérica generando cargas positivas o negativas (polarones). Los contraiones (aniones o cationes) deben intercambiarse entre el electrolito y la película polimérica para mantener el equilibrio de carga dentro del electrodo.

Por lo tanto, las reacciones redox seguidas por películas de cualquier polímero conductor que intercambian aniones (A⁻) durante el dopado p se pueden simplificar como:



donde CP representa cualquier cadena polimérica de la película del polímero conductor del electrodo, que contiene centros activos que almacenarán cargas positivas (CP^{n+}) después de la oxidación, y S representa una molécula de solvente.

El contenido iónico de la película (A^- y CP^{n+}) controla el número de moléculas de disolvente (mS) intercambiadas por el equilibrio osmótico. La entrada osmótica de disolvente en la película es un proceso físico que sigue a la reacción electroquímica. Para alojar o expulsar los iones de equilibrio y el disolvente, el volumen de la película (Figura 2.31) cambia reversiblemente durante la oxidación/reducción reversible de la película. Los movimientos impulsados por la reacción de las cadenas poliméricas garantizan las variaciones en volumen de película requeridas por la reacción. Si el contraión es demasiado grande, el volumen generado no es suficiente para permitir el intercambio iónico, es decir, la reacción no se produce.

El efecto de relajación es inducido por la imposición del pulso de potencial y queda evidenciado al obtener el voltamperograma. La descripción fenomenológica de este proceso es difícil considerado que pueden participar diferentes eventos. Por ejemplo, el corrimiento de los potenciales de pico con el incremento del tiempo de pulso implica que la capacidad del polímero de pasar de un estado descargado (leucoemeraldina), generado por el pulso de potencial, a uno cargado (emeraldina), producido por el barrido de potencial, disminuye con el tiempo de pulso. Así, el polímero presenta una reminiscencia del estado descargado (leucoemeraldina), previamente impuesto con el pulso de potencial, que le dificulta su carga posterior (conversión a la forma emeraldina) y esto queda en evidencia en el voltamperograma. En virtud de la influencia del tiempo de pulso en este fenómeno es razonable pensar en efectos estructurales de relajación, especialmente en zonas no conductoras o amorfas del material polimérico. En este sentido, el rearrreglo de las cadenas poliméricas, que permiten la incorporación o extracción de contraiones y de moléculas de disolvente que se producen en los procesos de reducción y posterior oxidación, está afectado por el tiempo de pulso y el valor del mismo. Esto es, justo después de la descarga del material, promovida por el pulso de potencial, por lo que para que se produzca la respectiva oxidación, y los canales se abran, se necesita un gasto energético caracterizado por un cierto valor de potencial. Sin embargo, con el incremento del tiempo de pulso los canales en el material se abren más difícilmente en la oxidación, por lo que se requiere una energía extra creciente.

Otero et al. esquematizaron los diferentes eventos que adicionalmente pueden ocurrir durante el efecto de relajación para el PEDOT en LiClO_4 como se representa en la Figura 2.31 [57].

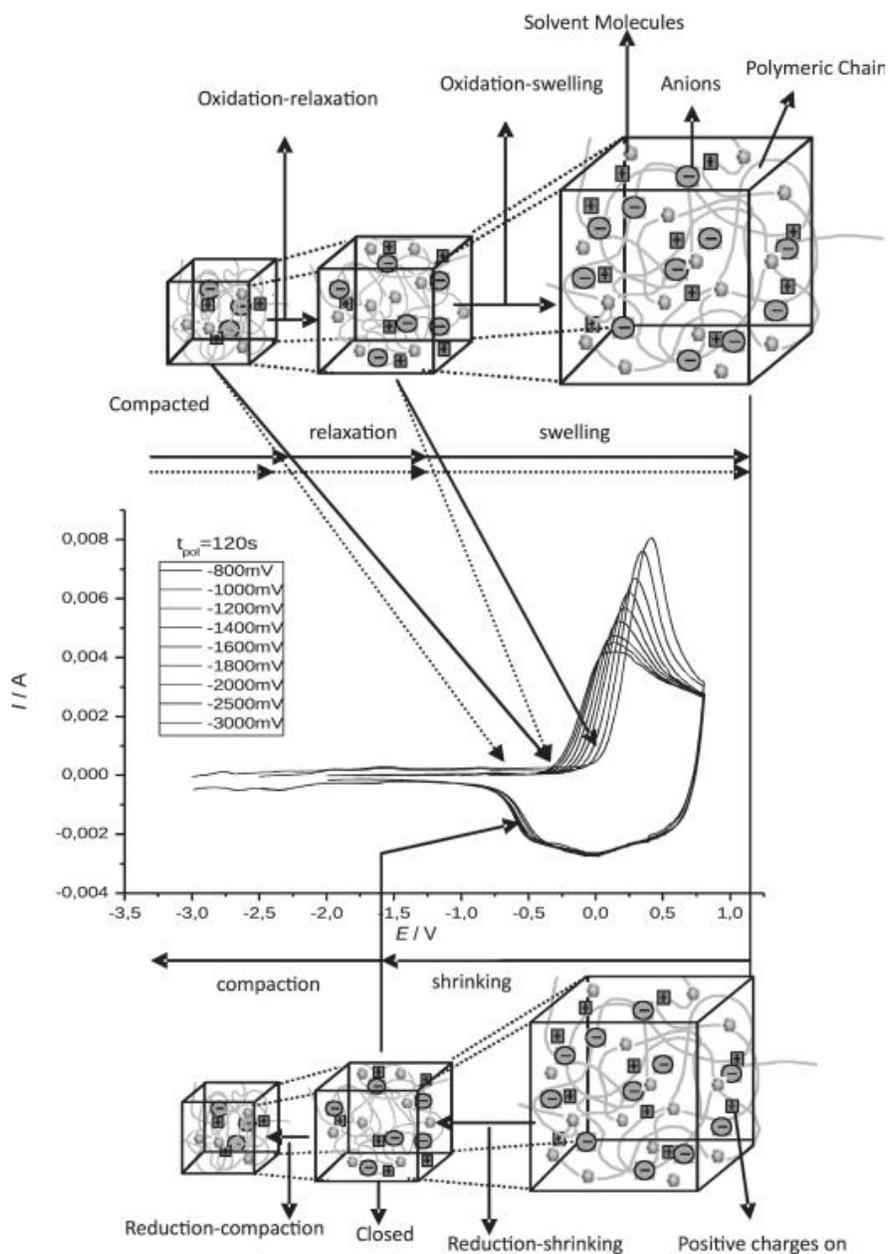


Figura 2.31. Voltamperogramas obtenidos de una película de PEDOT en solución de acetonitrilo LiClO_4 0.1 M, después de aplicar diferentes potenciales catódicos (800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2500 y 3000 mV) mantenido por 120 s, y el mismo límite de potencial anódico (800 mV) vs Ag/AgCl a $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y 25°C mostrando los procesos estructurales de la relajación/hinchamiento y encogimiento/compactación [57].

La mayoría de las cadenas están ubicadas dentro de la película, y el contraión en equilibrio debe difundirse a través de ésta hacia el centro activo de la cadena polimérica [57]. Los

movimientos deben generar un volumen libre requerido para albergar contraiones y solvente. Así la película de polímero se relaja y se hincha durante la oxidación; mientras que durante la reducción se encoge, es decir, se cierra y compacta (Figura 2.31). Por lo tanto, la difusión de los contraiones a través de la película es el paso limitante de la velocidad de reacción en los canales abiertos y los movimientos controlan la cinética en las películas encogidas y cerradas.

2.3 Estado del arte en la modificación de membranas de intercambio iónico con PCE y polielectrolitos

Apoyándose en las propiedades que la polianilina puede aportar a una membrana de intercambio iónico, numerosos grupos de investigadores han trabajado en el desarrollo de modificaciones a las membranas comerciales con este polímero conductor.

N. Loza et al. [59], realizaron depósitos de polianilina (PAni) sobre una membrana anisotrópica sulfocatómica, y obtuvieron curvas de polarización en las que la corriente límite disminuyó. Los autores asociaron este comportamiento a la presencia de una capa aniónica formada por la síntesis de PAni, de tal forma que se genera en la membrana un límite de conductividad bipolar.

H. Farrokhzad et al. [60] evaluaron con diferentes agentes dopantes la selectividad para iones sodio (Na^+) y magnesio (Mg^{2+}) de membranas catiónicas modificadas con PAni. Los autores obtuvieron una membrana selectiva a iones monovalentes, cuando la membrana fue modificada en medio de ácido p-toluensulfónico (p-TSA), como se muestra en la Figura 2.32, en donde se presenta la remoción de los iones Mg^{2+} y Na^+ (barras izquierda y derecha, respectivamente) empleando las membranas modificadas con PAni en diferentes medios ácidos.

Se puede distinguir que la membrana PAni-pTSA es la que presenta una mayor remoción de iones sodio, además es la que presenta la menor remoción de iones magnesio, lo cual indica una fuerte selectividad hacia iones monovalentes. Si se considera que los iones Na^+ y Mg^{2+} poseen diferente grado de hidratación, el Na^+ que es el menos hidratado, cuando intenta atravesar la membrana, pierde más fácilmente su esfera de hidratación debido a la fricción con la matriz polimérica de la membrana. En el caso de Mg^{2+} es más difícil la eliminación de la esfera de hidratación, y este ion atraviesa la membrana con mayor dificultad, debido a

su estado hidratado. Este resultado es asociado a la presencia de PANi que incrementa el grado de entrecruce de la superficie de la membrana, así como la repulsión electrostática entre las moléculas de PANi y los cationes.

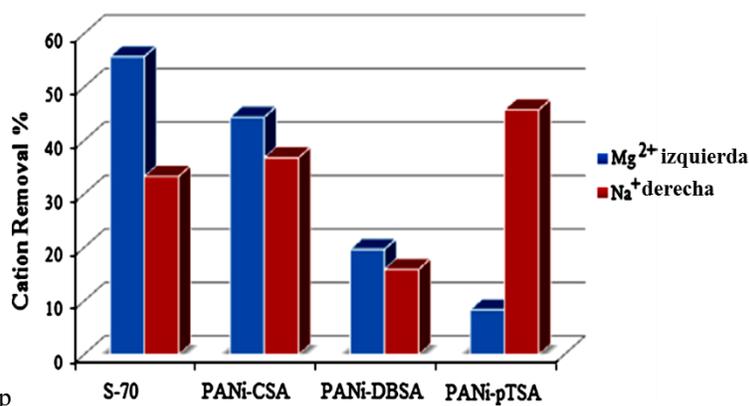


Figura 2.32. Porcentaje de remoción de iones de membranas modificadas con polianilina en diferentes medios ácidos (CSA, DBSA y pTSA) [figura adaptada de 60].

Recientemente el equipo de R. Xie et al. [61] modificó una membrana de fluoruro de polivinilideno con PANi con el propósito de incrementar la eficiencia de la concentración de ácido sulfúrico durante su remoción. En la Figura 2.33 se muestra el cambio en la concentración de H₂SO₄ durante el proceso de electrodiálisis empleando membranas comerciales y la membrana modificada con PANi.

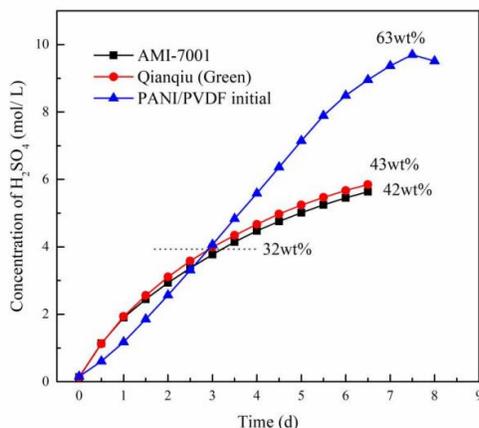


Figura 2.33. Cambios en la concentración de H₂SO₄ en el ánodo durante el proceso de electrodiálisis, con una concentración inicial de 0.1 M y a una densidad de corriente de 40 mA·cm⁻² y un flujo de 25 mL·min⁻¹ [61].

Como se observa en la imagen, la remoción de H₂SO₄ con la membrana modificada con PANi presentó un porcentaje mayor. Esto se asoció al cambio en la conductividad de la membrana como resultado de las características redox de la PANi, ya que al estar en el medio ácido y

bajo un campo eléctrico, el bisulfato actuó como dopante del polímero conductor confiriéndole un estado conductor, lo que facilitó la migración de los iones.

Este tipo de recubrimientos con polímero conductor también se ha aplicado a la adsorción de metales. Tal es el caso del estudio de S. Rasco et al. [62], quienes modificaron una membrana, a base de celulosa con dos polímeros conductores, polianilina y polipirrol. Encontraron que se produjo una adsorción efectiva de dos complejos metálicos, AuBr_4^- y AgBr_2^- . Esta adsorción fue atribuida al intercambio entre los complejos metálicos con los iones dopantes (Cl^-); asimismo, se observó una adsorción mayor y más rápida de Ag(I) . Esta selectividad hacia el complejo Ag(I) se asoció al efecto estérico del contraíón del polímero (Cl^-) y la diferencia de tamaños de los complejos metálicos. Primeramente, el ion Cl^- evitará la adsorción del ion más grande, que en este caso es el AuBr_4^- debido al número de ligandos (cuatro). Además, el complejo de Au(III) es más grande que el complejo de Ag(I) . Por otro lado, el complejo de Au(III) es menos polar, debido a su geometría cuadrada, que el ion Ag(I) , el cual presenta una estructura geométrica más lineal, lo cual influye notablemente en la selectividad hacia dicho complejo [62].

El grupo de Hao et al. [63] modificaron una membrana de intercambio aniónico mediante una capa de PESNa con polidopamina, logrando conferir a la membrana una selectividad hacia aniones monovalentes. Esto fue relacionado con principio de exclusión de Donnan y al tamizado generado por la disminución de tamaño de poro de la membrana modificada. En su trabajo, estudiaron los iones cloruro y sulfato, donde encontraron una mayor permeabilidad hacia el ion cloruro. Esto fue atribuido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que ejerce el grupo sulfonato del polielectrolito sobre los iones divalentes. Esa repulsión mayor hacia los iones divalentes se debe a que el radio iónico de éstos es significativamente mayor al de los iones monovalentes, por lo que son mayormente repulsados de la membrana. Cabe mencionar que el mayor radio iónico se debe a un número mayor de moléculas de agua que solvatan al anión para compensar la carga negativa del mismo. Por otro lado, al modificar la membrana con el polielectrolito evidenciaron un aumento en la capacidad de antiensuciamiento de la membrana a la bacteria *E. coli*.

Otros grupos de investigación han empleado los grupos sulfatos para modificar membranas usadas en celdas de combustible [64], encontrando un aumento en la conductividad del protón bajo diferentes condiciones de humedad y temperatura. Sin embargo, la membrana

modificada mostró un decremento en su estabilidad química, térmica y mecánica. Los autores, para evitar una disminución en las propiedades de la membrana, sugirieron trabajar con un grado de sulfonación de 65 %, ya que se estimó que en ese punto se obtiene una buena relación entre las propiedades mecánicas de la membrana y su conductividad protónica.

Otro grupo de investigadores enfocados en obtener una membrana de intercambio iónico con polianilina [65], evidenciaron que el dopaje del polímero conductor correspondiente, disminuye la resistencia óhmica de la membrana. Esto fue establecido con base en un análisis de resistencia por impedancia eléctrica de las membranas sintetizadas con PANi en su carácter no dopado y dopado con ácido dodecilbencensulfónico. También evidenciaron que al agregar la capa de PANi se reducen los poros de la membrana, lo que resulta en un menor flujo de agua a través de ella. Asimismo, con el depósito de PANi consiguieron mitigar el ensuciamiento de la membrana, cuando el polímero está dopado y bajo la aplicación de un potencial negativo, lo cual se asoció a la repulsión de fuerzas electrostáticas entre el contaminante y la superficie conductora de la membrana.

Montes et al. [66] probaron la factibilidad de llevar a cabo la electropolimerización de anilina sobre una membrana comercial, comprobando que es posible hacer una modificación superficial empleando un electrodo de pasta de carbono, se distinguió una diferencia en las curvas de polarización entre las membranas modificadas y las comerciales.

En estudios posteriores para explicar este comportamiento, se evaluó la electropolimerización de PANi con y sin inclusiones de polielectrolito (PESNa) sobre un electrodo de oro [67]. Se observó que la presencia de polielectrolito contribuyó a la formación de películas de mejor calidad, ya que se eliminó la presencia de productos de degradación de la polimerización de anilina por efecto estérico de los grupos sulfónicos del PESNa. Además, este mismo ayuda a incrementar la eficiencia de la reacción de polimerización debido a que se atrapa a los oligómeros y así se evita su migración hacia la solución. Esto quedó evidenciado al analizar la I_p vs concentración, donde se observó que el aumento en la concentración de PESNa provoca también un aumento en la I_p desde 0 hasta 20mM, como puede apreciarse en la

Figura 2.34. para posteriormente disminuir hasta 40 mM.

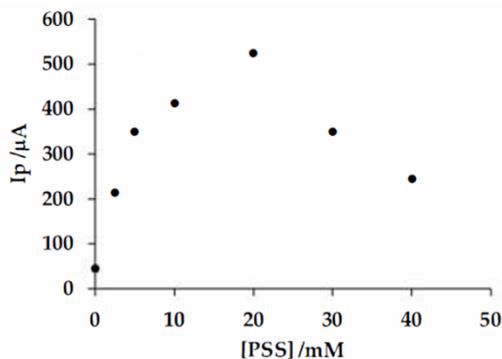


Figura 2.34 Corriente de pico anódico (pico a 400 mV) de electrodo de oro modificado con el compuesto PANi/PESNa en función de la concentración del polielectrolito [67].

Al evaluar el número de transporte para el ion cloruro, de las membranas modificadas se encontró que éste disminuyó con el aumento de la concentración de PESNa [68] (Figura 2.35). Puede notarse que el número de transporte disminuye conforme aumenta la concentración del polielectrolito de 0 a 20 mM. Este comportamiento fue asociado a la repulsión electrostática que ejerce el grupo sulfonato del polielectrolito sobre el contraión cuando éste intenta atravesar la membrana.

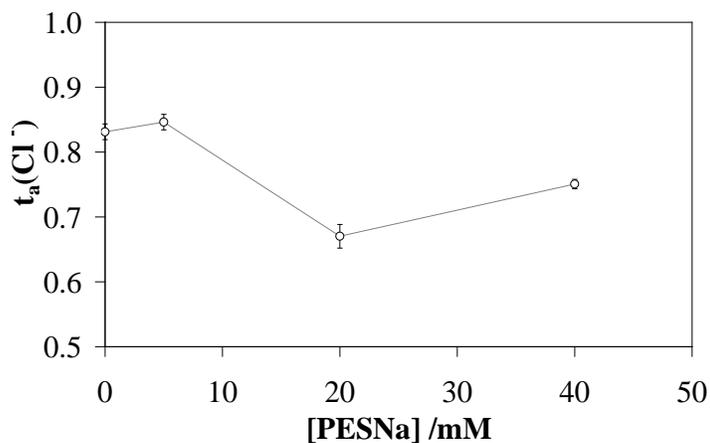


Figura 2.35. Número de transporte aparente del ion Cl^- , $t_{(\text{Cl}^-)}$, en las membranas modificadas con PANi y diferentes proporciones de PESNa [68].

Por otro lado, la resistencia al transporte iónico es menor cuando la membrana es modificada con el compuesto PANi/PESNa para una concentración de polielectrolito de 20 mM, con respecto a concentraciones menores o nulas, como se puede apreciar en la Figura 2.36. Este resultado fue explicado por el análisis de las curvas de polarización de las membranas modificadas con el compuesto PANi/PESNa, el cual confirmó que, para una

concentración de 20 mM de PESNa en la solución de síntesis de las membranas compoisto, la resistencia al transporte iónico fue menor.

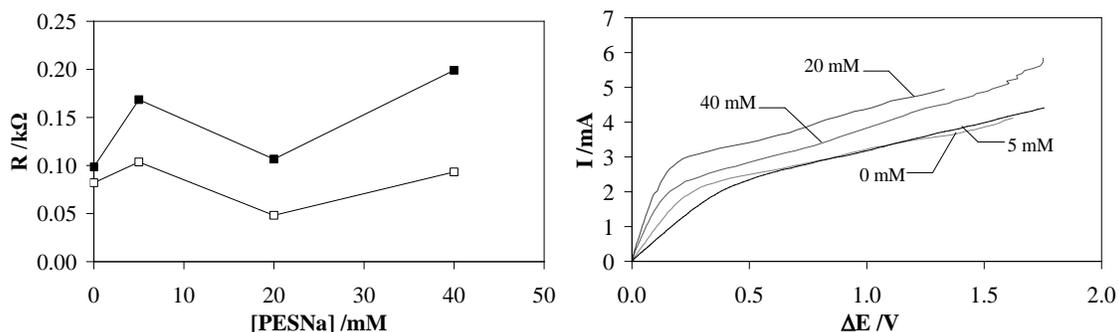


Figura 2.36 a) Comparación de (■) la resistencia al transporte, R_t , y (□) la resistencia de la membrana, R_m , de membranas modificadas con PANI en presencia de diferentes concentraciones de PESNa, en una solución de NaCl 0.01 M por cronopotenciometría y b) curvas de polarización de las membranas modificadas con películas compoisto obtenidas con diferentes proporciones de PESNa durante la electrosíntesis utilizando una solución de NaCl 0.01 M.

En otro trabajo [69] se aplicó un potencial determinado al depósito de polianilina sobre la membrana para conferirle un determinado estado redox al polímero conductor que va de un estado reducido a uno sobreoxidado. Se encontró que, cuando se le confiere un estado reducido al depósito de PANi sobre la membrana, su resistencia al transporte es sensible a los cambios de pH, encontrándose que, para un pH entre 4 y 6, la resistencia aumenta notablemente (Figura 2.37).

Al observar estos resultados, es notable que el aumento en la resistencia al transporte se debe a que en un pH próximo al neutro no hay suficientes iones dopantes que favorezcan el paso a través de la polianilina, la cual además está en su estado reducido (no conductor). Asimismo, en medio neutro no hay lugar para la protonación, lo que da como resultado un aumento de la resistencia al transporte, observado en los últimos puntos de la gráfica de la Figura 2.37.

Otro hallazgo interesante es que, si la PANi depositada sobre la membrana está en su estado reducido, la superficie presentará un carácter mayormente hidrofóbico; mientras que, si está en su carácter oxidado, entonces su superficie será marcadamente hidrofílica.

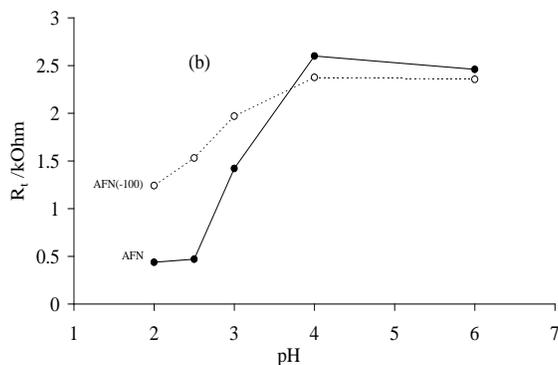


Figura 2.37. Resistencia al transporte, R_t , (b) de las membranas AFN sin modificar (AFN) y de la modificada con imposición de carácter reducido (AFN(-100)) en función del pH de la solución de NaCl 0.01 M [69].

Además, se encontró que, con base en el estudio de curvas de polarización, cuando el depósito de polímero conductor está en estado reducido, la película genera una menor resistencia al transporte, con respecto a la membrana AFN sin depósito, pero mayor a la resistencia de la membrana modificada con el depósito de polianilina oxidado, como se aprecia en la Figura 2.38 [69].

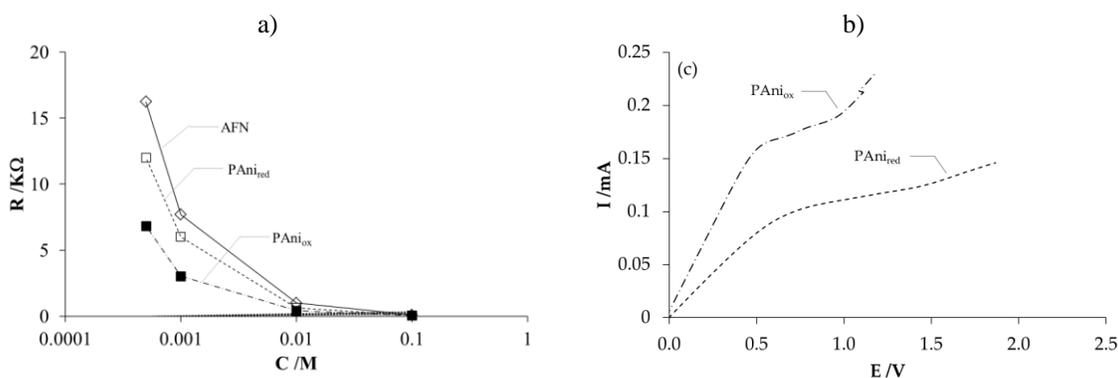


Figura 2.38. Resultados de a) resistencia al transporte para membrana sin modificar (AFN), y la modificada con PANi y diferente carácter redox: estado reducido con -100 mV ($PANi_{red}$) y oxidado con +600 mV ($PANi_{ox}$) y empleando $NaNO_3$ (0.0007, 0.001, 0.01 y 0.1 M) de distinta concentración; y b) curvas de polarización de los tres tipos de membranas para una solución de $NaNO_3$ 1×10^{-3} M [69].

Dicha resistencia fue obtenida con el inverso de la pendiente de la primera sección de la curva. Se puede notar que la resistencia al transporte aumenta conforme disminuye la resistencia de la solución. Esto se explicó tomando en cuenta los distintos componentes que contribuyen a la resistencia total:

$$R_t = R_m + R_{sol} + R_{dif} + R_{dl} \quad \text{Ec. 2.2}$$

De acuerdo con esta expresión, a menor concentración de la solución, las resistencias de la solución y de la capa de difusión aumentan, de tal forma que la resistencia por la capa de

difusión predomina. Así, los valores observados de la resistencia están fuertemente relacionados con el efecto que ejerce el depósito de la membrana sobre la capa de difusión, y no por el depósito en sí.

Por otro lado, este comportamiento se invierte de cierta manera en la zona de electroconvección, ya que la membrana modificada con PANi reducida es la de mayor resistencia (Figura 2.39) debido a que, al ser la película reducida y más heterogénea, se producen remolinos o vórtices que rompen la capa de difusión incrementando la resistencia interfacial.

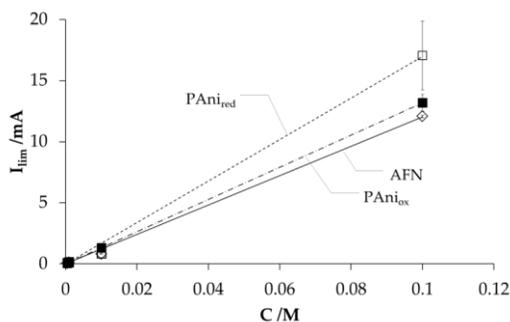


Figura 2.39. Resultados de resistencia al transporte de la región 3 de las curvas de polarización para las membranas AFN (AFN), y AFN modificada con PANi y diferente carácter redox: estado reducido con -100 mV (PANi_{ox}) y oxidado con +600 mV (PANi_{red}) y empleando solución de $NaNO_3$ de distinta concentración [69].

Adicionalmente, se encontró que cuando la membrana se modifica con un compuesto de PANi y polielectrolito (PESNa), éste influye en la morfología del depósito sólo cuando se le confiere un estado reducido al compuesto, como se aprecia en la Figura 2.40.

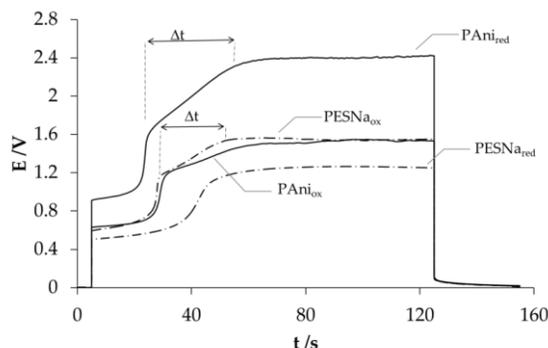


Figura 2.40. Curvas cronopotenciométricas de membranas modificadas con el compuesto PANi/PESNa a las que se les confirió un estado redox [69].

Asimismo, el análisis del número de transporte del ion nitrato en estas membranas demostró que la selectividad disminuye para el compuesto con PESNa en estado reducido, ya que la membrana PESNa_{red} presenta números de transporte bajos excepto a altas y bajas

concentraciones, como se muestra en la Figura 2.41. Este resultado fue asociado con el hecho de que la PANi reducida origina una película no protonada y por lo tanto funciona como un aislante, al agregar el polielectrolito en la película polimérica se adicionan los iones Na^+ como contraión, lo cual parece facilitar el transporte del nitrato, afectando la selectividad de la membrana.

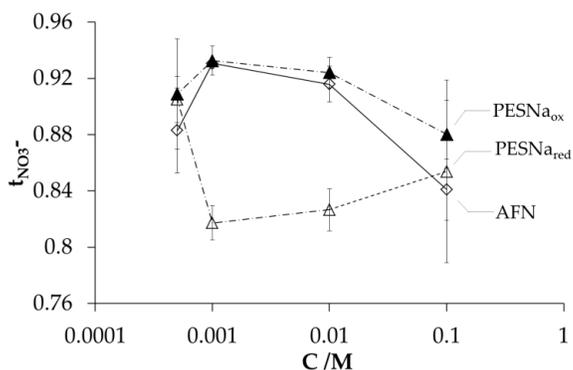


Figura 2.41. Número de transporte de NO_3^- para membranas modificadas con PANi/PESNa con diferente carácter redox y a diferentes concentraciones de solución [69].

Al evaluar la selectividad hacia nitratos y cloruros de las membranas modificadas con impregnación de PANi y con impregnación de PANi/PESNa [70], confiriéndole un estado reducido u oxidado al polímero conductor electrónico, se encontró en ambos casos un incremento considerable de la retención de cloruro en la membrana sin modificar. En la Figura 2.42 sólo se muestra los resultados más significativos obtenidos en la retención de cloruros, al emplear la membrana modificada con la impregnación de PANi oxidada y la membrana modificada con la impregnación de PANi reducida con inclusiones de PESNa.

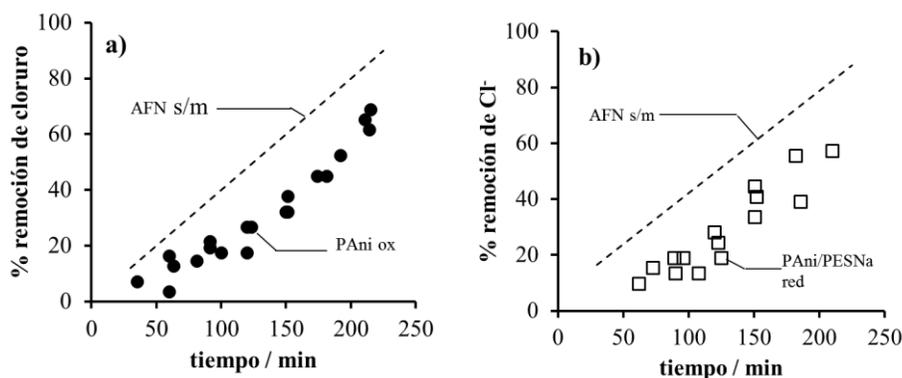


Figura 2.42. Remoción de cloruro en electrodiálisis empleando una membrana AFN comercial y una membrana modificada con impregnación de a) PANi oxidada b) PANi/PESNa reducida [Tomado de 70].

En el caso de la membrana modificada sólo con el depósito de PANi oxidada, cuyo estado redox del depósito confiere a la membrana un menor carácter hidrofílico, ésta repele más al anión con mayor hidratación, que en este caso es el cloruro. Por otro lado, para la membrana con el depósito de PANi/PESNa intervienen dos efectos que se contraponen: por un lado, el efecto hidrofóbico asociado al estado reducido de la polianilina, y por el otro, las inclusiones del polielectrolito que ejercen fuerzas de repulsión electrostática sobre el contraión, resultando en una exclusión neta de iones cloruro por la membrana modificada.

De estos resultados se ha podido distinguir la influencia de un conjunto de factores sobre la modulación de las propiedades de transporte de las membranas aniónicas modificadas con PANi [71, 72]. Entre estos están: el grado de hidrofobicidad/hidrofilicidad, el grosor de la película, la inclusión de PESNa, la aplicación de potencial al depósito, entre otros.

Referencias bibliográficas

- [1] P. Vahdatiyekta, M. Zniber, J. Bobacka, T. Huynh; A review on conjugated polymer-based electronic tongues; *Anal. Chim. Acta* 1221 (2022) 340114.
- [2] A. Saraswat, S. Kumar; A topical study of electrochemical response of functionalized conducting polyaniline: An overview, *Eur. Polym. J.* 182 (2023) 111714.
- [3] J. György; Conducting polymers: past, present, future; *Electrochem. Sci. Eng.* 8 (1) (2018) 3.
- [4] R. Balint, N. Cassidy, S. Cartmell; Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering; *Acta Biomater.* 10 (2014) 2341.
- [5] T. Onggar, I. Kruppke, C. Cherif; Techniques and Processes for the Realization of Electrically Conducting Textile Materials from Intrinsically Conducting Polymers and Their Application Potential; *Polymers* 12 (2020) 2867.
- [6] R. Rai, J. Roether, A. Boccaccini; Polyaniline based polymers in tissue engineering applications: a review; *Prog. Biomed. Eng.* 4 (2022) 042004.
- [7] M. Kaneko, H. Nakamura, T. Shimomura, Multicolour electrochromism of polyaniline film." *Die Makromolekulare Chemie; Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 179.
- [8] P. Somani, S. Radhakrishnan; Electrochromic materials and devices: present and future; *Mat. Chem. Phys.* 77 (2002) 117.
- [9] S. Rasmussen; The Early History of Polyaniline II: Elucidation of Structure and Redox States; *Substantia* 6 (2022) 107.
- [10] R. Balint, N. Cassidy, S. Cartmell; Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue Engineering; *Acta Biomater.* 10 (2014) 2341.
- [11] K. Namsheer, C. Rout; Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications; *RSC Adv.* 11 (2021) 5659.
- [12] A. Majeed, L. Mohammed, O. Hammoodi, S. Sehgal, M. Alheety, K. Saxena, S. Dadoosh, I. Mohammed, M. Jasim, N. Salmaan; A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications; *Int. J. Polymer Sci.* 2022 (2022), 9047554.
- [13] S. Rashid, S. Shafie, A. Sadrolhosseini, H. Lim; Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review, Mahnoush Beygisangchin; *Polymers* 13 (2021) 2003.

- [14] S. Khan, M. Alkhedher, R. Raza, M. Ahmad, A. Majid, E. Tag; Electrochemical Investigation of PANI:PPy/AC and PANI:PEDOT/AC Composites as Electrode Materials in Supercapacitors; *Polymers* 14 (2022) 1976.
- [15] S. Pruneanu, E. Csahok, V. Kertész, G. Inzelt; Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes; *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2305.
- [16] A. Korent, K. Soderžnik, S. Šturm, K. Rožman; A Correlative Study of Polyaniline Electropolymerization and its Electrochromic Behavior; *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 106504.
- [17] S. Choi, S. Park; Electrochemistry of Conductive Polymers XXVI. Effects of Electrolytes and Growth Methods on Polyaniline Morphology; *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E26.
- [18] M. Gvozdrenović, B. Jugović, J. Stevanović, B. Grgur; Electrochemical synthesis of electroconducting polymers; *Hem. ind.* 68 (6) (2014) 673.
- [19] K. Molapo, P. Ntangili, R. Ajayi, G. Mbambisa, S. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E. Iwuoha; Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline; *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11859.
- [20] M. Gvozdrenović, B. Jugović, J. Stevanović, T. Trišović, B. Grgur; Electrochemical Polymerization of Aniline in Electropolymerization; Editado por Ewa Schab-Balcerzak, Editorial Intech Open; Slovakia (2011).
- [21] I. Sa'diyah, N. Putri; The Effects of Potentiostat Scan Rate Variation on Impedance Value, Topography, and Morphology of the Polyaniline Thin Film; *JPSE* 6 (2021) 46.
- [22] S. Bhadra, N. Singha, D. Khastgir; Electrochemical Synthesis of Polyaniline and its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline; *J. App. Polym. Sci.* 104 (2007) 1900.
- [23] M. Beygisangchin, S. Rashid, S. Shafie, A. Sadrolhosseini, H. Lim; Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review; *Polymers* 13.12 (2021) 2003.
- [24] J. Vivekanandan, V. Ponnusamy, A. Mahudeswaran, P. Vijayanand; Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods; *Arch. Appl. Sci. Res.* 3 (2011) 147.

- [25] D. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata; Comparison of Chemically and Electrochemically Synthesized Polyaniline Films; *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4535.
- [26] W. Huang, B. Humphrey, A. MacDiarmid; Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986) 2385.
- [27] A. MacDiarmid; “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture); *Angew. Chem. Int.-Ed.* 40 (2001) 2581.
- [28] A. Benabdellah, H. Ilikti, H. Belarbi, B. Fettouhi, A. Ait Amer, M. Hatti; Effects of The Synthesis Temperature on Electrical Properties of Polyaniline and their Electrochemical Characteristics onto Silver Cavity Microelectrode Ag/C-EM; *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 1747.
- [29] W. Huang, B. Humphrey, A. MacDiarmid; Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 2358.
- [30] F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtshein, B. Villeret; On polaron and bipolaron formation in conducting polymers; *Electron. Prop. Conjugated Polym.*; Springer Berlin Heidelberg (1987) 270.
- [31] M. Ginder, A. Richter, A. MacDiarmid, A. Epstein; Spin dynamics and conductivity in polyaniline; *Bull. Am. Phys. Soc* 31 (1986) 582.
- [32] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. MacDiarmid, A. Epstein; Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system; *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3475.
- [33] M. Hua, G. Hwang, Y. Chuang, S. Chen; Soluble n-doped polyaniline: synthesis and characterization; *Macromolecules* 33 (2000) 6235.
- [34] I. Kulszewicz, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J Oddou, J.Sobczak; Lewis acid doped polyaniline: preparation and spectroscopic characterization; *Chem. Mater.* 11 (1999) 552.
- [35] F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, A. Bedel, J. Oddou, C. Jeandey, A. Pron; Lewis acid doped polyaniline. Part II: Spectroscopic studies of emeraldine base and emeraldine hydrochloride complexation with FeCl₃; *Chem. Mater.* 12 (2000) 744.
- [36] E. Song, J. Choi; Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing; *Nanomaterials* 3 (2013) 498.

- [37] A. Obaid, E. El-Mossalamy, S. Al-Thabaiti, I. El-Hallag, A. Hermas, A. Asiri; Electrodeposition and Characterization of Polyaniline on Stainless Steel Surface via Cyclic, Convulsive Voltammetry and SEM in Aqueous Acidic Solutions; *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1003.
- [38] P. Ledwon, M. Lapkowski; The Role of Electrochemical and Spectroelectrochemical Techniques in the Preparation and Characterization of Conjugated Polymers: From Polyaniline to Modern Organic Semiconductors; *Polymers* 14 (2022) 4173.
- [39] W. Huang, B. Humphrey, A. MacDiarmid; Polyaniline, a Novel Conducting Polymer, Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.-1* 82 (1986) 2385.
- [40] E. Genies, M. Lapkowski, J. Penneau; Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the add peak; *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.* 249 (1988) 97.
- [41] R. Holze; Overoxidation of Intrinsically Conducting Polymers; *Polym.* 14 (2022) 1584.
- [42] E. Song, J. Choi; Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing; *Nanomaterials* 3 (2013) 498.
- [43] R. Holze; Conjugated Molecules and Polymers in Secondary Batteries: A Perspective; *Molecules* 27 (2022) 546.
- [44] Y. Atassi, M. Tally; Electrochemical polymerization of anilinium hydrochloride; Department of Applied physics; Higher Institute for Applied Sciences and Technology, Chem. Mod. Electrodes; Syria (2013) 205.
- [45] P. Foot, R. Simon; Electrochromic properties of conducting polyanilines; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989) 1598.
- [46] E. Kirowa, R. Gepshtein, E. Gileadi; Effect of diffusion in underpotential deposition: Simulated and experimental results; *J. Electroanal. Chem.* 583 (2005) 273.
- [47] H. Li, J. Wang, Q. Chu, Z. Wang, F. Zhang, S. Wang; Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid; *J. Power Sources* 190 (2009) 578.
- [48] J. John, K. Hugar, J. Rivera, H. Kostalik IV, E. Rus, H. Wang, G. Coates, H. Abruña; An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of a Prospective Alkaline Anion Exchange Membrane Material for Fuel Cells: Anion Exchange Dynamics and Membrane Swelling; *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5309.

- [49] H. Daifuku, T. Kawagoe, N. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama; A study of the redox reaction mechanisms of polyaniline using a quartz crystal microbalance; *J. Electroanal. Chem.* 214 (1989) 313.
- [50] D. Grata, D. Buttry; Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3574.
- [51] G. Inzelt; Simultaneous chronoamperometric and quartz crystal microbalance studies of redox transformations of polyaniline films; *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3865.
- [52] S. Pruneanu, E. Csahok, V. Kertész, G. Inzelt; Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes; *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2305.
- [53] T. Otero; Coulovoltammetric and Dynamovoltammetric Responses from Conducting Polymers and Bilayer Muscles as Tools to Identify Reaction-driven Structural Changes. A review; *Electrochim. Acta* 212 (2016) 440.
- [54] C. Odin, M. Nechtschein; Slow relaxation in conducting polymers, in *Electronic Properties of Polymers*; Springer Series in Solid-State Sciences 107; Austria (1992) 286.
- [55] C. Odin, M. Nechtschein; Slow relaxation in conducting polymers: influence of the wait potential; *Synth. Met.* 55-57 (1993) 1287.
- [56] C. Odin, M. Nechtschein; Slow Relaxation in Conducting Polymers; *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1114.
- [57] T. Otero, M. Alfaro, V. Martinez, M. Perez, J. Martinez; Biomimetic Structural Electrochemistry from Conducting Polymers: Processes, Charges, and Energies; *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3929.
- [58] M. Nateghi, M. Borhani; Electrochemical Relaxation at Electrically Conducting Polymers; *J. Physics: Conference Series* 127 (2008) 012015.
- [59] N. Loza, S. Dolgoplov, N. Kononenko, M. Andreeva, Y. Korshikova; Effect of surface modification of perfluorinated membranes with polyaniline on their polarization behavior; *Russ. J. Electrochem.* 51 (2015) 538.
- [60] H. Farrokhzad, M. Moghbeli, T. Van Gerven, B. Van Der Bruggen; Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline; *React. Funct. Polym.* 86 (2015) 161.

- [61] R. Xie, Z. Li; Self-made anion-exchange membrane with polyaniline as an additive for sulfuric acid enrichment; *Chem. Eng. J.* 341 (2018) 298.
- [62] S. Rascón, M. Castillo, I. Santos, G. Tiburcio, D. Rodriguez, T. del Castillo, J. Encinas, J. Valenzuela, J. Quiroz, B. García L. Quiroz; P. Herrera, J. Alvarez, J. Ramírez, L. Quiroz; Selective adsorption of gold and silver in bromine solutions by acetate cellulose composite membranes coated with polyaniline or polypyrrole; *Polym. Bull.* 75 (2018) 3241.
- [63] L. Hao, J. Liao, Y. Jiang, J. Li, Y. Zhao, B. Van der Bruggen, A. Sottoc, J. Shen; Sandwich-like structure modified anion exchange membrane with enhanced monovalent selectivity and fouling resistant; *J. Membr. Sci.* 556 (2018) 98.
- [64] H. Ruan, H. Zheng, J. Pan, C. Gao, B. Van der bruggen, J. Shen; Mussel-inspired sulfonated polydopamine coating on anion exchange membrane for improving permselectivity and anti-fouling property; *J. Membr. Sci.* 550 (2018) 427.
- [65] M. Parnian, S. Rowshanzamir, F. Gashoul; Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications; *Energy* 125 (2017) 614.
- [66] A. Rojas, Y. Maldonado, L. Torres; An easy method to modify the exchange membranes of electrodialysis with electrosynthesized polyaniline; *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 2.
- [67] M. Ramírez; Membranas de intercambio iónico modificadas con películas compuesto de polianilina/poliestirensulfonato de sodio: electropreparación y caracterización; Tesis de maestría; UASLP (2009).
- [68] A. Montes, M. Ramírez, J. Ávila, L. Torres; Study of Polyaniline/Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) Composite Deposits Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for the Modification of a Commercial Anion Exchange Membrane; *Membranes* 10 (2020) 387.
- [69] J. Quezada; Caracterización de membranas selectivas modificadas electroquímicamente con películas superficiales de diferente naturaleza química y redox; Tesis de maestría; UASLP (2014).

- [70] N. Jiménez; Estudio de las propiedades de separación de membranas modificadas superficialmente con polianilina de diferente carácter redox y composición química; Tesis de maestría; UASLP (2016).
- [71] A. Montes, J. Quezada, N. Jiménez, J. Ávila, B. Yañez; Increase in chloride retention using anion exchange membranes electrochemically impregnated with polyaniline/sodium polystyrene sulfonate composite deposits; *New J. Chem.* 41 (2017) 5863.
- [72] A. Montes, J. Quezada, N. Jiménez, J. Ávila, B. Yañez; Influence of anion hydration status on selective properties of a commercial anion exchange membrane electrochemically impregnated with polyaniline deposits; *RSC Adv.* 7 (2017) 25208.

CAPÍTULO 3

Justificación, objetivos e hipótesis

3.1 Justificación

Las membranas de intercambio iónico son empleadas en una gran cantidad de procesos, siendo su selectividad iónica una de las características más importantes, debido a que en algunos procesos se requiere tratar efluentes para eliminar sólo algunos de los iones presentes en el mismo. Asimismo, numerosos trabajos de investigación han enfocado sus análisis en la modificación de las membranas de intercambio iónico con nuevos materiales para evaluar el efecto que tienen los mismos sobre las propiedades de las membranas. Entre estos materiales se encuentran los polímeros conductores electrónicos como la polianilina (PAni) y los polielectrolitos como el poliestirensulfonato de sodio (PESNa). En cuanto a los depósitos con PAni, en la literatura se encuentran estudios sobre la modificación electroquímica de membranas de intercambio iónico con PAni y se ha estudiado el efecto de la cantidad de PAni depositada en la membrana, el efecto del pH del medio, el carácter redox del polímero y la uniformidad del depósito sobre las propiedades de transporte de la membrana. Respecto a este polímero en particular destaca una característica especial que posee: el efecto memoria; este efecto se presenta cuando el polímero conductor es tratado con un potencial que provoca la reducción de PAni, de tal forma que su respuesta electroquímica presenta ciertas

variaciones. Si, por ejemplo, se le asigna un potencial negativo al polímero conductor electrónico en cuestión, su estructura química sería la leucoemeraldina, que es la forma química de la PANi no conductora. Esta especie química es conocida por tener un carácter mayormente hidrofóbico y una estructura polimérica más aglomerada, lo que influye en el paso de los iones a través del depósito de PANi.

Sin embargo, se desconoce si ese efecto memoria de la PANi puede influir en las propiedades de transporte de la membrana de intercambio iónico en la que se deposita. Más aún, se desconoce si la PANi con cierto grado del efecto memoria presenta selectividad a ciertos iones o no.

Por otro lado, también se han desarrollado estudios de la síntesis electroquímica de depósitos con el mismo polímero conductor e inclusiones de PESNa, y llama la atención que de acuerdo con estos resultados, la presencia del polielectrolito eficientiza la electropolimerización, es decir, contribuye a que se deposite mayor cantidad de PANi sobre la superficie en cuestión, dando además, depósitos más uniformes. El PESNa tiene la característica de ser higroscópico y además, su comportamiento de polielectrolito influye en la electropolimerización de PANi, ya que al estar en medio ácido (solución ácida para la síntesis del compuesto PANi/PESNa) la cadena polimérica se desenrolla de tal forma que logra atrapar los oligómeros de PANi, favoreciendo la retención de mayor masa sobre la membrana. Sin embargo, aún no se sabe si las diferentes propiedades de transporte y selectividad de membranas se verán afectadas por esa cantidad de PESNa.

En este sentido, en la presente tesis se estudiarán las propiedades de transporte de una membrana de intercambio aniónico (denominada AFX por el proveedor, marca Neosepta) modificada con PANi, a la cual se le asignará un pulso de potencial negativo (-200 mV) durante diferentes tiempos, con el propósito de conocer si su efecto memoria influye en las propiedades de transporte de la membrana. Asimismo, se evaluará el efecto de la cantidad de PESNa de la solución de síntesis sobre las propiedades de las membranas de intercambio aniónico, con el propósito de entender el comportamiento de este compuesto PANi/PESNa.

3.2 Objetivo general

Comprender las propiedades selectivas de la membrana de intercambio aniónico modificada con depósitos de polianilina (PAni), a los cuales se les induce diferentes cambios, tales como estructurales, superficiales, etc. (efecto memoria o de relajación) por la asignación de potencial de -200 mV en función del tiempo de exposición a ese pulso de potencial, así como evaluar el efecto de inclusiones de PESNa en el depósito de PAni sobre las mismas propiedades de la membrana.

3.3 Objetivos específicos

1. Caracterizar la membrana AFX sin modificar asignándole un pulso de potencial (-200 mV) para confirmar que el efecto memoria ocurre sobre el depósito de polianilina y no sobre la membrana misma.
2. Investigar y comprender el efecto memoria de la polianilina (PAni) depositada en membranas de intercambio aniónico, analizando los cambios estructurales y de propiedades inducidos por la asignación de pulsos de potencial.
3. Evaluar el impacto de los depósitos de PAni con efecto memoria en la selectividad de las membranas de intercambio aniónico hacia diferentes iones, centrándose específicamente en el ion nitrato y su número de transporte a través de la membrana.
4. Analizar los cambios en la hidrofobicidad de las membranas de intercambio aniónico debido a la deposición de PAni con efecto memoria, estudiando el ángulo de contacto y el porcentaje de agua en la superficie de la membrana.
5. Investigar el papel del poliestirensulfonato de sodio (PESNa) en la polimerización de PAni sobre las membranas de intercambio aniónico, mediante la caracterización voltamperométrica de los depósitos para evaluar la formación de subproductos de polimerización y su influencia en las propiedades de las membranas.
6. Estudiar el efecto de diferentes concentraciones de PESNa en la solución de síntesis en las propiedades de las membranas de intercambio aniónico, como el ángulo de contacto, la rugosidad, la resistencia iónica y el número de transporte de iones, enfocándose en el ion cloruro.

3.4 Hipótesis

1. La selectividad de las membranas modificadas con PANi sometidas a un pulso de potencial negativo se ve afectada por el tiempo de exposición a ese pulso de potencial, es decir, por los efectos inducidos en el polímero conductor electrónico (efecto memoria o relajación)
2. La selectividad de las membranas modificadas con depósitos composito PANi/PESNa es dependiente de la concentración de PESNa en la solución de síntesis.

CAPÍTULO 4

Metodología

4.1 Introducción

La metodología experimental del presente proyecto de tesis se divide en tres partes: la primera consiste en la modificación de las membranas de intercambio iónico con polianilina y con o sin poliestirensulfonato de sodio (PESNa); la segunda parte consiste en inducir el efecto memoria a través de la asignación de un potencial determinado a las membranas modificadas con PANi y la tercera corresponde a la caracterización de los dos tipos de membranas.

4.2 Membrana de estudio

Para el presente estudio se emplearon membranas de intercambio aniónico Astom® Co., AFX [1]. Esta membrana se clasifica como una membrana homogénea y posee grupos amino terciarios (NR_3^+) como cargas fijas.

Entre sus cualidades destacan la alta selectividad iónica, baja resistencia eléctrica, alta resistencia mecánica, alta estabilidad química y dimensional que le permite limitar el hinchamiento o encogimiento, debido a cambios de temperatura, concentración, etcétera [1], Tabla 4.1. Así la membrana es de tipo base fuerte, lo que indica que los grupos fijos están completamente ionizados, lo que implica que puede intercambiar fácilmente sus contraiones (en forma de cloruro). Presenta una alta difusión de ácido por lo que puede emplearse en un intervalo de pH ácido a neutro (0-8). Esta membrana no debe emplearse en procesos cuya

temperatura supere los 40°C para evitar su deterioro. Es una membrana delgada de 0.17 mm de grosor y es un material no conductor con una resistencia eléctrica de 1 Ωcm^2 . [1]

Tabla 4.1. Características principales de la membrana AFX [1].

Parámetro	Valor
Tipo	Base fuerte (en forma de Cl)
Característica	Alta difusión de ácido
Resistencia eléctrica (Ωcm^2)	1.0
Espesor (mm)	0.17
Temperatura recomendada (°C)	≤ 40
pH recomendado	0 - 8

La membrana AFX se encuentra comercialmente disponible en hojas de 1 m de largo por 0.5 m de ancho, por lo que para emplearlas en los experimentos de la presente tesis se obtuvieron cortes circulares (Figura 4.1) de aproximadamente 1.8 cm de diámetro, con una pestaña de aproximadamente dos milímetros, la cual sirvió para distinguir el lado modificado del lado no modificado de la membrana.



Figura 4.1. Imagen de un corte de membrana AFX utilizado en este trabajo.

4.3 Modificación electroquímica de membranas

4.3.1 Equipo electrónico

La modificación de las membranas y su caracterización electroquímica se realizó con un potencióstato-galvanostato Metrohm® Autolab modelo PGSTAT 302 N acoplado a una computadora personal. Este sistema es controlado por un software (Nova) proporcionado por el mismo proveedor.

4.3.2 Celda electroquímica

La celda de tres electrodos utilizada está formada por un electrodo de referencia de Ag|AgCl 3M Basi®, un espiral de platino Basi® con una pureza de 99.9 % se usó como contraelectrodo y pasta de grafito como electrodo de trabajo. El electrodo de pasta de grafito fue preparado en el laboratorio, como se ha descrito en trabajos previos [2], y cuyo

procedimiento se explica en el apartado 4.3.3. El electrodo de referencia y el contraelectrodo se colocaron en extensiones de vidrio independientes para maximizar su tiempo de vida y prevenir el ensuciamiento de los electrodos o de la solución de anilina, pero permite el contacto iónico entre los electrodos y la solución de trabajo. Para sostener los electrodos se empleó un soporte de acrílico de 1.5 cm de grosor aproximadamente, el cual se colocó sobre una caja de Petri en la que se aloja la solución de trabajo. El bosquejo del dispositivo empleado se muestra en la Figura 4.2.

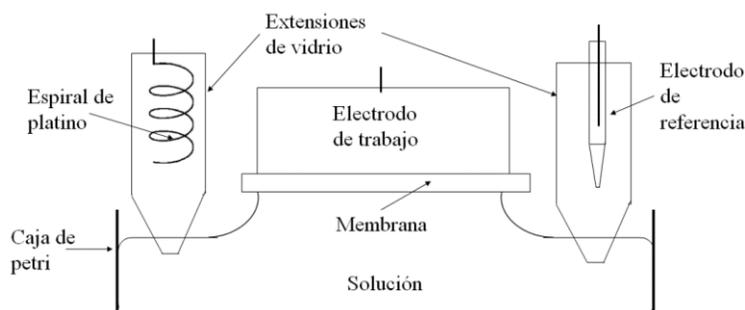


Figura 4.2. Bosquejo de la celda de tres electrodos para modificar membranas.

4.3.3 Preparación de electrodo de trabajo y soluciones

El electrodo de trabajo fue elaborado en el laboratorio con pasta de grafito, usando 40% de aceite mineral Sigma® y 60% de grafito Merck® con tamaño de partícula menor a 50 μm . La pasta de grafito preparada se acondicionó en una jeringa con capacidad de 10 ml para alojarla y dejar expuesta un área del electrodo de aproximadamente 1.54 cm^2 .

Como electrolito soporte para la modificación y caracterización electroquímica de las membranas, se empleó una solución de H_2SO_4 1 M, para la cual se utilizó H_2SO_4 grado reactivo Jamek® con una pureza de 95-98 %.

Para modificar las membranas con polianilina, se empleó una solución de anilina 0.1 M preparada con anilina Sigma® con una pureza de 99.9 % disuelta en H_2SO_4 1 M, preparada como se describió en el párrafo anterior. Para modificar membranas con inclusión de poliestirensulfonato de sodio (PESNa) se utilizó una solución con diferentes concentraciones de PESNa Aldrich®: 2.5, 5, 10 y 20 mM, disuelto en anilina 0.1 M- H_2SO_4 1 M. Estas soluciones de anilina con o sin polielectrolito, serán denominadas como “solución de síntesis”, cuando se refiera a la solución donde fueron modificadas las membranas de estudio.

Como líquido de lavado de las membranas modificadas se empleó alcohol étílico desnaturalizado 40B J.-T. Baker® con una pureza de 99.9% lavándolas en un baño de ultrasonido Branson® modelo 1510.

Como solución de almacenamiento de las membranas modificadas se empleó NaCl 0.5 M preparada con NaCl Fermont® con una pureza de 99.3 %.

Por último, toda el agua empleada para preparar las soluciones fue obtenida de un sistema de purificación de agua Millipore Merck®, con una resistividad de 18.2 M Ω ·cm.

4.3.4 Acondicionamiento de la membrana y electrodo

Las membranas comerciales se estabilizaron en H₂SO₄ 1 M durante 24 horas, previo a su modificación, ya que se ha demostrado (trabajos previos en el laboratorio) que al acondicionar de esta manera las membranas se favorece la uniformidad del depósito de polianilina.

4.3.5 Técnica de voltamperometría para modificar membranas

La técnica empleada para la modificación electroquímica de las membranas fue la voltamperometría cíclica, la cual consiste en variar el potencial de electrodo, con el tiempo, e invertirlo para regresar al inicio; es decir, formar un ciclo. La respuesta obtenida es una corriente que fluye a través del electrodo y que al graficarse en función del potencial aplicado da lugar a un voltamperograma (Figura 4.3).

El voltamperograma obtenido se caracteriza por la presencia de picos de corriente a valores de potencial bien definidos, con coordenadas de densidad de corriente de pico (j_{pa} o j_{pc}) y potencial de pico (E_{pa} o E_{pc}). Dichas coordenadas generan otros términos como la separación entre picos ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) o el cociente de corrientes (j_{pa}/j_{pc}) que pueden verse afectados por parámetros como la velocidad de barrido (v) o por la naturaleza cinética de la reacción electroquímica [3]; y pueden proporcionar información sobre la cinética de las reacciones electroquímicas y su reversibilidad [4], así como sobre el tipo de transferencia de carga.

Adicionalmente, las respuestas voltamperométricas pueden utilizarse para identificar intermediarios electroquímicamente activos, mediante la aparición o desaparición de picos a medida que los límites de potencial o las velocidades de barrido de potencial se varían.

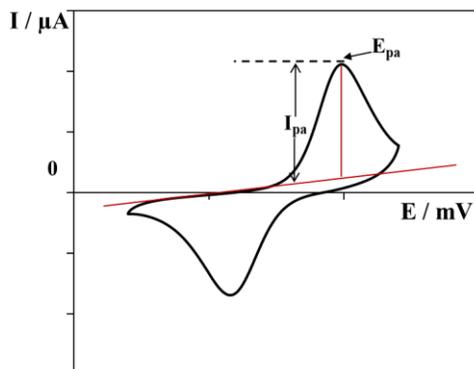


Figura 4.3. Voltamperograma de un sistema $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ en la que tanto Ox como Red son solubles [5].

Por otra parte, esta técnica resulta ser de gran utilidad para realizar la deposición de polianilina sobre la superficie de la membrana, mediante la repetición de un ciclo cuantas veces sea necesario con el propósito de hacer crecer el depósito; además, se puede prevenir la sobre-oxidación de la polianilina sintetizada al evitar la generación de intermediarios al establecer los límites de potencial entre los cuales se lleva a cabo la polimerización. Además, la técnica permite poner en evidencia si el proceso está controlado o limitado por el transporte de masa, por ejemplo, para el depósito de polímero conductor electrónico sobre un electrodo, al graficar la densidad de corriente de un pico respecto a la velocidad de barrido se puede observar una relación lineal o no lineal que puede indicar si el proceso de depósito está gobernado por la difusión de los precursores del polímero en la solución, la transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución o una combinación de ambos.

4.3.6 Procedimiento y parámetros operacionales

El intervalo de potencial utilizado para modificar las membranas en la solución de anilina- H_2SO_4 , fue de -100 a 900 mV a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . El barrido de potencial se realizó durante aproximadamente 25 ciclos o hasta alcanzar una amplitud de pico anódico (I_a) de entre 2500 y 3500 μA .

Luego de la modificación, la superficie de la membrana aún adherida al electrodo se enjuagó cuidadosamente con agua desionizada, al igual que se enjuagaron las extensiones de vidrio para colocar todo el dispositivo nuevamente sobre una solución ácida (H_2SO_4) libre del monómero. Una vez allí, se llevó a cabo el barrido de potencial de -100 a 900 mV a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} durante 5 ciclos para reforzar el depósito de polianilina

sobre la membrana. A continuación, se extrajo la celda de tres electrodos de la solución y se enjuagó cuidadosamente el electrodo con la membrana. Enseguida la membrana se separó de la pasta cuidando que el depósito de PANi no se dañara, y se colocó en un vaso de precipitado con etanol desnaturalizado. Después, el sistema se colocó en un baño ultrasónico por 5 min, con el objetivo de eliminar los restos de pasta de grafito de la membrana. Finalmente, la membrana fue almacenada en solución salina hasta su caracterización o uso.

4.4 Aplicación de pulso de potencial

4.4.1 Materiales y soluciones

Para inducir el efecto memoria mediante un pulso de potencial a las membranas para inducir el efecto memoria, se utilizó la celda de tres electrodos descrita previamente y una solución de H_2SO_4 1 M, preparada con H_2SO_4 Jamek® con una pureza de 95-98 %.

4.4.2 Parámetros operacionales

Para la imposición de pulso de potencial, se utilizó una muestra de membrana modificada para cada tiempo seleccionado entre 0 y 80 min. El potencial seleccionado fue -200 mV y se aplicó durante 0, 20, 40, 60 y 80 min.

4.4.3 Procedimiento

La membrana fue almacenada en NaCl 0.5 M hasta que volvió a emplearse. Para aplicarle el pulso de potencial, la membrana se sacó de la solución y se secó con una toalla de papel para quitar el exceso de solución, posteriormente se adhirió al electrodo de pasta de carbono (con el lado modificado de cara hacia la cara del electrodo) con ayuda de una espátula y se colocó en la celda con solución de H_2SO_4 1 M. Finalmente se impuso el pulso de potencial durante el tiempo de interés.

4.5 Caracterización de membranas

Para la caracterización de las membranas modificadas con pulso de potencial se emplearon distintas técnicas para obtener información sobre las propiedades de transporte y de cambios estructurales.

Entre las propiedades determinadas están la capacitancia de la doble capa electroquímica, el número de transporte del contraión, la capacidad de intercambio iónico, el contenido de humedad, el ángulo de contacto y la resistencia iónica. Adicionalmente, el estado superficial

de las membranas modificadas fue evaluado por medio de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de infrarrojo.

4.5.1 Determinación de la capacitancia de la doble capa electroquímica

La polianilina, en la superficie de las membranas modificadas, afecta la distribución de los iones, en la solución cercana a ésta, y la magnitud del efecto depende de las propiedades del depósito de PANi. Por lo que conocer la capacitancia de la doble capa electroquímica del conjunto pasta/membrana/solución puede proporcionar información de utilidad para caracterizar las propiedades de las membranas.

4.5.1.2 Procedimiento

Para determinar la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) del conjunto electrodo/membrana/solución, se selecciona un intervalo de potencial en el cual no ocurra un proceso faradaico; es decir, que el conjunto electrodo/membrana/solución se comporte como un capacitor. De acuerdo con esto, a partir del voltamperograma de la membrana modificada se elige la zona de potencial que no presente picos de procesos anódicos o catódicos bien definido, es decir, que no haya cambios en la densidad de corriente. En la Figura 4.4 se muestra un ejemplo de la respuesta voltamperométrica típica del comportamiento capacitivo del conjunto electrodo/membrana/solución, donde se puede observar claramente que la corriente permanece constante a lo largo del potencial seleccionado. Este tipo de respuestas [29] se obtuvo a diferentes velocidades de barrido para trazar la curva de la suma de los valores absolutos de la densidad de corriente aniónica (j_a) y catiónica (j_c): Δj ($\Delta j = |j_a| + |j_c|$) en función de la velocidad de barrido “ v ” a un potencial constante. A partir de la pendiente (m) de esta curva se determina la capacitancia empleando la ecuación:

$$C_{dl} = \frac{m}{2} \quad \text{Ec. 4. 1}$$

Donde C_{dl} representa la capacitancia buscada de la doble capa electroquímica.

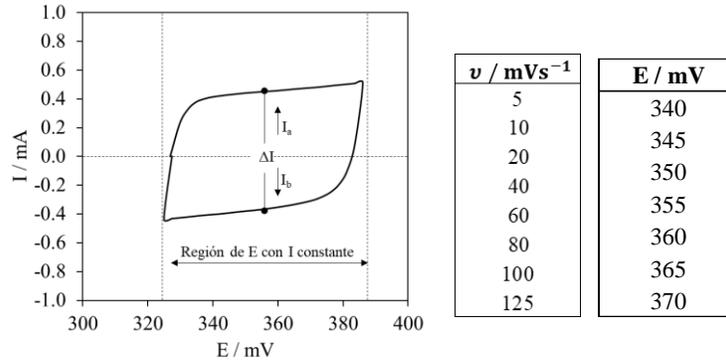


Figura 4.4. Voltamperograma del conjunto electrodo/membrana/solución en la región capacitiva de potencial en H_2SO_4 1 M a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ y los valores seleccionados de potencial y la velocidad de barrido utilizada para obtener C_{dl} .

4.5.2 Determinación de la resistencia iónica por espectroscopía de impedancia electroquímica

La resistencia iónica de la membrana (R_m) puede proporcionar información acerca del efecto del pulso de potencial aplicado a la polianilina, ya que está reportado que durante este proceso el polímero sufre cambios estructurales que pueden afectar el tránsito de los iones por sus canales. Este parámetro puede obtenerse mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), después de corregir la resistencia medida por el efecto de otros términos, tales como la resistencia de la solución (R_{sol}), la resistencia de la doble capa (R_{dl}) y la resistencia de la capa de difusión (R_{dbl}).

El principio de esta técnica consiste en aplicar una perturbación sinusoidal de E o I de cierta frecuencia y amplitud al sistema y registrar la respuesta. Posteriormente, con ayuda de un circuito eléctrico equivalente se puede conocer R_m [6]. Por ejemplo, en la Figura 4.5 se muestra el diagrama de Nyquist característico para el circuito equivalente utilizado para un sistema solución/membrana (recuadro).

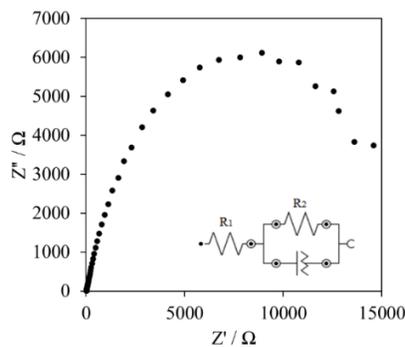


Figura 4.5. Diagrama de Nyquist para el sistema solución/membrana, inserto: circuito equivalente del sistema solución/membrana [6, 7].

4.5.2.1 Dispositivo y soluciones

En esta determinación se utilizó un dispositivo como el esquematizado en la Figura 4.6. Se empleó una celda de dos electrodos conformada por dos placas simétricas de Pt (b), cuya área expuesta es de 1 cm^2 , separadas por una distancia de 6 mm, separación que corresponde al grosor total de dos placas de acrílico (d), las cuales funcionaron como contenedores de la solución de trabajo, con espesor de 3mm cada una y una capacidad de volumen de 0.3 mL, este bosquejo se muestra en la Figura 4.5. Entre estas dos placas se colocó la membrana de estudio (a). En los extremos del dispositivo se colocaron 2 placas de acrílico de 6 mm de espesor (c), las cuales sirven para sellar el dispositivo. Todo el montaje fue unido a través de tornillos con tuerca y rondana. Entre cada placa de acrílico y electrodo o membrana, se colocaron láminas de hule que sirvieron como empaques para sellar el dispositivo y evitar fugas de solución. Los contenedores de solución se llenaron con NaCl 1 M la cual fue preparada con NaCl Fermont® con una pureza de 99.3 %.

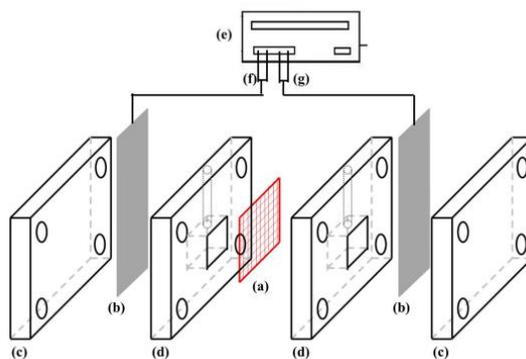


Figura 4.6. Bosquejo del dispositivo empleado en la determinación de la resistencia iónica por impedancia electroquímica [8].

4.5.2.2 Procedimiento

Las membranas fueron estabilizadas en la solución de trabajo (NaCl 1 M) por 24 horas antes de realizar los experimentos.

Una vez armado el equipo con la membrana de estudio y la solución de trabajo, los electrodos de platino se conectaron al potenciostato. La técnica se llevó a cabo en un intervalo de frecuencias de 0.1 a 10000 Hz con una amplitud de potencial de 0.01 V. Los datos experimentales fueron trazados en forma de un diagrama de Nyquist el cual fue empleado para realizar el ajuste de los datos y obtener la resistencia de la membrana. Esta resistencia en el circuito equivalente empleado se identifica con el símbolo de R_1 en la Figura 4.7.

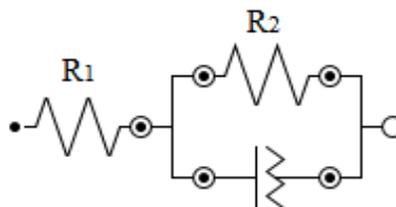


Figura 4.7. Circuito equivalente empleado en programa de Nova para cálculo de resistencia iónica.

Donde R_1 corresponde a la resistencia de los elementos que se encuentren entre los dos electrodos, en este caso la membrana y la solución. Para obtener el valor de la resistencia de la membrana se lleva a cabo el mismo experimento sin la membrana y se obtiene R_s el cual se resta al valor de la resistencia R_1 , como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_M = R_1 - R_s \quad \text{Ec. 4.2}$$

4.5.3 Determinación del número de transporte del contraión

El número de transporte (t_i) de una especie iónica i en una fase α donde i puede ser un anión (t_a) o un catión (t_c), se define como la fracción de la corriente que transporta esa especie (I_i) del total de la corriente (I_t) y su expresión matemática es:

$$t_i^\alpha = \frac{I_i}{I_t} \quad \text{Ec. 4.3}$$

En el caso de una membrana de intercambio iónico, este parámetro da información sobre la selectividad del material. En la literatura se resalta la importancia del método FEM (fuerza electromotriz) o método de las celdas de concentración para su determinación. El principio consiste en medir la diferencia de potencial generado cuando la membrana separa a dos soluciones de igual naturaleza química pero de actividades diferentes [9].

El número de transporte del contraión es determinado a partir de la ecuación [10, 11] que tiene la siguiente forma, para iones 1:1:

$$t_i = \frac{1}{2} \left[E_m \left(\frac{nF}{RT} \right) \ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) + 1 \right] \quad \text{Ec. 4.4}$$

Donde E_m es el potencial generado entre membrana, t_i es el número de transporte del contraión, R es la constante de los gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T es la temperatura (K), F la constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$) y a_1 y a_2 son las actividades de los electrolitos de la solución en contacto con la membrana. Cabe señalar que las actividades fueron calculadas empleando la segunda aproximación de Debye-Huckel [11].

4.5.3.1 Dispositivo y electrodos

El dispositivo para determinar el número de transporte del contraión consistió en dos celdas de acrílico separadas por la membrana de estudio. A cada lado de la membrana se colocó un electrodo de referencia de Ag|AgCl Basi® dentro de una extensión de plástico con puente salino, los cuales son conectados a un multímetro, como se muestra en la Figura 4.8. Cada celda se mantuvo en agitación constante con un agitador de espátula Caframo®.

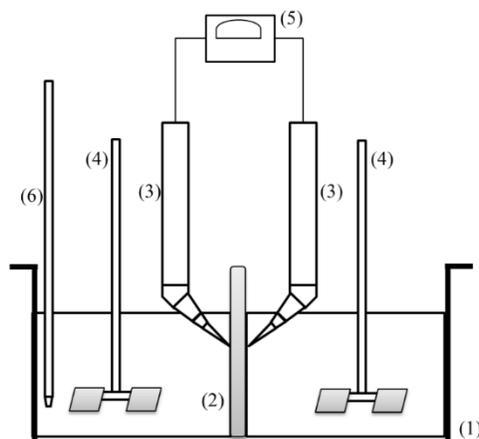


Figura 4.8. Bosquejo del dispositivo empleado en la determinación del número de transporte: (1) celda de acrílico, (2) membrana de estudio, (3) electrodos de referencia, (4) agitadores, (5) multímetro (6) termómetro.

4.5.3.2 Soluciones

Se evaluaron los contraiones Cl^- y NO_3^- , para lo cual se prepararon soluciones de NaCl y KNO_3 con concentraciones de 0.1 y 0.01 M. Las soluciones de cloruro fueron preparadas con NaCl Fermont® con una pureza de 99.3 % en tanto que las soluciones de nitrato fueron preparadas con KNO_3 Fermont® con una pureza de 99.5 %.

4.5.3.3 Procedimiento

A la solución de concentración baja (0.01 M) se le denominó “diluida” mientras que a la solución de mayor concentración (0.1 M) se le denominó “concentrada”. La membrana se colocó entre los dos compartimentos, el lado modificado se puso en contacto con el compartimento de la solución concentrada, quedando así la cara no modificada hacia la solución diluida. Posteriormente se colocaron los electrodos de referencia y se conectaron al multímetro y se midió el potencial durante aproximadamente 20 min hasta obtener una lectura constante a lo largo del tiempo como se muestra en la Figura 4.9. La lectura se realizó

con varias réplicas y en cada una se cambió la solución de cada celda para renovarla por solución nueva de la concentración deseada.

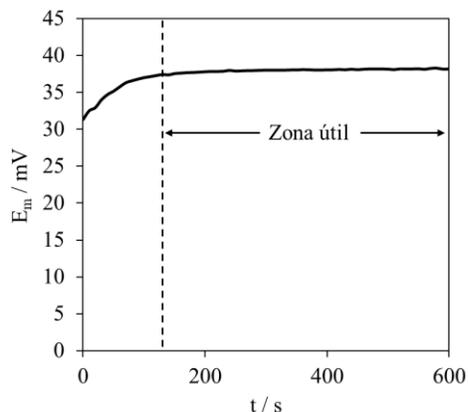


Figura 4.9. Curva de potencial de membrana (E_m) en función del tiempo utilizado para la determinación del número de transporte.

4.5.4 Capacidad de intercambio

La capacidad de intercambio iónico (CII) es un parámetro asociado a la cantidad de cargas fijas que posee una membrana en su estructura polimérica. Esta cantidad se expresa en $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ de membrana seca. Para su determinación se puede emplear el método propuesto por F. Karas [12], el cual consiste en tener a la membrana inicialmente en forma de NO_3^- y posteriormente convertirla a la forma de Cl^- , utilizando una solución concentrada de NaCl . Durante el proceso se intercambian iones nitrato por iones cloruro. Posteriormente, esta solución se analiza por espectrofotometría UV-Vis para determinar la concentración de nitrato.

4.5.4.1 Soluciones y equipo

Se empleó una solución de KNO_3 1 M, la cual fue preparada con KNO_3 Fermont® con una pureza de 99.5 %, posteriormente se usó una solución NaCl 0.1 M preparada con NaCl Fermont® con una pureza de 99.3 %. A partir de la solución de KNO_3 1 M se prepararon los estándares para la curva de calibración, con concentraciones de: 0.001, 0.005, 0.01, 0.05 y 0.1 M. La concentración de NO_3^- en la solución de NaCl fue determinada espectrofotométricamente usando un espectrofotómetro UV-Vis ThermoScientific® modelo Genesys 10S UV-Vis.

4.5.4.2 Procedimiento y parámetros

Las membranas se sumergieron en 100 mL de solución de KNO_3 1 M durante 24 horas para convertirlas a la forma de NO_3^- . Transcurrido ese tiempo se enjuagan con agua desionizada para remover el exceso de solución de KNO_3 y se transfieren a un vaso con agua desionizada que se coloca en un baño ultrasónico durante 1 min. Posteriormente la membrana se transfiere a 500 mL de una solución de NaCl 0.1 M durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo, se toma una alícuota de la solución de NaCl , y se analiza en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 210 nm para determinar la concentración de NO_3^- presente. Para hacerlo, se obtuvo una curva de calibración, realizando la medición de la absorbancia a 210 nm de longitud, en un rango de concentración de 0.005 a 0.1 M de KNO_3 .

La cantidad de iones desplazados (meq NO_3^-) está relacionada con la capacidad de intercambio iónico de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{CII} = \frac{\text{meq NO}_3^-}{w_s} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Donde CII es la capacidad de intercambio iónico, w_s corresponde al peso seco de la membrana en g. Cabe señalar que esta operación se realizó por triplicado, cambiando la solución en cada medición, para minimizar el error y posteriormente se obtuvo el promedio.

4.5.5 Porcentaje de agua en la membrana

El contenido de agua de una membrana contribuye al conocimiento sobre su grado de hidrofiliidad/hidrofobicidad y su grado de hinchamiento cuando es aplicada en algún proceso.

4.5.5.1 Soluciones y equipos

Se empleó agua desionizada para almacenar la membrana para este procedimiento. El horno de secado empleado, para secar las membranas, fue un Hinotek® modelo DHG-9145a a una temperatura de 60 °C por aproximadamente 2 horas.

4.5.5.2 Procedimiento

Para el cálculo del contenido de agua, primero se sumergió la membrana en agua desionizada durante 24 h. Posteriormente se obtuvo el peso húmedo de la membrana (w_o) secándola con una toalla de papel Kimwipe®, para quitarle el exceso de solución, para después pesarla. Enseguida, se colocó en un vidrio de reloj y se secó en el horno a 60°C. La lectura del peso

de la muestra se tomó cada 30 min hasta peso constante (aproximadamente 2 h), para obtener el peso seco de la membrana (w_s). El cálculo final consistió en restar el peso húmedo del peso seco y dividir entre el peso seco de la membrana como se muestra en la siguiente ecuación [4]:

$$\%H_2O = \frac{w_0 - w_s}{w_0} \times 100 \quad \text{Ec. 4.6}$$

4.5.6 Determinación del ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto permite conocer propiedades superficiales de un material de interés, a través del ángulo que forma una gota de líquido sobre su superficie. Entre las propiedades asociadas al ángulo de contacto se encuentran la rugosidad y la humectabilidad [13], además del grado de hidrofobicidad/hidrofilicidad.

El ángulo de contacto determinado está representado por la tangente de la interfase líquido-fluido y la tangente de la interfase sólido-líquido en la línea de contacto entre las tres fases (sólido, líquido, fluido), como se representa en la Figura 4.8 [14]. El establecimiento del equilibrio mecánico del contacto de las líneas de las tres fases determina el valor el ángulo de contacto de acuerdo con la relación de Young.

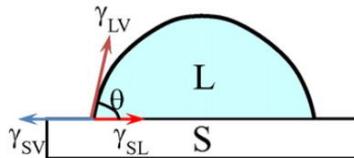


Figura 4.10. Representación gráfica del ángulo de contacto formado por la tangente de la interfase líquido-fluido (γ_{LV}) y la tangente de la interfase sólido-líquido (γ_{SL}) [editado de la referencia 14].

4.5.6.1 Soluciones y equipo

Se emplearon gotas de perfluorooctano Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO) (en la Figura 4.10 se representa como el líquido L) con una pureza de 98% para depositarlas sobre la superficie de las membranas. El ángulo de contacto fue determinado con un equipo Ramé Hart®, el cual constó del dosificador de gota y cámara de alta definición para la captura de la fotografía.

4.5.6.2 Procedimiento

Se empleó una combinación del método de gota sésil y el de burbuja cautiva, el primero consiste en colocar una gota de un líquido sobre la superficie a analizar [15], y el segundo en

sumergir la muestra en agua y suministrar una burbuja de aire (o algún otro gas) para que flote y se coloque sobre la muestra y así medir el ángulo.

Las membranas modificadas fueron almacenadas en solución NaCl 0.5 M 24 h previas a la medición. Transcurrido este tiempo la membrana a analizar se secó con un papel Kimwipe®, para remover el exceso de solución, y adhirió a una base de pasta de carbono (misma pasta empleada en el electrodo de trabajo) cuidando que no quedaran burbujas de aire entre la pasta y la membrana. Después, el conjunto del recipiente con pasta de grafito y la membrana (cuya superficie es el sólido) se sumergió en una caja de Petri llena de agua destilada (representa el fluido). Con ayuda del dosificador automático se inyectó a la membrana una gota de perfluorooctano, y posteriormente se procedió a realizar la lectura del ángulo de contacto formado entre la gota de perfluorooctano y la membrana.

4.5.7 Determinación de la energía estática de arrastre

La rugosidad del material influye en el ángulo de contacto, ya que podría ocasionar un error en la lectura [14, 15]. En casos de superficies rugosas suele calcularse la energía estática de arrastre mediante la histéresis de la diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso de la gota depositada sobre la superficie de la muestra, y posteriormente se calcula la diferencia de cosenos de los ángulos medidos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta \cos \theta = \cos \theta^R - \cos \theta^A \quad \text{Ec. 4.7}$$

Donde $\Delta \cos(\theta)$ representa la diferencia de cosenos del ángulo de avance y de retroceso, $\cos\theta^R$ representa el coseno del ángulo de retroceso y $\cos\theta^A$ representa al coseno del ángulo de avance. Enseguida se calcula la energía estática de arrastre empleando la siguiente fórmula [16]:

$$F_{\text{arr}} = 2R\gamma_{\text{wg}}\Delta\cos(\theta) \quad \text{Ec. 4.8}$$

Donde F_{arr} es la energía estática de arrastre, γ_{wg} es la energía interfacial de las especies empleadas y tiene un valor de $54.35 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$, R es el radio del contacto y $\Delta \cos(\theta)$ representa la diferencia de los cosenos de los ángulos calculados.

4.5.7.1 Procedimiento

Para determinar la rugosidad de la muestra, se empleó el mismo procedimiento que en la determinación del ángulo de contacto. Una vez que la muestra estuvo sumergida en agua y se suministró la gota de perfluorooctano, ésta fue aumentada en volumen hasta $20 \mu\text{L}$ y se

midió el ángulo de avance; posteriormente, se succionó hasta reducir su volumen a la mitad y se midió el ángulo de retroceso.

4.5.8 Determinación del flujo del vapor de agua

La permeabilidad de flujo de agua a través de una membrana permite conocer indirectamente el tamaño de poro y de cierta manera el grado de hidrofobicidad/hidrofilicidad de la membrana.

4.5.8.1 Soluciones y equipo

Para realizar esta determinación se empleó agua destilada, un dispositivo de pvc y un horno de secado Hinotek® modelo DHG 9145a.

4.5.8.2 Procedimiento

La membrana modificada se mantuvo en agua desionizada durante 24 h antes de la determinación. Transcurrido ese tiempo, se retiró del agua y se secó cuidadosamente antes de colocarla entre dos discos de acrílico, con un orificio en el centro de 8 mm de diámetro. Este conjunto se colocó sobre un recipiente (Figura 4.11) previamente llenado con 5 ml de agua destilada, de tal forma que el lado modificado de la membrana quedara hacia abajo. Posteriormente se tapó con el disco de refuerzo y la tapa.

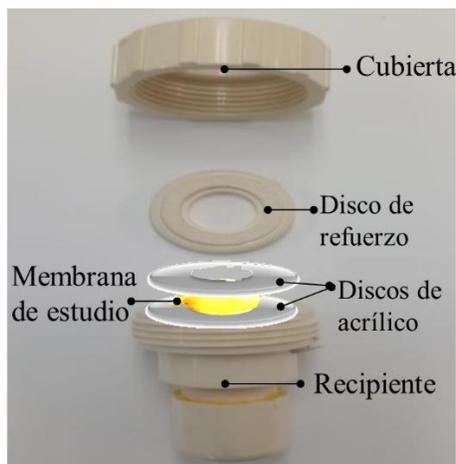


Figura 4.11. Dispositivo empleado en la determinación del flujo de permeabilidad de agua.

Este dispositivo se colocó en un vaso de precipitado para que sirviera de soporte y puesto en el horno a una temperatura constante de 40°C durante 6 h. Se registró el peso del conjunto membrana/dispositivo se registró cada 20 min durante la primera hora y cada 30 min durante las 5 h subsecuentes. Una vez obtenidos los pesos, éstos fueron restados del peso inicial del

conjunto dispositivo/agua/membrana para graficarlos en función del tiempo. Cabe señalar que los datos de la primera hora fueron despreciados, ya que de acuerdo con estudios preliminares se sabe que estos datos corresponden a la pérdida de peso de la membrana por evaporación del agua, como ha sido posible observar al determinar el contenido de agua de las membranas, cuyo peso cambia considerablemente durante la primera hora de tratamiento y posteriormente mantiene su peso relativamente constante. A partir del resto de datos se obtuvo la pendiente correspondiente, la cual corresponde a la velocidad de pérdida de agua por unidad de tiempo. La pendiente se dividió entre el área (0.5027 cm^2) para conocer el flujo de agua permeado a través del área expuesta de la membrana, J_w , de acuerdo con la siguiente ecuación [17]:

$$J_w = \frac{Q}{A\Delta t} \quad \text{Ec. 4.9}$$

Donde J_w es la permeabilidad del agua en $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$, $\frac{Q}{\Delta t}$ está en $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y A corresponde al área expuesta en cm^2 de membrana al flujo de vapor agua.

Referencias bibliográficas

- [1] Comparison table for detailed specification of Cation/Anion exchange membrane; Available at: http://www.astom-corp.jp/en/product/images/astom_hyo.pdf. (Accessed: 29th November 2016).
- [2] A. Montes, Y. Olivares, L. Torres; An easy method to modify the Exchange membranas of electro dialysis with electrosynthesized polyaniline; *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 2.
- [3] F. Marken, A. Neudeck, A. Bond, *Electroanalytical Methods*, Chapter 2, Springer, Berlín (2002).
- [4] A. Bond, L. Faulkner, *Electroanalytical Methods*, Chapter 6, John Wiley and Sons Inc., New York (2001).
- [5] F. Bedioui; Voltampérométrie: Théorie et mise en œuvre expérimentale; *Tech. l'ingénieur* 3 (1999) 2126.
- [6] P. Dlugolecki, P. Ogonowski, S. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling; On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport; *J. Membr. Sci.* 349 (2010) 369.
- [7] H. Strathmann; *Ion-exchange membrane separation processes*; Elsevier; Germany (2004).
- [8] G. Ávila; Comparación de las propiedades de transporte de membranas de intercambio aniónico modificadas electroquímicamente con Polianilina a 20 y 40 °C e Implementación de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para determinar la resistencia eléctrica de membranas de intercambio iónico; Tesis de doctorado; UASLP (2020).
- [9] R. Lteif, L. Dammark, C. Larchet, B. Aualir; Détermination du nombre de transport d'un contre-ion dans une membrane échangeuse d'ions en utilisant la méthode de la pile de concentration; *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 627.
- [10] N. Lakshminarayanaiah; Transport phenomena in artificial membranes; *Chem. Rev.* 65 (1965) 491.
- [11] S. Hosseini, F. Jeddi, M. Nemati, S. Madaeni, A. Moghadassi; Electro dialysis heterogeneous anion exchange membrane modified by PANI/MWCNT composite nanoparticles: Preparation, characterization and ionic transport property in desalination; *Desalination* 341 (2014) 107.

- [12] F. Karas, J. Hnát, M. Paidar, J. Schauer, K. Bouzek; Determination of the ion-exchange capacity of anion-selective membranes; *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5054.
- [13] G. Lamour, A. Hamraoui, A. Buvailo, Y. Xing, S. Keuleyan, V. Prakash, E. Borguet; Contact Angle Measurements Using a Simplified Experimental Setup; *J. Chem. Educ.* 87 (2010) 1403.
- [14] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B. Newby; Techniques for determining contact angle and wettability of powders; *Powder Technol.* 287 (2016) 201.
- [15] A. Marmur; Soft contact: measurement and interpretation of contact angles; *Soft Matter* 2 (2006) 12.
- [16] C. Semprebon, G. McHale, H. Kusumaatmaja; Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces; *Soft Matter* 13 (2017) 101.
- [17] M. Amirilargani, M. Sadrzadeh, T. Mohammadi; Synthesis and characterization of polyethersulfone membranas; *J. Polym. Res.* 17 (2010) 363.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 Introducción

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados del estudio de la membrana AFX comercial sin ser modificada. En la segunda parte, se expone el estudio de las propiedades de las membranas modificadas con polianilina a las que se aplicó un pulso de potencial de -200 mV (efecto memoria). Por último, se presentan los resultados de la caracterización de membranas modificadas con depósitos composito PAni/PESNa.

5.2 Estudio del carácter electroactivo de la membrana AFX

La modificación electroquímica de las membranas de intercambio iónico con polianilina o compositos se hizo en medio ácido, por lo que para descartar que el ácido empleado influyera en las propiedades a evaluar de las membranas modificadas, el primer paso consistió en evaluar si existe efecto del medio ácido en la actividad electroquímica de la membrana.

En la Figura 5.1 se muestran los voltamperogramas de las membranas AFX, sobre electrodo de pasta de carbón, en diferentes ácidos; así como el voltamperograma del electrodo de pasta, sin membrana, en cada medio. Según esta figura se puede observar que las respuestas voltamperométricas, obtenidas en todos los medios, presentan un pico de corriente anódico (I_a) y un pico de corriente catódico (I_c), cuyas intensidades dependen del medio utilizado. En la Tabla 5.1 se muestran los datos más importantes de estos voltamperogramas. La diferencia

de potencial entre los picos es considerablemente amplia, de más de 400 mV para todos los medios ácidos; además, el cociente de corrientes de pico anódico y catódico es superior a 1. Esto indica, por un lado, que el proceso faradaico que se presenta en la membrana es irreversible, y por el otro, e incompleto; es decir, lo que se forma en una dirección no se convierte completamente cuando se invierte el sentido del barrido.

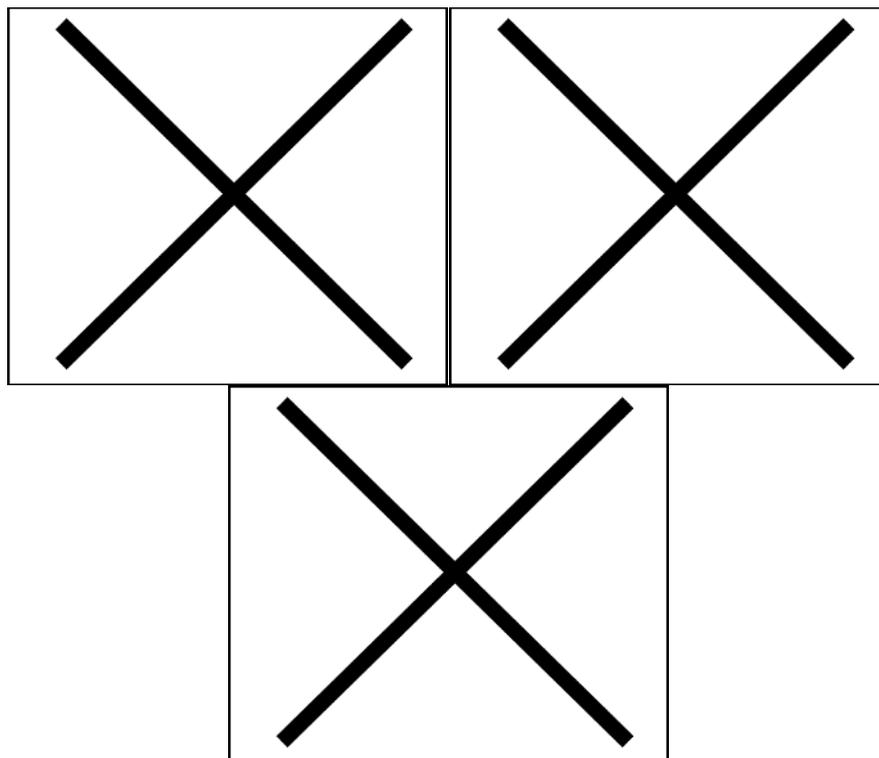


Figura 5.1. Voltamperogramas de la membrana AFX (-) y del electrodo (-) en diferentes medios ácidos obtenidos a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y un electrodo de pasta: a) ácido sulfúrico, b) ácido nítrico y c) ácido clorhídrico 1 M. El electrodo tuvo un área aproximada de 1.33 cm^2 .

Tabla 5.1 Datos de ΔE , I_a e I_c de las membranas analizadas en los diferentes medios ácidos.

×	×	×	×	×
---	---	---	---	---

De acuerdo con esta información, los picos en los voltamperogramas están asociados a los procesos faradaicos de la reacción electroquímica que ocurre en la membrana. Dado que las respuestas voltamperométricas son muy similares, la naturaleza y la cinética de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la membrana, son similares en todos los medios ácidos evaluados. Esto indica que la electroactividad de la membrana se restringe a un intervalo de potencial de 0 a 800 mV y es independiente del tipo de ácido empleado.

Con el propósito de saber si los procesos correspondientes a los picos anódico y catódico están asociados a la misma especie electroactiva, se obtuvieron los voltamperogramas en H_2SO_4 1 M, variando los límites de barrido de potencial. Primero se fue acortando el límite de potencial de barrido anódico, como se observa en la Figura 5.2a y luego se acortó el límite de barrido catódico, como se muestra en la Figura 5.2b.

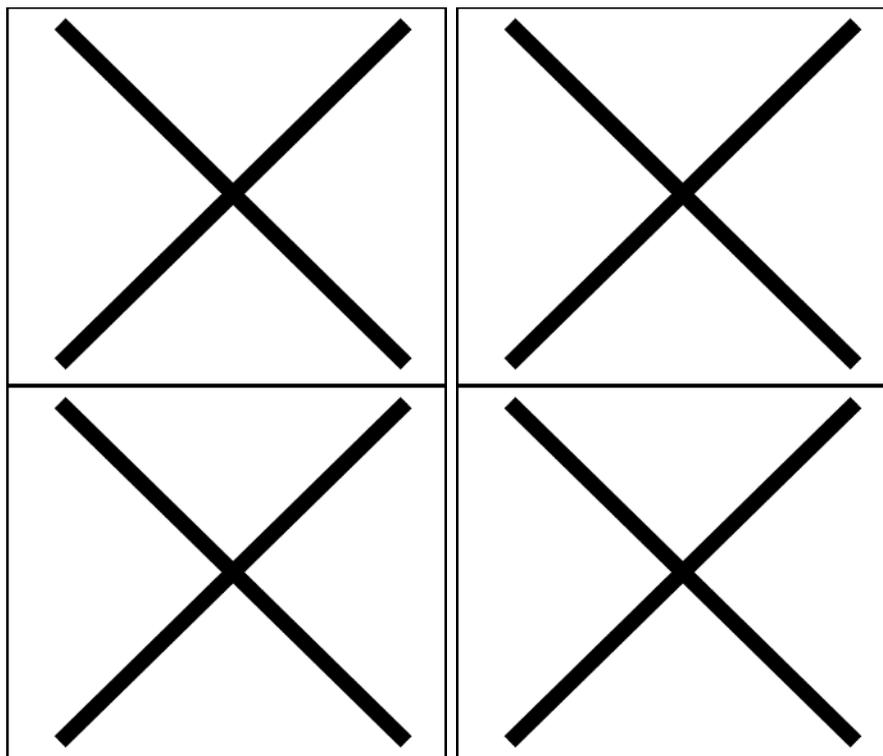


Figura 5.2 Voltamperograma de membrana AFX en ácido sulfúrico 1 M: a) acortando el límite de potencial de barrido anódico y c) acortando el límite de potencial de barrido catódico a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, con sus respectivas gráficas de corriente de pico b) catódica y d) anódica en función del límite de inversión de potencial de barrido.

A partir de estos datos, se prepararon las gráficas de la intensidad de corriente de los procesos inversos (pico catódico y anódico para cada caso) como se muestra en las Figura 5.2b y Figura 5.2d. Según esto puede distinguirse que al delimitar el límite positivo de potencial (Figura 5.2a) la intensidad del pico catódico (I_c) disminuye notablemente como se observa en el recuadro. Un resultado similar se obtiene al acortar el límite negativo del intervalo de potencial explorado, lo que provoca una disminución de la intensidad de corriente del pico anódico. Esto indica que efectivamente el pico anódico y el pico catódico, de los procesos inversos, están asociados a procesos electroquímicos que involucran a la misma especie.

Adicionalmente, con el objetivo de determinar si la presencia de la especie electroactiva está exclusivamente en la superficie de la membrana, se desbastó, por única ocasión, la cara de la

membrana en contacto con el electrodo. Para ello, se utilizó una lija de agua grano 600 Surtek®. A continuación, se obtuvo el voltamperograma correspondiente, el cual se muestra en la Figura 5.3. Como se observa, los picos de corriente mencionados se encuentran magnificados en la respuesta voltamperométrica después del proceso de desbastado. Este resultado implica que la especie electroactiva, vinilpiridina, no sólo se localiza en la superficie, sino que se distribuye a lo largo de todo el volumen de la membrana como un residuo de la síntesis. Cabe destacar que el resto de los experimentos se realizaron utilizando la membrana en su estado original, sin someterla a ningún proceso adicional de lijado.

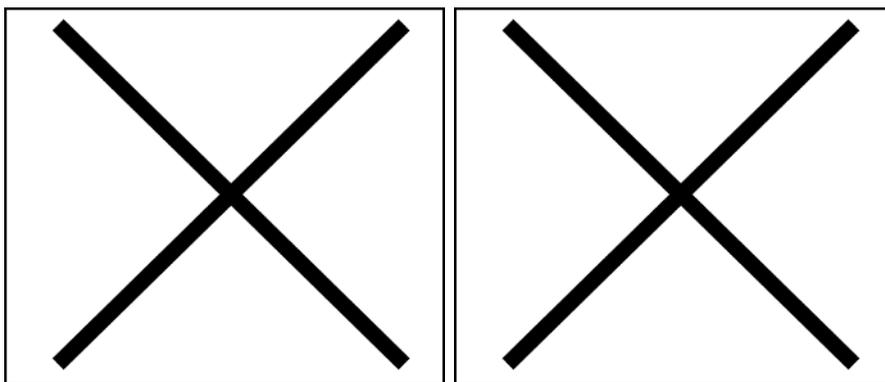


Figura 5.3 Respuestas voltamperométricas de la membrana AFX en ácido sulfúrico 1 M sin desbaste (a) y después del desbaste mecánico (b) a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

De igual modo se obtuvieron las respuestas voltamperométricas de la membrana AFX, sin modificar, variando la velocidad de barrido, Figura 5.4 y Figura 5.5.

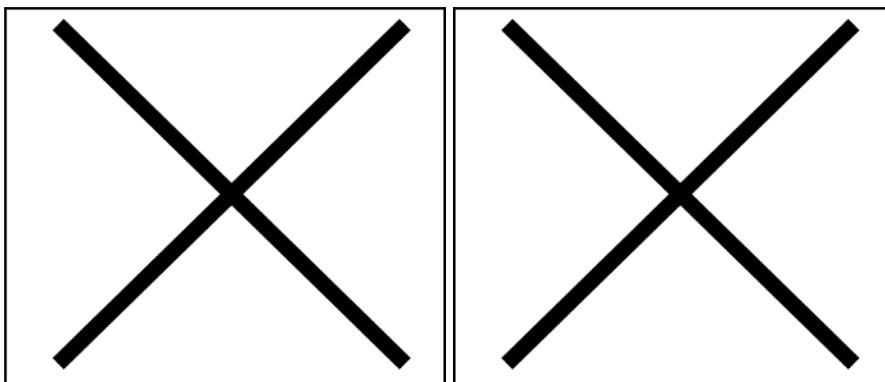


Figura 5.4 a) Voltamperograma de membrana AFX en ácido sulfúrico 1M variando la velocidad de barrido desde 20 hasta $150 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y su respectiva b) gráfica de I_p en función de la velocidad de barrido para (●) pico anódico y (○) pico catódico.

Según estas curvas, la separación de picos se incrementa con el aumento de la velocidad de barrido (Figura 5.5a). Esto implica que la naturaleza irreversible del proceso faradaico se acentúa con la velocidad de barrido. Además, al examinar la relación de las corrientes de pico (I_{pa}/I_{pc}), se observa que su valor es ligeramente superior a la unidad (Figura 5.5b). Esta

relación sugiere que las corrientes de oxidación y reducción son comparables en magnitud, lo cual es característico de un proceso quasirreversible

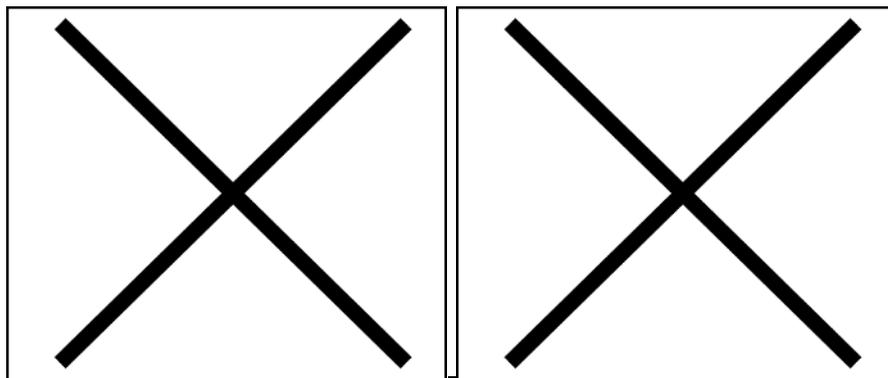


Figura 5.5 Gráficas de a) ΔE y b) $|I_{pa}/I_{pc}|$ en función de la velocidad de barrido.

De acuerdo con la literatura, la electroactividad de las membranas está asociada a un compuesto empleado en su síntesis: la vinilpiridina [1]. El voltamperograma de este compuesto se muestra en la Figura 5.6 y se pueden apreciar con claridad un pico de corriente anódico y otro catódico, los cuales poseen un ΔE_p superior a 100 mV. La diferencia en el ΔE_p respecto al obtenido en este estudio tiene tres posibles causas: el medio en que fue obtenido el voltamperograma, la velocidad de barrido empleada. Independientemente de la razón a la que pueda atribuirse dicha diferencia en la separación de los picos, la actividad electroquímica observada puede ser atribuida a vinilpiridina contenida en la membrana AFX.

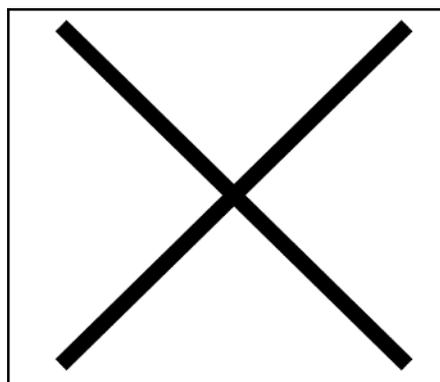


Figura 5.6 Respuesta voltamperométrica de la vinilpiridina en tetrafluoroborato de tetraetilamonio a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ adaptada de [1].

Al igual que en estudios anteriores [2], se aplicaron 80 ciclos voltamperométricos a la membrana, por única ocasión, en solución ácida para disminuir la intensidad de los picos de corriente previamente a su modificación. Así, en la Figura 5.7 se muestran las respuestas voltamperométricas antes y después de este procedimiento. Como es claro, después del

ciclado la intensidad de la respuesta voltamperométrica disminuye considerablemente, por lo que parece que la concentración de la especie electroactiva en la superficie de la membrana también disminuiría.

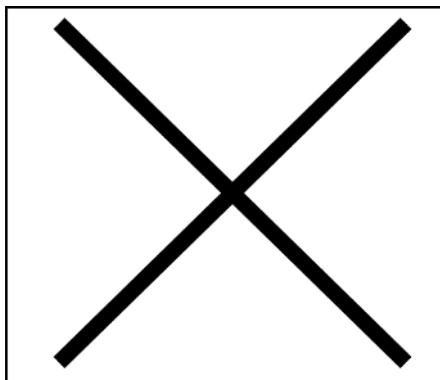


Figura 5.7 Respuesta voltamperométrica de la membrana AFX en ácido sulfúrico 1 M por primera vez y después de ciclarla durante 80 ciclos a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Adicionalmente, se analizó el efecto de la imposición del pulso de potencial de -200 mV en la membrana (Figura 5.8) a tiempos de 0, 20, 40, 60 y 80 min. Como se observa, la electroactividad de la membrana disminuye gradualmente conforme se incrementa el tiempo de pulso dado que se observa una disminución en los picos anódico y catódico de las respuesta voltamperométrica.

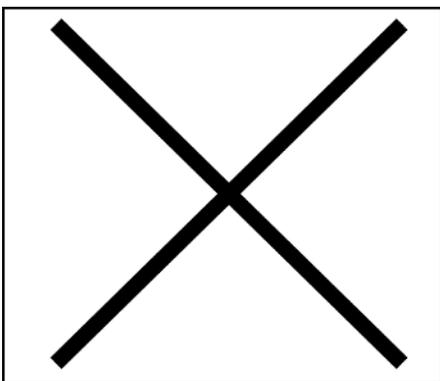


Figura 5.8 Voltamperogramas de la membrana AFX comercial antes y después de la imposición de potencial de -200 mV a tiempos de 0, 20, 40, 60 y 80 min.

5.3 Efecto del pretratamiento sobre propiedades de la membrana AFX

Para conocer el efecto del ciclado voltamperométrico de la membrana AFX y de la imposición de potencial, sólo se determinaron algunas propiedades.

5.3.1 Efecto del ciclado voltamperométrico de la membrana AFX

En la Figura 5.9 se presentan los números de transporte obtenidos de los iones nitrato y cloruro utilizando muestras de membrana AFX antes y después de ser sometida a un barrido de potencial entre -100 mV a 900 mV durante 80 ciclos.

En primer lugar, se nota que los números de transporte del ion cloruro son inferiores a los del nitrato, sin importar el pretratamiento a la membrana. En segundo lugar, se observa que sólo en el caso del ion cloruro el número de transporte varía con el ciclado de la membrana, mientras que para el ion nitrato, con base en la desviación estándar, los números de transporte permanecen más o menos invariantes.

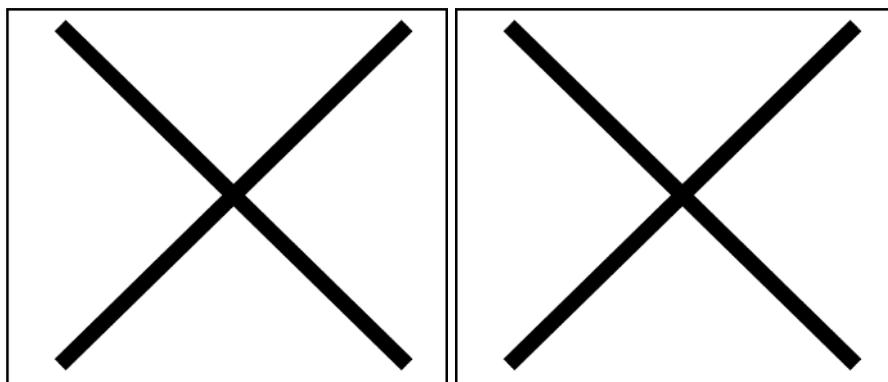


Figura 5.9. Resultados obtenidos del número de transporte de a) cloruro y b) nitrato, para la membrana AFX sin (●) y con (○) pretratamiento voltamperométrico.

Para entender si los resultados están asociados a la pérdida de selectividad de la membrana se determinaron la capacidad de intercambio iónico (CII) y el contenido de agua (% H₂O) de las membranas con y sin pretratamiento. En la Figura 5.10 se presentan los valores de la capacidad de intercambio y % H₂O obtenidos.

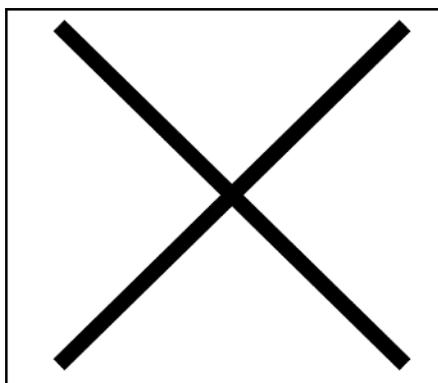


Figura 5.10. Resultados gráficos de la capacidad de intercambio de la membrana sin (●) y con (○) pretratamiento voltamperométrico.

Según estos datos, la capacidad de intercambio se mantiene prácticamente invariante antes y después del ciclado, lo cual indica que la cantidad de cargas fijas en la membrana no es afectada. No obstante, los valores de la cantidad de agua presente, Figura 5.11, muestran un incremento en el carácter hidrofóbico con el ciclado ya que disminuye el contenido de agua (% H₂O). Este resultado parece mostrar que el ciclado elimina un componente hidrofílico de la membrana por lo que el ion cloruro, más hidratado que el nitrato, es mayormente rechazado por la superficie que ahora es más hidrofóbica. Esta oposición al paso del cloruro se manifiesta también por un valor más alto de resistencia eléctrica de la membrana ciclada, Figura 5.12, ya que pasa de 1.03 Ω·cm sin pretratamiento a 2.32 Ω·cm cuando se realiza el pretratamiento voltamperométrico.

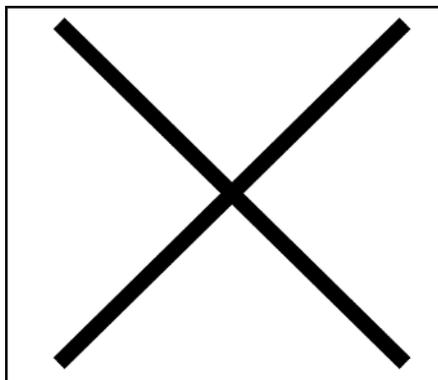


Figura 5.11. Resultados de porcentaje de humedad (% H₂O) de la membrana sin (●) y con (○) pretratamiento voltamperométrico.

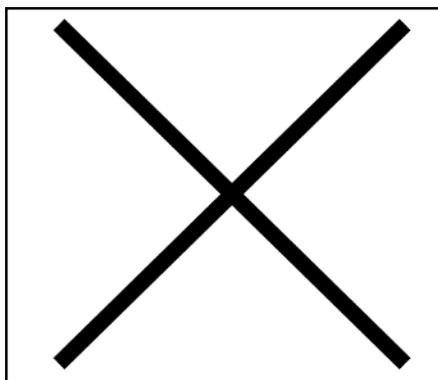


Figura 5.12. Resultados de resistencia (R) de la membrana antes (●) y después (○) de ser ciclada.

5.3.2 Efecto de la imposición del pulso de potencial a la membrana AFX

La presencia de la vinilpiridina, componente electroactivo, en la membrana conlleva a preguntarse sobre qué efecto tendrá la imposición de un pulso de potencial, cuyo propósito es inducir el efecto memoria en la PANi depositada, sobre las propiedades de la membrana

misma, por lo que se le aplicó un pulso de potencial de -200 mV por diferentes tiempos a la membrana AFX sin depósito, y se determinaron diferentes parámetros.

En la Figura 5.13 se muestra la capacidad de intercambio de la membrana AFX en función del tiempo de pulso de potencial. Se observa que la imposición de pulso de potencial no altera la capacidad de intercambio de la membrana ya que la concentración de cargas fijas en la membrana AFX antes y después de la imposición del pulso de potencial es prácticamente constante, para todos los tiempos de pulso.

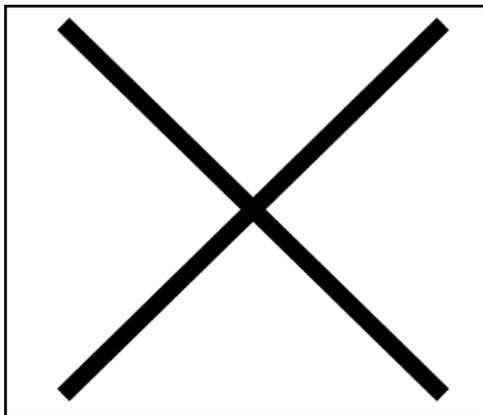


Figura 5.13. Capacidad de intercambio iónico de membrana AFX sin modificar y sin imposición de potencial (○) y con imposición de potencial (●) en función del tiempo de pulso.

Por otro lado, en la Figura 5.14 se muestran los resultados obtenidos para el contenido de agua de la membrana AFX sin modificar en función del tiempo de pulso de potencial. Puede observarse que el contenido de agua de la membrana permanece prácticamente constante después de haber sido tratada con el pulso de potencial, respecto a la membrana AFX sin tratamiento, por lo que puede deducirse que el tratamiento con el pulso de potencial no tiene un efecto significativo sobre el carácter hidrofílico en la membrana.

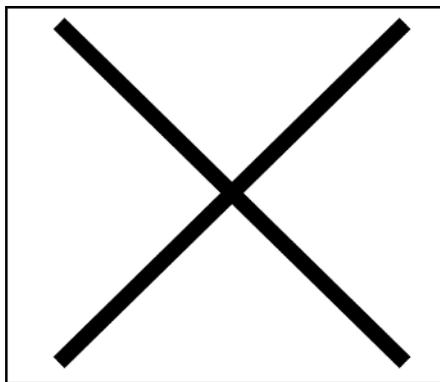


Figura 5.14. Porcentaje de humedad de la membrana AFX sin modificar y sin imposición de potencial (○) y con imposición de potencial (●) en función del tiempo de pulso.

Finalmente, en la Figura 5.15 se presentan los resultados de la determinación de la resistencia eléctrica de la membrana AFX en función del tiempo de pulso de potencial. Se observa que la resistencia iónica de la membrana antes y después de la aplicación de pulso de potencial es relativamente constante.

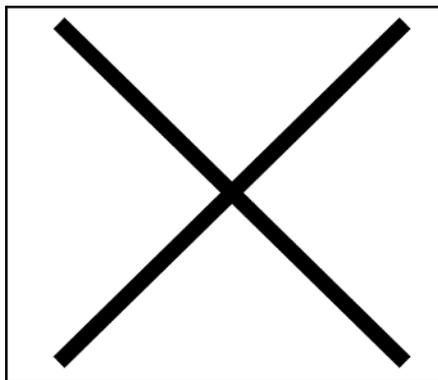


Figura 5.15. Resistencia eléctrica de la membrana AFX sin modificar y sin imposición de potencial (○) y con imposición de potencial (●) en función del tiempo de pulso.

La resistencia iónica de la membrana AFX, antes y después de la imposición del pulso de potencial, no es afectada debido a que el transporte iónico a través de ella es gracias a los grupos fijos de la membrana AFX, y esos grupos no son alterados por la imposición del pulso, como quedó demostrado en el análisis de la capacidad de intercambio iónico.

En la Figura 5.16 se presentan los resultados del ángulo de contacto y energía estática de arrastre de la membrana sin modificar en función del tiempo de imposición de pulso de potencial. Se puede distinguir que no hay una diferencia significativa en ninguna de las dos propiedades evaluadas.

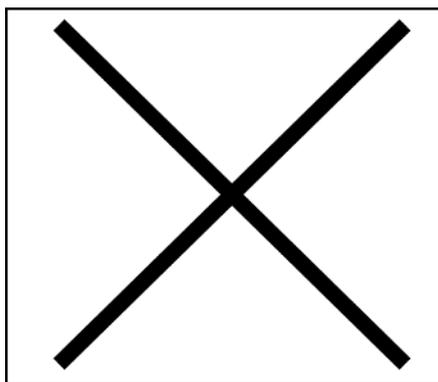


Figura 5.16. Ángulo de contacto (●) y energía estática de arrastre (○) de la membrana AFX en función del tiempo de pulso de potencial de -200 mV.

Sin embargo, al evaluar el número de transporte del contraión a través de membranas sin modificar, con diferentes tiempos de aplicación del pulso de potencial, se encontró que el

número de transporte del ion nitrato aumenta ligeramente conforme se incrementa el tiempo de pulso, como se muestra en la Figura 5.17.

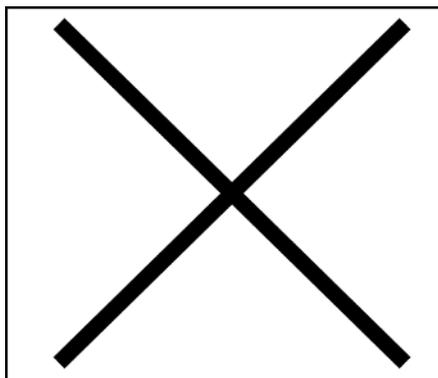


Figura 5.17. Número de transporte de nitrato para la membrana AFX sin modificar en función del tiempo de exposición al pulso de potencial de -200 mV.

Se aprecia que el número de transporte del ion nitrato se incrementa de 0.83 a 0.87, cuando el potencial aumenta de 0 a 40 min, lo cual puede indicar que el pulso de potencial provoca un ligero cambio en la membrana. Este cambio podría incluir modificaciones en la estructura de la membrana, como la reducción del diámetro de los poros que incrementan la exclusión de Donnan y por lo tanto limitan el paso del coion, lo que repercute en un mayor flujo de los iones nitrato. Posteriormente se mantiene constante alrededor de 0.87, lo que indica que esos cambios alcanzan un límite que se refleja en un número de transporte constante.

El análisis estadístico ANOVA de los datos, mostrado en la Tabla 5.2, confirma que sí hay una diferencia significativa entre los datos obtenidos para el número de transporte del ion nitrato en función del tiempo de exposición al pulso de potencial negativo.

Tabla 5.2. ANOVA del número de transporte de nitrato de la membrana AFX

X	X	X	X	X
X	X	X	X	X
X	X	X	X	X

Por otro lado, al evaluar el número de transporte de cloruro se encontró un efecto opuesto, ya que éste disminuye conforme se incrementa el tiempo de exposición al pulso de potencial, como se observa en la Figura 5.18.

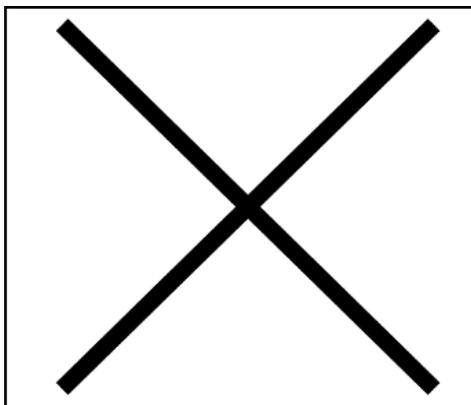


Figura 5.18. Número de transporte de cloruro para la membrana AFX sin modificar en función del tiempo de exposición al pulso de potencial de -200 mV.

Una vez más, el análisis estadístico ANOVA de los datos obtenidos para el número de transporte del cloruro (Tabla 5.3), confirma la variación de esta propiedad en función del tiempo de pulso de potencial.

Se cree que la imposición de pulso de potencial pudo haber afectado a los restos de la especie vinilpiridina empleada en la fabricación de la membrana después de la imposición del pulso de potencial. Esto está respaldado porque no se altera ni la CII, ni la resistencia iónica, así como el % H₂O. Si este es el caso; entonces, la diferencia en los números de transporte se deberá a que la imposición del pulso sobre las membranas transforma las trazas de vinilpiridina. Esto podría deberse a que la vinilpiridina se transforma a grupos amino [4].

Tabla 5.3. ANOVA del número de transporte de cloruro de la membrana AFX

X	X	X	X	X
X	X	X	X	X
X	X	X	X	X

Si el carácter hidrofílico de la membrana AFX no es alterado por el tiempo del pulso de potencial, y tampoco hay una producción adicional de cargas fijas en la membrana, ¿qué puede provocar ese efecto en el número de transporte de la membrana?

De acuerdo con lo publicado, se ha encontrado que cuando la vinilpiridina no tiene sustituyentes, presenta una forma compacta [5]. Esto lleva a pensar que, antes del pulso de potencial, hay agrupamientos con los restos de vinilpiridina que permiten el paso de cierta cantidad de iones. Luego de la imposición de potencial, esos restos forman agrupamientos menos compactos que no dificultan tanto el paso de los iones, como es el caso del nitrato.

En el caso del número de transporte del cloruro, éste disminuye por el mismo efecto, dado que de acuerdo con lo reportado, al formarse estos agrupamientos menos compactos, la vinilpiridina toma un comportamiento de polielectrolito [5].

Se puede concluir que la imposición del pulso de potencial no altera la concentración de cargas fijas de la membrana AFX. Sin embargo, debe estudiarse si las propiedades de transporte que se obtengan corresponden al depósito de polímero conductor o son efecto del pulso de potencial sobre la membrana.

5.4 Membranas modificadas con PANi

5.4.1 Caracterización electroquímica de membranas modificadas con PANi

Una vez modificadas las membranas con los depósitos de PANi (apartado 4.3.6), se obtuvo la respuesta voltamperométrica de las membranas en una solución ácida libre de anilina. En la Figura 5.19 se muestra la respuesta típica de este tipo de membrana modificada. En esta curva se pueden distinguir dos conjuntos de corrientes de pico distintivos, los cuales exhiben características específicas en la respuesta electroquímica de la polianilina. Estos pares de picos reflejan la interconversión entre diversas especies químicas presentes en la polianilina, y se observan en rangos de potencial específicos.

Según diferentes trabajos de investigación, el par de picos I_a/I_c , situado entre 100-300 mV, representa la transición entre las formas leucoemeraldina y emeraldina; es decir, la forma reducida de la polianilina y la forma mayormente conductora, respectivamente. Por otro lado, el par de picos II_a/II_c , localizado entre 799-900 mV, corresponde a la transición entre las formas emeraldina y pernigranilina, esta última es la especie sobreoxidada de la polianilina.

La presencia de estos picos de corriente confirma la existencia del depósito de polímero conductor electrónico en la membrana [1].

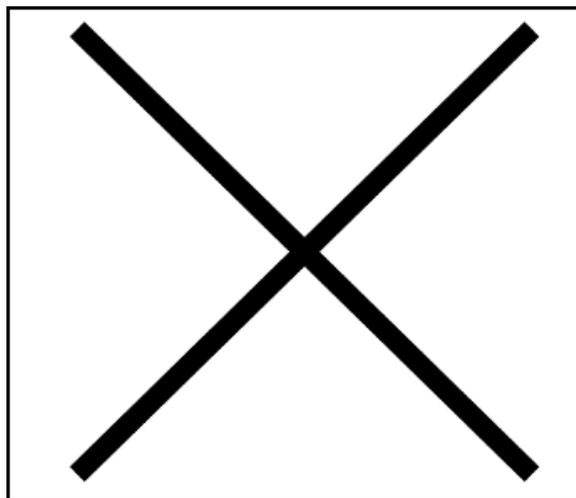


Figura 5.19. Voltamperogramas de membrana modificada con PANi en una solución ácida de H_2SO_4 1 M a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando un electrodo de pasta de grafito.

Según experimentos de Torresi et al., con microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo QCM [6, 7], fue evidente que los picos de corriente están relacionados, no solo con la transición entre especies químicas redox de polianilina, sino con el proceso de dopaje y desdopaje, que tiene lugar en las transiciones mencionadas según la zona de potencial. Así, a potenciales menores de 700 mV, tiene lugar un proceso de dopaje/desdopaje con emeraldina en el que se incorporan o sustraen aniones del esqueleto polimérico de la polianilina. Mientras que, a potenciales superiores a 700 mV continúa la incorporación de aniones, en el proceso inverso el polímero pierde su carga positiva, gracias a la reinsertión de los electrones (reducción del polímero). Esto provoca que los aniones dopantes que habían entrado, durante la sobreoxidación de la emeraldina, abandonen el polímero; sin embargo, algunos de esos aniones quedan atrapados entre los intersticios del polímero y son neutralizados con protones para mantener el equilibrio de la electroneutralidad.

Hay una falta parcial de los aniones dopantes que habían entrado durante la sobreoxidación de la emeraldina, y esos aniones son sustituidos por electrones para compensar la carga de iones que queda en el depósito, y de esa manera se mantiene el equilibrio de electroneutralidad [7].

En la Figura 5.20 se presentan gráficos que brindan información sobre el proceso de dopaje/desdopaje del polímero entre -100 y 500 mV en los que solo se muestran los picos I_a

e I_c . Los voltamperogramas, obtenidos a diferentes velocidades de barrido en esta zona potencial (Figura 5.20 a), muestran que la densidad de corriente aumenta con el incremento de la velocidad de barrido. En particular, la relación I_a/I_c tiene un aumento proporcional y lineal con la velocidad de barrido, lo que es característico de una capa electroactiva delgada presente en la superficie del electrodo. Según diferentes trabajos de investigación sobre depósitos electroactivos, [8, 9], la corriente circulante por el electrodo registrada por el voltamperograma, I_t , está dada por la siguiente relación:

$$I_t = I_f + I_c \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde I_f e I_c son las corrientes faradaica y capacitiva, respectivamente. El primer término está relacionado con el proceso electroquímico en el que se transfiere una cantidad de electrones para transformar la naturaleza química de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo, y el segundo término viene dado por la siguiente expresión:

$$I_c = C\nu \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde ν es la velocidad de barrido potencial y C es la pseudocapacitancia (asociada al comportamiento de un capacitor de la doble capa electroquímica del electrodo/solución). De esta forma, la corriente del pico, I_{pico} :

$$I_{\text{pico}} = I_{f,p} + C\nu \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde $I_{f,p}$ es el componente faradaico del pico actual. Por lo tanto, esta ecuación expresa la relación lineal entre la corriente máxima y la velocidad de barrido.

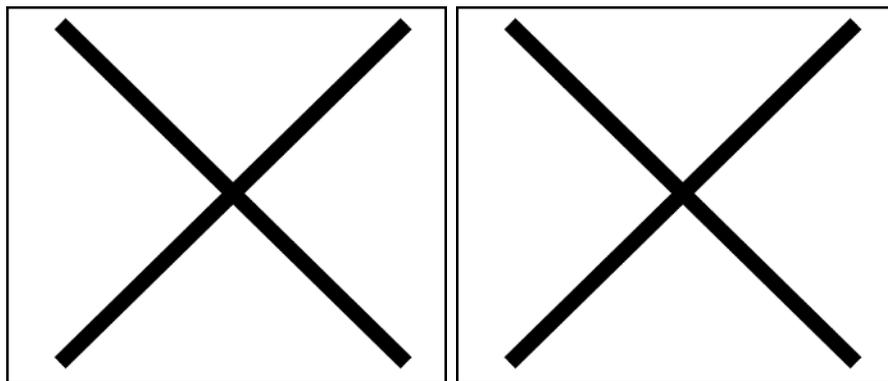
Teniendo en cuenta lo mencionado, si el componente I_f es más o menos constante (todo depende de si el proceso electroquímico relacionado se mantiene rápido en el rango de velocidad de barrido y la cantidad de especies electroactivas no varía), el aumento de la velocidad de barrido afectará el término capacitivo, por lo tanto, la corriente total aumentará. Sin embargo, diferentes autores [10, 11] consideran que esta afirmación es cierta sólo para depósitos delgados, debido a que el término pseudocapacitivo se divide en dos partes, cuya dependencia de la velocidad de barrido es diferente.

Estas partes se dividen en procesos superficiales (externos) y de volumen (internos). En el proceso superficial está el comportamiento capacitivo de la doble capa electroquímica con o sin el proceso faradaico. En el volumen del material se produce la incorporación/desincorporación de los iones dopantes. El proceso superficial tiene una

dependencia directa con v (velocidad de barrido), mientras que el proceso en el volumen depende directamente de $v^{1/2}$.

Un análisis de la dependencia entre la velocidad de barrido y los picos de corriente proporciona más información, la cual se presenta en la Tabla 5.4 y la Figura 5.20. En la Figura 5.20a donde se muestran las respuestas para diferentes velocidades de barrido de la membrana modificada, como ya fue comentado, se observa que la corriente pico aumenta constantemente con la velocidad de barrido, confirmando la presencia de la polianilina depositada principalmente en la superficie de la membrana, como la especie electroactiva. Además, el recuadro reafirma la relación lineal esperada entre la velocidad de barrido con las corrientes de pico, y por lo tanto un comportamiento típico de una especie redox.

En la Figura 5.20c se muestran las curvas de pseudocapacitancia construidas, como función del potencial aplicado a diferentes velocidades de barrido. Además, la Figura 5.20d se presenta la diferencia en porcentaje de carga entre ambos picos $((Q_c - Q_a)/Q_c \times 100)$ en función de v . De acuerdo con la Figura 5.20b, se observa que sólo el potencial de pico para la I_a se modifica cuando varía la velocidad de barrido; es decir, el potencial se mueve hacia potenciales más positivos a medida que aumenta dicha velocidad. Por otro lado, el potencial correspondiente al pico I_c permanece prácticamente sin cambios. Asimismo, según el inserto de la misma figura, la diferencia entre áreas bajo la curva (que representa la carga o cantidad de material polimérico depositado sobre la membrana) aumenta desde cero, para bajas velocidades de barrido, hasta un valor más o menos constante conforme se incrementa la velocidad de barrido.



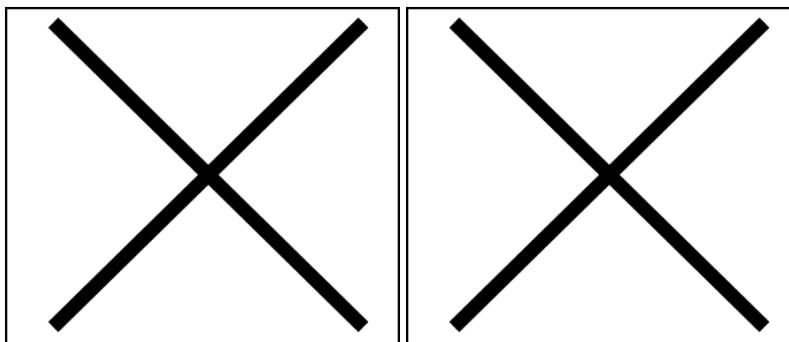


Figura 5.20. Voltamperogramas de PANi depositada en una membrana en función de la velocidad de barrido (v) antes de aplicar el pulso de potencial y b) su correspondiente curva de corrientes máximas, I_p , en función de la velocidad de barrido. c) Curvas de pseudocapacitancia (Iv^{-1}) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido con su respectiva d) curva de porcentaje de la diferencia de carga entre ambos picos en función de la velocidad de barrido.

Tabla 5.4. Diferentes parámetros del par de picos I_a y I_c en función de la velocidad de barrido v : potencial de pico (E_p), corriente de pico (I_p), pseudocapacitancia (Iv^{-1}) y cantidad de carga (Q).

×	×	×	×	×
×	×	×	×	×
×	×	×	×	×

Para comprender estos efectos, se debe considerar en primer lugar, que la carga para el pico I_a permanece prácticamente constante en todo el rango de v , mientras que la carga del pico I_c aumenta lentamente entre 10 a 50 $mV \cdot s^{-1}$ hasta alcanzar un valor casi constante. Esto demuestra que la cantidad de material electroactivo es prácticamente la misma y sólo se producen variaciones en el proceso de dopaje/desdopaje. Esto se confirma por la constancia del valor de pseudocapacitancia de ambos picos.

De acuerdo con estos datos y la Figura 5.20a y Figura 5.20b, el proceso de dopaje/desdopaje del polímero se produce de manera reversible a una velocidad de barrido baja (10 $mV \cdot s^{-1}$), dado que el valor de la relación Q_a/Q_c es 0.99.

Sin embargo, si la velocidad de barrido aumenta, la reversibilidad de ambos procesos se rompe, por lo que la diferencia entre la carga de los picos de carga alcanza un valor cercano al 10 %. Esto último se explica por el hecho de que los procesos en el volumen del polímero,

inserción/desinserción iónica, se realizan sin impedimentos que ralenticen alguno de ellos a una velocidad de barrido baja; pero si se aumenta la velocidad de barrido, los procesos de inserción/desinserción presentan diferencias, lo que se expresa en un cociente de cargas que se aleja de la unidad. Así, es más difícil que los aniones penetren en el material polimérico al incrementar la velocidad de barrido. Esto posiblemente se deba a la inaccesibilidad de algunos puntos en el polímero y o por las repulsiones con algunos contraiones que quedan en los canales, ya que según algunos reportes [8], en la polianilina puede haber hasta un 10% de emeraldina dopada.

Teniendo en cuenta que la pseudocapacitancia surge cuando, por razones termodinámicas, la carga Q requerida para la progresión de un proceso de electrodo, la electroadsorción o conversión de una especie oxidada a una especie reducida en solución líquida o sólida, es una función continua del potencial, V ; entonces la derivada dq/dV corresponde a una capacitancia de tipo faradaico [12]. De acuerdo con las curvas 5.20c, el potencial de pico relacionado con la transición de leucoemeraldina a emeraldina (I_a en la Figura 5.20a) se mueve a potenciales más positivos con el aumento de la velocidad de barrido.

En cuanto al potencial de corriente de pico en el que se produce el proceso inverso (emeraldina a leucoemeraldina), se mantiene en el mismo valor y, por tanto, es prácticamente independiente de la velocidad de barrido. Como se encuentra en otros trabajos [13], el desplazamiento del potencial del pico anódico hacia potenciales más positivos implica una mayor energía para la transición de leucoemeraldina a emeraldina, y consecuentemente requiere más energía el proceso de dopaje de la especie oxidada.

El dopaje de la emeraldina sería más difícil al aumentar la velocidad de barrido, según diferentes autores [13], esto podría estar asociado a que, en el depósito producido, existen poros de diferente accesibilidad, por lo que al aumentar la velocidad de barrido la PANi depositada en poros menos accesibles es más difícil de dopar.

En cuanto al proceso de desdopado, el cual se presenta en el pico catódico, el proceso ocurre de la misma forma independientemente del valor de la velocidad de barrido; es decir, la salida de los contraiones del polímero se realiza sin dificultad.

Considerando esto para el proceso completo de dopaje/desdopaje, los resultados obtenidos indican que es más difícil que un ion dopante ingrese al depósito producido en la membrana a que lo abandone.

Posteriormente, se impuso un potencial constante de -200 mV a la membrana modificada con PANi a tiempos de 0, 20, 40, 60 y 80 min, luego se obtuvo el voltamograma correspondiente. En la Figura 5.21 se muestran estas curvas; además, en la Figura 5.21b se presenta el logaritmo del tiempo de pulso en función de la I_a . Adicionalmente, en la Tabla 5.5 se muestra un resumen de la información más importante obtenida de la Figura 5.21.

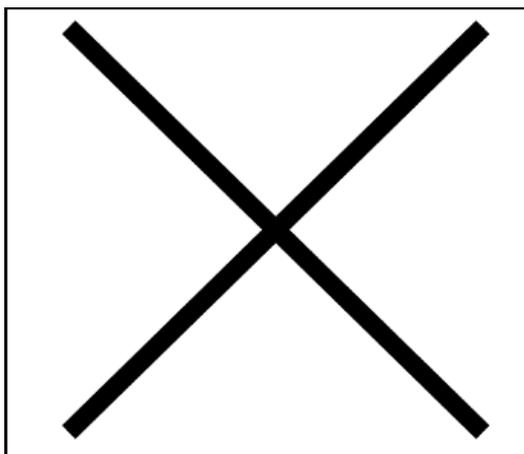


Figura 5.21. a) Voltamperogramas de los depósitos de PANi en las membranas después de aplicar un potencial de -200 mV de 0 a 80 min, a una velocidad de barrido de $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y b) gráfico de potencial de pico, E_a (del pico I_a), en función del logaritmo del tiempo de pulso (t_E).

Como se ha informado, las características de los voltamperogramas de depósitos de PANi son bien conocidas, no sólo sobre un electrodo sólido; sino también en otros materiales electroactivos, como membranas de intercambio iónico [15, 16, 17]. De acuerdo con estos estudios sobre PANi, el pico I_a es el más afectado por la imposición del potencial, por lo que el análisis se centra en este pico.

Tabla 5.5. Parámetros obtenidos de los voltamperogramas de la Figura 5.21

X	X	X	X	X
X	X	X	X	X

De acuerdo con los datos de la Tabla 5.5, el potencial máximo del pico I_a se desplaza hacia potenciales más positivos, por lo que parece que el dopaje es más difícil con el aumento del tiempo de pulso. Esto indica que el pico I_a es el más afectado por la imposición de potencial, sólo cuando se seleccionan valores más negativos que el valor del potencial de pico de I_a .

Este fenómeno conocido como “efecto relajación” dificulta el proceso de oxidación de la leucoemeraldina debido a cambios morfológicos en el volumen del depósito, especialmente en áreas no conductoras o amorfas del material polimérico. Un resultado que muestra la presencia de este fenómeno, es la dependencia lineal del E_p con respecto al logaritmo del tiempo de pulso (t_E) (Figura 5.21b) [14]. Además, según los informes existentes [17], estos cambios morfológicos en el volumen del depósito están asociados a la reducción del diámetro de poro en el material polimérico, lo que dificulta el proceso de dopaje del depósito. En este caso, el anión SO_4^{2-} , que participa en el proceso de dopaje de la PANi presente en la membrana, transita por el conjunto membrana/PAni con mayor dificultad conforme los poros de la PANi son más estrechos.

De acuerdo con los datos obtenidos, se observa que el pico aumenta de intensidad cuando se utiliza un tiempo de pulso de 20 min (valor considerado bajo); sin embargo, con el aumento del tiempo de pulso, la intensidad del pico tiende a disminuir, pero sin alcanzar el valor cuando no se aplica ningún pulso de potencial.

Contrariamente a lo reportado [14], para un depósito de PANi sobre un electrodo de pasta sin membrana [14], la intensidad del pico aumenta proporcionalmente con el tiempo de pulso. Así, el ensamblaje membrana/PAni influye en el proceso de dopaje, posiblemente debido a dos razones: (a) el hecho de que los iones de sulfato se acumulan en la PANi, o (b) la disminución del diámetro del poro, a medida que aumenta el tiempo de pulso del potencial. De esta manera, estos dos efectos dificultarían la entrada de los iones que participan en el proceso de dopaje durante la transición de leucoemeraldina a emeraldina, y disminuirían la intensidad de corriente de pico.

En cuanto a la amplitud de los picos, $E(I_p/2)$, ésta disminuye cada vez más ya que $E(I_p/2)$ se estrecha desde 134.7 mV, cuando no se ha aplicado pulso al depósito de PANi en la membrana, hasta 116.3 mV cuando el pulso de potencial se ha aplicado durante 80 min.

Si el dopaje del polímero se considera como un proceso de adsorción de contraiones [17, 18], este fenómeno podría indicar un aumento de la uniformidad del diámetro del canal con el aumento del tiempo de pulso; es decir, el diámetro de poro o de los canales de polímero disminuye a medida que aumenta el tiempo de pulso.

Otra característica de esto es la cantidad de carga eléctrica. De acuerdo con los datos reportados en la Tabla 5.5, el Q_a es mayor cuando se impone un pulso de potencial de

-200 mV sobre el depósito de PANi presente en las membranas de muestra. Siempre que se aplique el pulso de potencial, en este sistema, sólo se observarán pequeñas variaciones en Q_a y no se detectará una relación bien definida entre Q_a y el tiempo de pulso.

En consecuencia, la carga de las muestras de membrana modificadas, en todos los tiempos evaluados de la imposición del pulso de potencial, aumentó hasta alcanzar un valor entre 39 % y 42 %, respecto a la carga bajo la curva del pico I_a sin imposición de pulso de potencial (0.86 mC) (cuarta columna de la Tabla 5.5).

Cabe señalar que esta característica de los voltamperogramas está en correspondencia con el desplazamiento máximo y el aumento de la corriente del pico I_a , debido a que al considerar la carga correspondiente al pico equivalente a la cantidad de material a oxidar, el proceso de dopaje de los depósitos ocurren con mayor dificultad debido a una disminución en el diámetro de los canales en el PANi. Esa diferencia en el diámetro de los canales de la PANi es ocasionada por su forma reducida, la leucoemeraldina, la cual tiene una estructura más compacta. Por lo tanto, la disminución del tamaño de los canales está directamente relacionada con el aumento en la proporción de la leucoemeraldina.

5.4.2 Caracterización de las propiedades de transporte de membranas modificadas con PANi

Entre los parámetros medidos para las membranas modificadas, se tiene el número de transporte del contraión, t_{Cl^-} , utilizando soluciones de NaCl. Para una mejor comprensión, en la Figura 5.22 se presentan los valores obtenidos del t_{Cl^-} , utilizando membranas modificadas (mM) y sin modificar (umM), con pulso de potencial. Una característica importante, visible en la figura, es que todos los valores del t_{Cl^-} en las membranas modificadas son superiores, a los valores para las membranas no modificadas. Además, ambos parámetros muestran una tendencia a disminuir progresivamente con el aumento del potencial de -200 mV (inducidos por el efecto memoria en la PANi). En lo que concierne a las membranas sin modificar, como se verá más adelante, esta disminución es más marcada con respecto a las membranas modificadas. Esta tendencia se caracteriza porque cuando el tiempo de pulso de potencial es bajo, la diferencia entre los valores del t_{Cl^-} es del orden de 5 %; mientras que, cuando el tiempo de pulso es más alto, la diferencia es de casi 10 %.

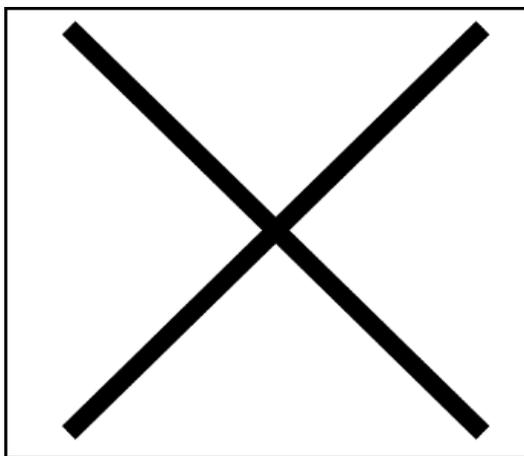


Figura 5.22. Número de transporte de Cl^- , $t_{\text{contraión}}$, empleando membranas modificadas con PANi (mM) y sin modificar con PANi (umM) con diferentes tiempos de pulso de potencial, t_E .

Uno de los factores influyentes en la selectividad de una membrana es la cantidad de grupos ionizables fijos que posee [19]; evaluada a través de la capacidad de intercambio iónico (CII). De acuerdo con ciertos reportes [20], la adición de PANi a la estructura de las membranas de intercambio iónico conlleva a la adición de cargas fijas. En la Figura 5.23 se muestra la capacidad de intercambio iónico en función del tiempo de pulso de potencial t_E ; es decir, en función del efecto relajación de la PANi. De acuerdo con estas curvas, es notorio que la CII para las membranas modificadas siempre es inferior a la de las membranas sin modificar, lo que implica que los depósitos de PANi bloquean los grupos fijos en la membrana, pero su presencia en ella no da lugar a más cargas fijas, como ha sido señalado en diversas publicaciones [20, 21]. De acuerdo con esta figura, los valores obtenidos de CII, si bien muestran diferencias significativas, no disminuyen; por el contrario, presentan un pequeño aumento cuando aumenta el efecto de relajación. Por tanto, las variaciones en CII no son suficientes para explicar la tendencia del número de transporte del ion cloruro (t_{Cl^-}) de las membranas modificadas observada en la Figura 5.23, dado que esos valores disminuyen a pesar de que los valores de CII aumentan ligeramente con el tiempo de pulso.

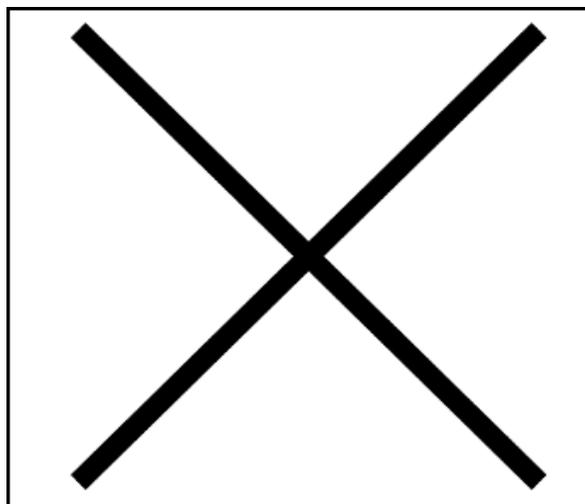


Figura 5.23. Resultados de la capacidad de intercambio iónico de las membranas sin modificar (--) y modificadas con PANi (○) expuestas a un pulso de potencial de -200 mV en función del tiempo de exposición.

No obstante, de estos resultados sobresale que el t_E afecta a los depósitos de PANi pero no es a través de la CII que influye sobre la selectividad de las membranas de estudio.

Para obtener información que ayude a entender el papel que desempeña el pulso de potencial aplicado a los depósitos de PANi en las propiedades de las membranas, se analizó la resistividad iónica (R), Figura 5.24. Según los valores obtenidos, se distingue un aumento progresivo de la resistividad iónica de las membranas modificadas conforme incrementa el tiempo del pulso. Para la membrana sin modificar, R se mantiene prácticamente constante en $2.20 \Omega \text{ cm}$. La membrana modificada sin aplicación del pulso de potencial posee una resistividad iónica de $2.47 \Omega \text{ cm}$, y cuando se aplica el pulso de -200 mV para inducir el efecto de relajación la R aumenta progresivamente, en diferentes proporciones, hasta alcanzar un valor de $4.07 \Omega \text{ cm}$. Esto equivale a un aumento el 60 % con respecto a la membrana sin pulso. Si se considera que la R es producida por la oposición al tránsito de los iones a través de la membrana, esta oposición se incrementa progresivamente con el tiempo de pulso a la membrana, sin duda asociada a los cambios inducidos a los depósitos de PANi por el pulso de potencial. Así, estos cambios en la PANi, que afectan en el tránsito de los contraiones a través de la membrana, se pueden deber a dos efectos, no necesariamente separados: (a) cambios en el balance hidrofóbico/hidrofílico de la membrana y o (b) estrechamiento de los canales de la membrana.

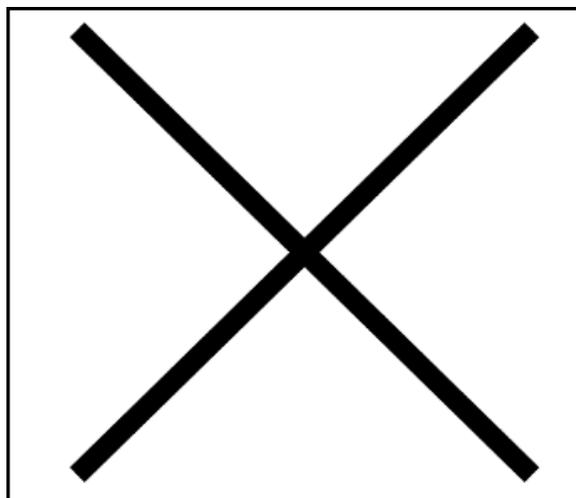


Figura 5.24. Resultados de la resistividad de las membranas sin modificar (\circ) y modificadas con PANi ($--$) expuestas a un pulso de potencial de -200 mV en función del tiempo de exposición.

Con el propósito de obtener información sobre el balance hidrofóbico/hidrofilico se determinaron los ángulos de contacto de todas las membranas estudiadas, Figura 5.25. De acuerdo con la literatura [22, 23, 24] el ángulo de contacto permite conocer las características hidrofílicas/hidrofóbicas de la superficie. Los datos obtenidos presentan las siguientes características:

Se observa que todos los valores del ángulo para las membranas modificadas con PANi y con tratamiento, son mayores con respecto a los valores para las membranas no modificadas. Una segunda observación es que, conforme se incrementa el tiempo de exposición al pulso de potencial, el valor del ángulo de contacto para la membrana no modificada presenta una ligera tendencia a disminuir, en tanto que las membranas modificadas presentan un incremento en el ángulo de contacto. Así, el aumento del ángulo de contacto de la membrana modificada, con respecto a la membrana sin modificar, es producido por la modificación de las propiedades de la PANi debida al pulso de potencial y tiempo de pulso. Según reportes, un valor alto del ángulo de contacto (superior a 90°) es característico de una superficie hidrofóbica, mientras que un valor bajo (menor a 90°) es propio de una superficie hidrofílica [25, 26, 27]. Adicionalmente, las diferentes formas químicas de la PANi poseen propiedades fisicoquímicas particulares [28]. Por ejemplo, la forma más reducida, leucoemeradina, posee un mayor carácter hidrofóbico en virtud de que está constituida mayoritariamente por grupos $-N=$ y $-NH$, mientras que la forma química parcialmente oxidada, emeraldina, es más hidrofílica gracias a la presencia de los grupos $-HN^+$ producidos por la oxidación del

polímero. Por lo que a partir de los datos observados en este estudio, puede establecerse que las membranas en las que está más presente el efecto de la relajación de la PANi tienen un carácter menos hidrofílico.

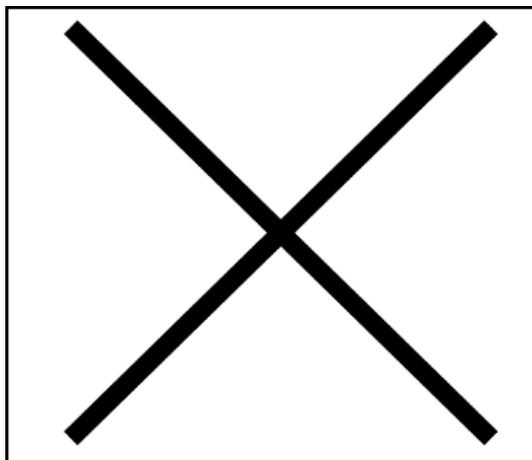


Figura 5.25. Resultados del ángulo de contacto de la membrana sin modificar (--) y las membranas modificadas con PANi sin (○) y con (●) imposición del pulso de potencial en función del tiempo de exposición.

Por lo tanto, el incremento progresivo del ángulo de contacto en membranas modificadas indica que la membrana aumenta su carácter hidrofóbico, y que este incremento puede estar relacionado directamente con la proporción de leucoemeraldina producida en el depósito de PANi. En un depósito de PANi, las diferentes formas químicas están presentes y coexisten. El predominio de alguna de ellas en el depósito es función del grado de cristalinidad que posea y éste es función de las condiciones de síntesis del polímero, o como se propone en este trabajo, del tratamiento al material polimérico [29].

Cuando se prepara el polímero en la membrana de intercambio iónico se obtiene un material polimérico de carácter amorfo, lo que implica una distribución heterogénea de las principales formas químicas de la PANi. Al aplicar el pulso de potencial de -200 mV se induce un incremento progresivo de la proporción de leucoemeraldina en el depósito de PANi presente en la membrana dependiente del tiempo de pulso. Debido a esto, la membrana modificada adquiere un mayor carácter hidrofóbico a medida que el tiempo de pulso aumenta.

Es necesario remarcar que el pulso de potencial afecta también el balance hidrofóbico/hidrofílico de las membranas sin modificar en virtud de que se genera un mayor carácter hidrofílico, con el incremento del tiempo de pulso. Como ya se ha señalado [1], la fabricación de la membrana comercial implica componentes que son electroactivos y que un

barrido de potencial o un pulso de potencial pueden transformarlos, por lo que parece que se produce un decremento de las porciones hidrofóbicas al incrementar el tiempo de pulso.

Este argumento también puede utilizarse para explicar los resultados obtenidos de la resistividad iónica de las membranas modificadas en la Figura 5.24. Esto es, un incremento de las porciones reducidas del depósito de PANi conlleva a un incremento en la oposición al paso de los aniones nitrato a través de las membranas modificadas, por lo que se refleja en un aumento progresivo en la resistividad cuando el tiempo de pulso aumenta.

De igual manera, respecto al comportamiento de los valores de CII mostrados en la Figura 5.23, su prácticamente invariabilidad respecto al tiempo de pulso, lleva a pensar que los efectos de un incremento de las porciones hidrofóbicas del polímero están acompañados además de cambios estructurales.

Es sabido que la polianilina con un bajo nivel de dopaje se considera un material hidrofóbico, con un ángulo de contacto de alrededor de 92° en una capa blanda [30]; sin embargo, si se altera su estructura, su humectabilidad puede cambiar. Zhou et al.[30], descubrieron que la superhidrofobicidad de los microtubos de PANi se puede atribuir a dos factores. El primero es la posibilidad de que las cadenas de PANi estén dispuestas de tal forma que las nanoestructuras estén orientadas con los grupos hidrofóbicos de benceno (grupos quinoides) hacia el exterior. El segundo es que, la rugosidad de la superficie hace que las burbujas de aire queden atrapadas entre las micro y nanoestructuras del PANi.

La forma oxidada de la PANi, emeraldina, tiene un carácter hidrofílico debido a la atracción de las cargas positivas por las moléculas de agua, mientras que la leucoemeraldina tiene un carácter principalmente hidrofóbico dado por los grupos quinoides.

Por lo tanto, esto es indicativo que los depósitos de PANi presentes en las membranas sufren cambios estructurales, los cuales provocan una disminución al libre tránsito de los iones a través de ellas.

Igualmente, es evidente la dependencia de los valores de la resistencia de las membranas modificadas tratadas con el pulso de potencial. Los valores obtenidos de la resistencia aumentan progresivamente, pero no linealmente, con el incremento del tiempo de pulso. Sin duda, este aumento está asociado a los cambios estructurales del depósito inducidos por el pulso de potencial. Esto es debido a que, como ya se mencionó, el potencial impuesto provoca la formación de la especie química reducida de la PANi, leucoemeraldina, la cual se

caracteriza por ser compacta y, por tanto, disminuye el diámetro de los canales en el seno del polímero y obstaculiza el paso de los contraiones por los canales. Esta obstaculización se incrementa con el tiempo de pulso en virtud de que aumenta la proporción de esta forma reducida y, por consiguiente, la compactación de los depósitos.

Entre los parámetros afectados por el estrechamiento de los canales en los depósitos de PANi, originados por la imposición de potencial, es la cantidad de agua que poseen las membranas modificadas, % H₂O. En la Figura 5.26 se presentan los valores obtenidos de este parámetro en función del tiempo de imposición del pulso de potencial. Una primera observación es que las membranas modificadas con PANi tienen un contenido de agua más bajo que la membrana sin modificar (34.79 %). Como se ha explicado en la literatura, la polianilina tiene un carácter hidrófobo [31], lo que explica un menor contenido de agua en la membrana con depósito de este polímero conductor. Por otro lado, también se observa que este contenido de agua disminuye a medida que aumenta el tiempo de pulso potencial. Esto indica que se está logrando la conversión del PANi a su estado reducido, que es la forma más hidrófoba. Pero, adicionalmente, se debe considerar que la PANi reducida tiene una superficie más rugosa [32]. Como se reporta en la bibliografía [32], la rugosidad de una superficie provoca la formación de microcavidades que atrapan burbujas de aire, las cuales minimizan el área de contacto entre el agua y la superficie de la membrana, lo que limita o impide la capacidad de la polianilina para almacenar agua [30, 32, 33]. De acuerdo con lo reportado, la disminución del contenido de agua de la polianilina se deduce como resultado de su naturaleza no conductora, ya que la cantidad de sitios positivos ejercen fuerzas electrostáticas contra las moléculas de agua [2]. Así, otro parámetro analizado fue el contenido de agua de las membranas, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.26.

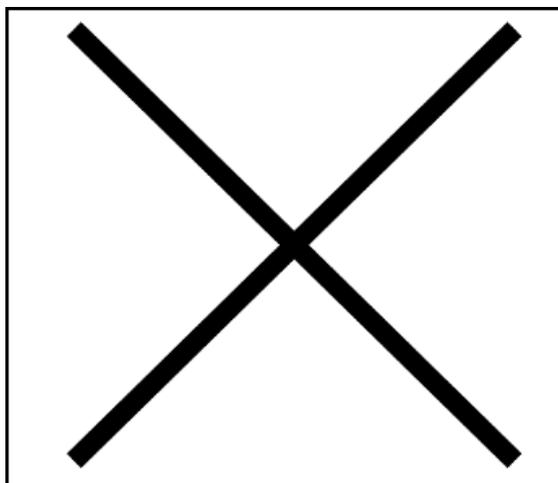


Figura 5.26. Contenido de agua (% H₂O) de las membranas sin modificar (--) y modificadas con PANi (○), sometidas a la imposición del pulso de potencial en función del tiempo de exposición.

Como se comentó, las microcavidades minimizan el área de contacto entre el agua y la superficie, lo que limita la capacidad de la PANi para almacenar agua [32]. Asimismo, la disminución en el contenido de agua de la PANi es resultado del carácter no conductor de la misma, ya que se agota la cantidad de sitios positivos que ejerzan fuerzas electrostáticas con las burbujas de agua [2].

Cuando se reduce la polianilina se favorece su carácter hidrofóbico debido a la presencia de los grupos no dopados y no protonados de leucoemeraldina dado por la presencia de los -N = y un NH- [30]. Con base en el aumento del ángulo de contacto, en función del tiempo del pulso de potencial, se puede establecer que la cantidad de leucoemeraldina en el depósito de membrana modificada aumenta.

Para verificar que la polianilina se depositó en la superficie de la membrana, las muestras de membrana modificadas fueron caracterizadas mediante FTIR. En la

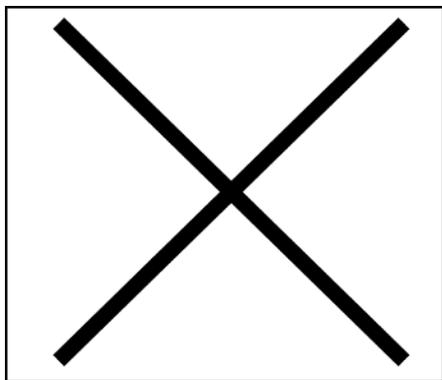


Figura 5.27 se muestra el espectro de la membrana no modificada comercial (AFX) y la membrana modificada con PANi (Membrana con PANi).

Para las longitudes de onda de 1495 y 1574 cm^{-1} hay dos picos en el espectro correspondientes a la membrana modificada con PANi y la banda ancha situada entre 3114 y 3689 cm^{-1} es característica de material polimérico [34]. Estos picos están asociados con los anillos de benceno y quinoides de la PANi. Se observa que estos picos no aparecen en el espectro de la membrana AFX, lo que indica que el polímero conductor se depositó sobre la membrana comercial.

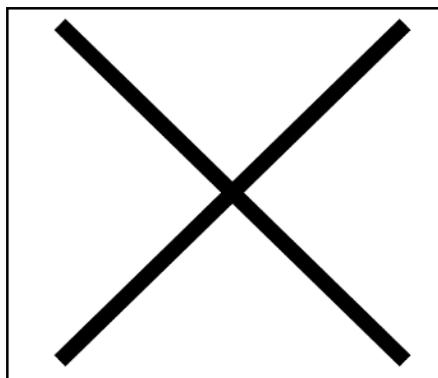


Figura 5.27. Espectro infrarrojo de la membrana AFX y la membrana modificada con polianilina.

Una vez confirmada la presencia de polianilina en los depósitos, se determinó mediante histéresis superficial la rugosidad de las muestras, y así se evaluó si existe relación entre el aumento del ángulo de contacto observado en las membranas con la rugosidad de éstas.

La Figura 5.28 muestra los resultados de la energía estática de arrastre de las membranas modificadas en función del tiempo de pulso potencial. Se observa que existe un aumento de la energía estática de arrastre es proporcional al incremento del tiempo de pulso potencial. Esto se debe a que las cadenas del polímero de PANi están más enrolladas cuando el polímero conductor está en su estado reducido, y el aumento del tiempo de exposición al pulso de potencial favorece la formación de leucoemeraldina.

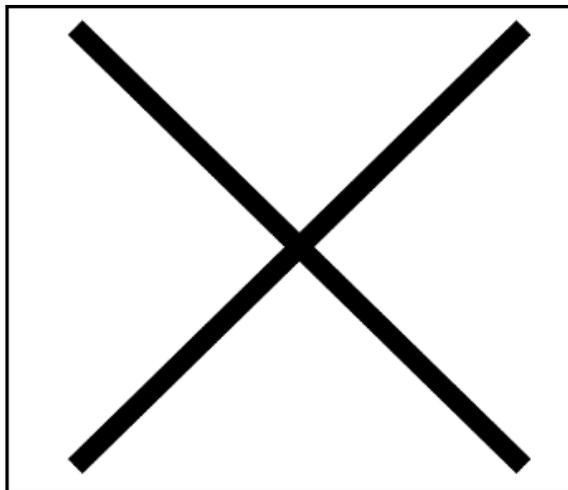


Figura 5.28. Energía estática de arrastre (F) de las membranas modificadas con PANi sin imposición de pulso de potencial (\circ) y con imposición de pulso de potencial (\bullet) como función del tiempo de exposición.

En general, el efecto de la rugosidad de la superficie en el ángulo de contacto se describe mediante la ecuación de Cassie-Baxter:

$$\cos \theta' = F_1 \cos \theta - F_2 \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde θ es el ángulo de contacto intrínseco en una superficie idealmente lisa; mientras que θ' es el ángulo de contacto sobre una superficie rugosa hecha de los mismos materiales que la superficie lisa. F_1 y F_2 son las fracciones de las interfaces sólido/agua y aire/agua respectivamente. Esta ecuación muestra que un aumento en la rugosidad provocaría un aumento de F_2 , lo que daría como resultado una superficie hidrófoba. De acuerdo con Zhou et al. [30], la presencia de microcavidades favorece el atrapamiento de aire, lo que minimiza el contacto entre el agua y la superficie, además de la posibilidad de generar una presión de vacío entre la gota de agua y la superficie, lo que se refleja en un aumento de la hidrofobicidad superficial y una mayor energía de arrastre.

Un análisis por MEB proporciona información interesante sobre la morfología de la superficie de materiales. La Figura 5.29 muestra las micrografías de membranas modificadas con PANi con un potencial imposición de -200mV para diferentes tiempos. Una primera observación es que todas las membranas modificadas presentan un depósito formado por granos de diferentes tamaños en función del tiempo de pulso potencial. Cuando el tiempo potencial es bajo, entre 0 y 20 min, se nota que los granos son finos (Figura 5.29a y Figura 5.29b) de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ de tamaño. Cuando aumenta el tiempo de pulso, se observa que los granos se agrupan en estructuras más grandes, formando agregados de

aproximadamente 5 a 7 μm , Figura 5.29c y Figura 5.29d. Esto indicaría que las superficies de granos más pequeños son más suaves que las superficies de granos más grandes.

Como se ha reportado [30, 33], la rugosidad de una superficie es debido a la existencia de microcavidades, las cuales reducen el área de contacto entre el agua y la superficie de la membrana, produciendo un aumento de la hidrofobicidad.

Se observa que las membranas tratadas durante más tiempo muestran un aumento notable de su rugosidad, como consecuencia del alargamiento de las cadenas poliméricas del polímero, por lo que se puede confirmar que las membranas modificadas que fueron expuestas por más tiempo, resultaron ser más hidrofóbicas.

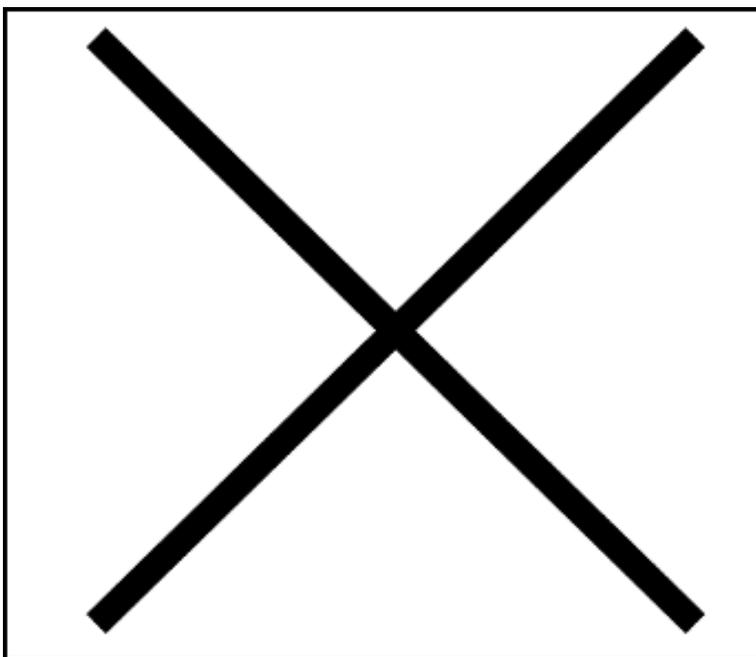


Figura 5.29. Análisis MEB de membranas modificadas con PANi, las cuales fueron expuestas a un pulso de potencial de -200 mV por un tiempo determinado de: a) 0 min, b) 20 min, c) 60 min and d) 80 min.

Adicionalmente, se obtuvo el difractograma de difracción de rayos x, el cual se muestra en la Figura 5.30. Cabe mencionar que los datos del difractograma mostrados fueron suavizados por la función “smooth” del programa Peakfit. La primera apreciación para las membranas modificadas es que tienen un pico amplio que va desde aproximadamente 15° a 35° en un ángulo de 2θ . Este pico se debe a que el material analizado es amorfo, lo cual es característico de todos los polímeros porque un polímero en su estado basal tiene un pico ancho [35]. Cuando se dopa el polímero por efecto del pulso de potencial, aparecen varios picos que indican que adquiere cristalinidad, la cual está relacionada con el aumento del dopado. Se puede distinguir que, para las membranas modificadas con PANi que fueron expuestas al

pulso de potencial, se observa un pico ubicado a 31.9° de ángulo 2θ ; según la bibliografía, este pico normalmente se presenta en 25.6° [36], lo que se atribuye a la periodicidad paralela de la polianilina [37]. La aparición de este pico, para este trabajo, en un ángulo diferente de 2θ puede deberse al efecto del dopaje sobre el polímero en cuestión, ya que la parte no cristalina de las cadenas PANi puede causar interferencias en la radiografía de difracción de la parte cristalina.

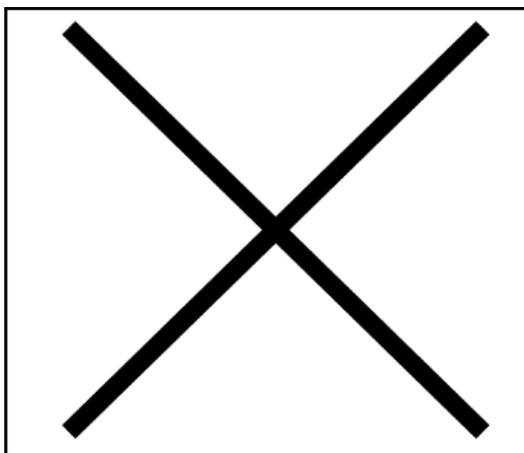


Figura 5.30. Espectro de difracción de rayos X de las membranas modificadas con PANi y expuestas al pulso de potencial de -200 mV por un tiempo específico (como se indica en la leyenda de la gráfica).

Los resultados de ángulo de contacto, energía estática de arrastre, contenido de agua y resistencia sugieren que la hidrofobicidad de las membranas, conferida por el efecto de relajación de la PANi, el cual es inducido por el pulso de potencial, contribuyen de manera preponderante a la selectividad de las membranas modificadas. Por lo tanto, para comprobar esta hipótesis se determinaron los números de transporte de un contraión menos hidratado que el ion cloruro Cl^- , analizado previamente, como el ion nitrato NO_3^- , el cual posee las características presentadas en la Tabla 5.6 [19].

Tabla 5.6. Características principales de los aniones cloruro y nitrato en solución acuosa a 25°C [19].

X	X	X	X	X
---	---	---	---	---

En la Figura 5.31 se muestran los valores de los números de transporte de los aniones cloruro y nitrato. Se observa que el número de transporte del ion nitrato es superior al del ion cloruro, cuya característica es conferida desde la fabricación de la membrana [38]. Pero es importante

destacar que el número de transporte del ion nitrato aumenta proporcionalmente con el incremento de la duración del pulso de potencial. En tanto, como ya se ha discutido, los números de transporte de los iones cloruro presentan una tendencia opuesta. Así, los resultados obtenidos indican que la selectividad de las membranas se incrementa cuando se utiliza un ión menos hidratado, como lo es el nitrato, corroborando el incremento del carácter hidrofóbico de las membranas modificadas con PANi.

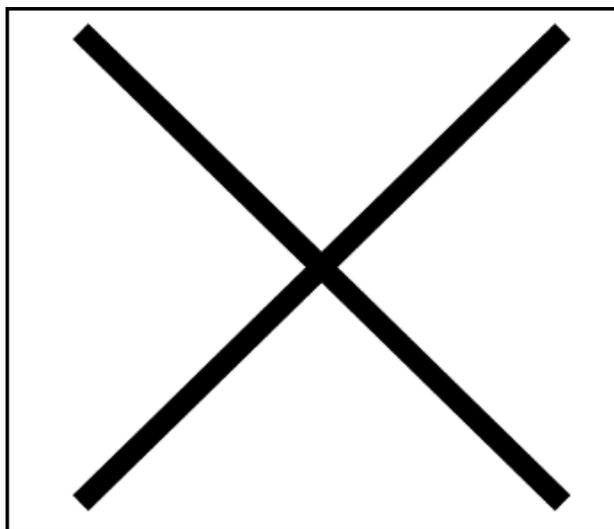


Figura 5.31. Números de transporte de los iones cloruro y nitrato obtenidos empleando las membranas modificadas con diferente tiempo de pulso de potencial, t_E .

Por último, se determinó la permeabilidad de agua de las membranas modificadas. En la Figura 5.32. Puede observarse que, cuando la membrana se modifica con PANi y no es sometida a la imposición de potencial, la permeabilidad es inferior a la que se presenta en la membrana comercial.

Cuando la membrana modificada es sometida a la imposición de potencial, la permeabilidad aumenta cuando el tiempo de exposición es de 20 min. En primer lugar, se observa una disminución del flujo cuando se modifica la membrana con PANi, en comparación con la membrana AFX, lo cual era de esperarse, debido a que la adición de la capa de polianilina genera una disminución en el diámetro de los poros de la membrana. Luego, cuando a la membrana modificada se le impone el pulso de potencial por 20 min, se observa un aumento en el flujo de agua, lo que sugiere que el diámetro de poro de la superficie del depósito aumenta, cuya causa aún se desconoce. A medida que se incrementa el tiempo de pulso de potencial, se observa una disminución en la permeabilidad de agua, lo que indica que los canales del depósito de PANi se hacen más angostos. Esta disminución puede atribuirse al

aumento en la cantidad de leucoemeraldina, la cual puede generar una estructura más densa y compacta en la superficie de la membrana, lo que genera una disminución en el diámetro de poro y los canales, lo que limita el paso del agua a través de ellos.

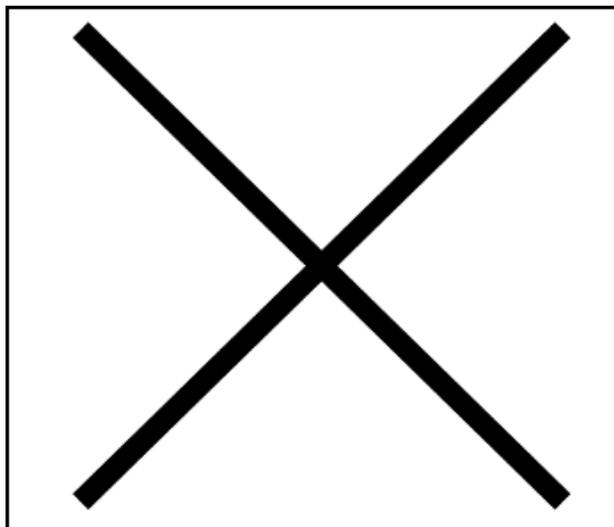


Figura 5.32. Flujo de permeabilidad de agua a través de la membrana AFX comercial (--) y las membranas modificadas con PANi (●) en función del tiempo de exposición al pulso de potencial.

5.5 Membranas AFX modificadas con polianilina e inclusiones de poliestirensulfonato de Sodio

5.5.1 Análisis electroquímico de membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa

En esta segunda sección se presentan los resultados obtenidos al modificar membranas de intercambio iónico con PANi e inclusiones de polielectrolito: poliestirensulfonato de sodio (PESNa). La concentración 0.1M de PANi en la solución de síntesis se mantuvo constante a lo largo de todo el estudio, en 1 M de H₂SO₄. La concentración del polielectrolito (PESNa) se varió para evaluar su efecto en las propiedades de transporte de la membrana, las concentraciones consideradas fueron: 0, 2.5, 5, 10 y 20 mM.

En la Figura 5.33 se muestran los voltamperogramas de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa. Según esta figura, todas las curvas presentan prácticamente el mismo comportamiento. Se pueden observar los pares de picos característicos de la PANi correspondientes a la transición de leucoemeraldina a emeraldina (pico Ia/Ic) y de emeraldina a pernigranilina (pico IIa/IIc). Además de estos dos pares de picos, se distingue un pico

intermedio situado alrededor de 500 mV (indicado en la figura con una flecha), el cual está asociado a subproductos de la sobreoxidación de la polianilina. Sin embargo, puede notarse que cuando la concentración de PESNa en la solución de síntesis aumenta, la intensidad de corriente del pico disminuye. Esto podría deberse a que el polielectrolito actúa como un tipo de catalizador que optimiza la polimerización de la polianilina en la membrana y previene la aparición de los subproductos de la sobreoxidación, al mismo tiempo que aumenta la polimerización de PANi sobre la membrana.

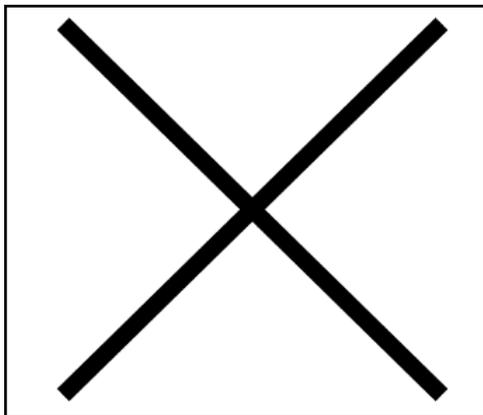


Figura 5.33. Voltamperogramas de las membranas modificadas con PANi y PESNa a diferentes concentraciones en H_2SO_4 1 M.

En la

Tabla 5.7 se presentan los valores para el pico anódico I_a , para cada concentración de PESNa. Puede comprobarse que la intensidad de corriente del pico se mantiene relativamente constante para las distintas concentraciones de PESNa en la solución de síntesis. Por otro lado, puede distinguirse que cuando aumenta la concentración de PESNa en la solución de síntesis, se disminuye la intensidad de la protuberancia correspondiente a los subproductos de oxidación. Esto confirma la suposición de que el polielectrolito eficientiza la polimerización de PANi, ya que no sólo previene o disminuye la formación de subproductos de oxidación, sino que además contribuye a la uniformidad del depósito del polímero conductor sobre la membrana de intercambio iónico.

Tabla 5.7. Valores de corriente de pico I_a en función de la concentración de polielectrolito.

X	X	X	X	X
---	---	---	---	---

Posteriormente se evaluó la capacitancia de la doble capa electroquímica de las membranas modificadas y se relacionó con la concentración de PESNa, Figura 5.34. Cabe señalar que se eligió el valor del potencial de 370 mV, para determinar la capacitancia, debido a que este valor cae en el intervalo de potencial en el que el conjunto (membrana/pani/pesna/solución) se comporta como un capacitor. Según estos resultados se aprecia que la capacitancia de la doble capa electroquímica se mantiene relativamente constante a concentraciones de PESNa igual o inferior a 10 mM. Se puede decir que a bajas concentraciones de PESNa se mantiene una adecuada cantidad de polielectrolito, lo cual tiene un impacto mínimo en la rugosidad de la superficie. Como resultado, no se produce una alteración significativa en el comportamiento de la doble capa electroquímica, lo que se evidencia mediante un valor constante de la capacitancia.

Sin embargo, cuando la concentración de PESNa en la solución de síntesis es de 20 mM, la capacitancia disminuye de manera notable. Esto se debe a que el polielectrolito no es un conductor electrónico, por lo tanto, al aumentar la cantidad del mismo en el depósito se produce la caída de la capacitancia [39].

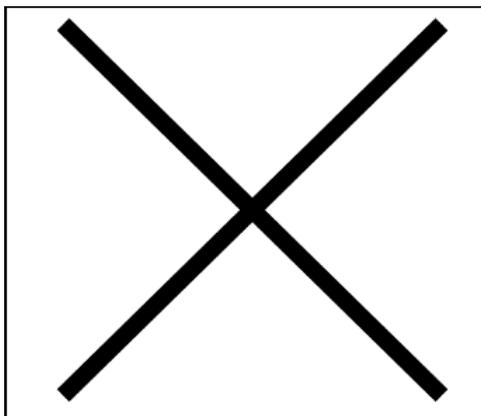


Figura 5.34. Capacitancia de la doble capa electroquímica a un potencial de 370 mV de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.

En la Figura 5.35 se muestran los resultados de la capacidad de intercambio iónico (CII) de las membranas modificadas con polianilina en función de la concentración de PESNa. Una primera observación consiste en que todas las membranas modificadas con PANi y con o sin PESNa, presentaron una capacidad de intercambio iónico mayor que la membrana AFX. Como fue comentado en la sección anterior, la presencia de la PANi en la membrana aporta carga positiva extra que se traduce en un aumento de la capacidad de intercambio iónico de la membrana. Cuando la concentración de PESNa está entre 0-5 mM, existe un ligero

aumento de la CII, luego disminuye para una concentración de 10 mM y recupera el valor inicial cuando la concentración es 20 mM.

El primer aumento se asocia a que la presencia de PESNa favorece la polimerización de polianilina sobre la membrana de intercambio iónico, pues en la Figura 5.33 se observa que la elevación situada entre los picos anódicos, aproximadamente a 550 mV, disminuye y dicho proceso está asociado a la formación de subproductos de la polimerización de la PANi. Cuando la concentración de PESNa en la solución de síntesis aumenta a 10 mM la capacidad de intercambio cae notablemente para luego subir un poco cuando la concentración de PESNa aumenta a 20 mM.

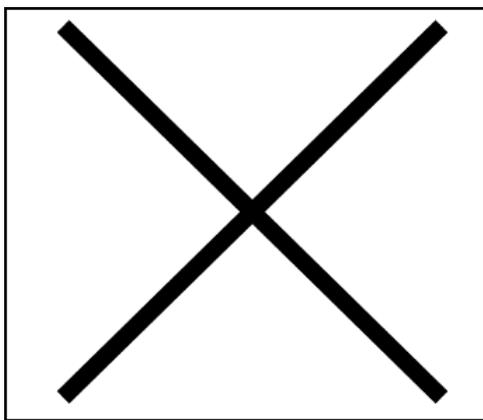


Figura 5.35. Capacidad de intercambio iónico (CII) de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.

Por otro lado, el decremento de la CII se debe probablemente a un efecto parabólico de la presencia de PESNa en la solución de síntesis; es decir, conforme se aumenta la cantidad de PESNa llega un punto en el que no se deposita más PANi, pero sí más polielectrolito. De esta manera, hay mayor presencia de PESNa y menos de PANi, por lo que hay menor cantidad de cargas fijas y, por lo tanto menos grupos amino (que corresponden a la carga fija positiva que se mide en la membrana) que eleven la capacidad de intercambio.

En la Figura 5.36 se presentan los resultados de la resistencia al transporte iónico de las membranas modificadas con PANi en función de la concentración de PESNa utilizada durante la síntesis del depósito compuesto. Un aspecto destacado de estos resultados es que todas las membranas modificadas presentan una resistencia al transporte iónico mayor que el de la membrana no modificada. Esto indica que los depósitos de PANi/PESNa en la membrana le confieren esta característica; es decir, la presencia de este compuesto en la membrana aumenta su resistencia al paso de los iones. Por otro lado, la resistencia iónica se mantiene

prácticamente constante a lo largo de todo el rango de concentraciones de PESNa estudiadas; por lo que puede decirse que el cambio en la cantidad de PESNa presente en la membrana no influye de manera significativa en la capacidad de la membrana para permitir el paso de los iones. Esta característica constante de la resistencia iónica puede atribuirse a la formación de una capa de polímero/electrolito en la membrana modificada. Esta capa actúa como una barrera que interfiere con el movimiento de los iones a través de la membrana, lo que resulta en una mayor resistencia al transporte iónico. Independientemente de la concentración de PESNa utilizada, esta capa de polímero/electrolito se mantiene presente y mantiene su efecto en la resistencia iónica de la membrana.

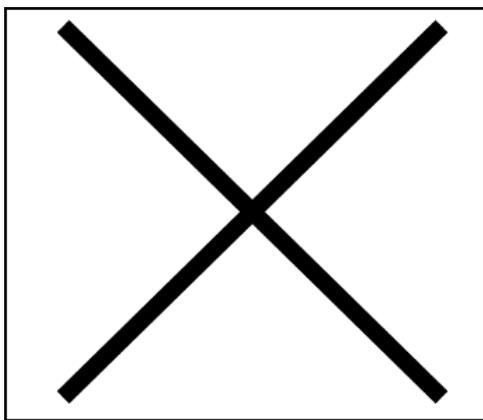


Figura 5.36. Resistencia iónica de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa (●), y la membrana sin modificar (--), en función de la concentración de PESNa.

Sin embargo, llama la atención que para una concentración de PESNa de 2.5 mM, la resistencia iónica aumenta ligeramente; cuando la concentración de PESNa es 20 mM, su valor es casi el mismo que cuando no hay polielectrolito. De acuerdo con estos resultados, el aumento de la concentración de polielectrolito no cambia marcadamente la resistencia al paso de los iones a través de la membrana, que podría deberse a que la inclusión de PESNa en el depósito con la PANi produce capas que pueden favorecer el paso de los iones, a pesar del grado de entrecruce ocasionado por la adición del polímero conductor.

Para observar este efecto en el valor, relativamente constante de la conductividad, se tiene que considerar dos factores. El primero es que, la presencia del polielectrolito favorece el depósito de polianilina sobre la membrana, por lo que podría esperarse un aumento en la resistencia iónica de ésta, ya que se genera un incremento del grado de entrecruce de la superficie de la membrana modificada. El segundo es que, la presencia del grupo sulfonato del polielectrolito podría dificultar el paso de los iones a través de la superficie de la

membrana debido a la repulsión de cargas. Sin embargo, lo que se observa es que la propiedad se mantiene casi constante independientemente de la concentración del polielectrolito en la solución, y por consiguiente en el depósito.

El no observar un efecto podría deberse a la relajación de la conductividad del PCE, de acuerdo con lo reportado [40], el PESNa podría estar actuando como un dopante de la PANi y formar aglomeraciones cada vez mayores conforme se incrementa la concentración del polielectrolito. Esto significaría que habría espacios más abiertos para el paso de los iones, y al mismo tiempo mayor presencia del polielectrolito, lo que conlleva a un cuasiequilibrio en el transporte iónico de la membrana y por lo tanto no observar un cambio en la resistencia al transporte de los iones [40].

En la Figura 5.37 se presentan los resultados de la medición del ángulo de contacto, el cual presenta la misma tendencia que la energía estática de arrastre. Primero un ligero aumento para una concentración de 0-5 mM de PESNa, luego un decremento cuando la concentración de PESNa es de 10 mM, para después observar un nuevo incremento cuando el valor es de 20 mM.

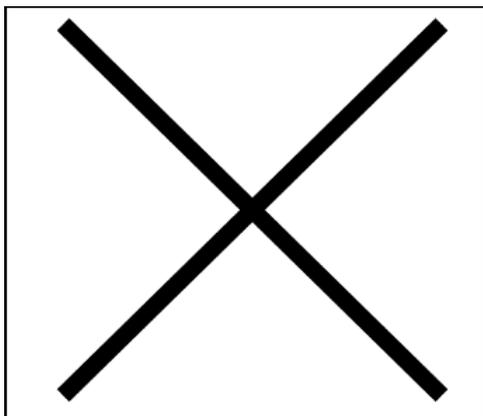


Figura 5.37. Ángulo de contacto de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.

De acuerdo con los resultados, el aumento en la hidrofiliidad superficial de la membrana puede estar asociada a las irregularidades que se presentan cuando se incrementa la concentración de PESNa en el depósito; como se mencionó, se forman aglomeraciones que pueden atrapar moléculas de agua como resultado de la higroscopicidad del polielectrolito (grupo sulfonato). Esto conduce a una disminución en el ángulo de contacto, lo cual podría sugerir erróneamente que la superficie es más hidrofílica. Esto puede distinguirse con la

siguiente medición, la cual muestra un valor cercano a 60° , el cual es cercano al resto de los datos; mostrando así un efecto parábola de la concentración del polielectrolito.

En la Figura 5.38 se muestran los resultados de la energía estática de arrastre de las membranas modificadas con polianilina en función de la concentración de PESNa. En la primera parte se observa un leve incremento de la energía estática de arrastre, el cual luego cae cuando la concentración es 10 mM o mayor.

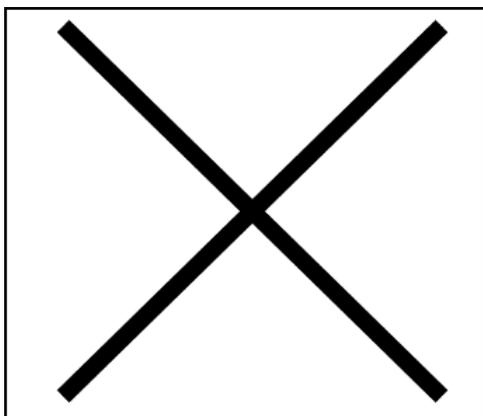


Figura 5.38. Energía estática de arrastre de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.

Como era de esperarse, los resultados de la rugosidad presentan la misma tendencia que el ángulo de contacto. Esto indica que en un principio la rugosidad se incrementa ligeramente, como resultado de favorecer la polimerización de polianilina cuando la concentración de PESNa aumenta de 0 a 5 mM y por la formación de las aglomeraciones en los depósitos de acuerdo con lo reportado en la literatura [41]. Cuando la concentración de PESNa es 10 mM, se presenta la menor energía estática de arrastre, lo cual coincide con el resultado del ángulo de contacto. Este dato, el cual se presenta muy alejado del resto de los otros valores, indica que hubo uno de los efectos comunes durante este tipo de análisis: el atrapamiento de moléculas de agua entre los “poros” de una superficie rugosa, como es el caso de los depósitos de las membranas de este estudio.

En la Figura 5.39 se muestran los resultados del número de transporte de nitrato de las membranas modificadas con PANi y en función de la concentración de PESNa. Se aprecia que el número de transporte de este ión, a través de la membrana, no es alterado por la concentración de polielectrolito. Este comportamiento en el número de transporte de este ión, estaría condicionado por dos factores. Uno es que, el paso del ion solvatado, para una mayor presencia de una red de PANi densa, estaría siendo dificultado dada la esfera de solvatación

del ion. Sin embargo, ya que los grupos amino de la PANi son afines a este ion, esa obstaculización se ve compensada por la afinidad del grupo amino. De igual manera, conforme sigue aumentando la concentración de PESNa, teóricamente habría menos PANi que atrajera el paso del nitrato, pero eso es también compensado por la higroscopicidad del polielectrolito que permite también el paso del ion.

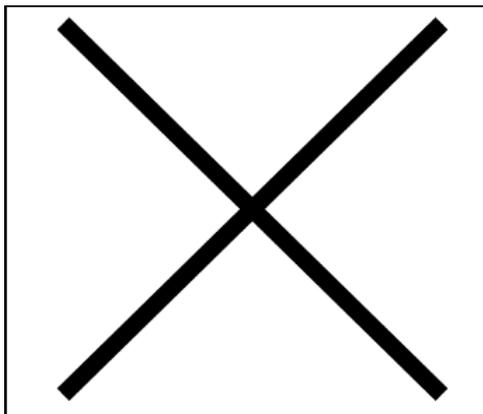


Figura 5.39. Número de transporte de nitrato de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.

En la Figura 5.40 se muestran los resultados del número de transporte de cloruro a través de las membranas modificadas con PANi y en función de la concentración de PESNa. Se observa una tendencia a disminuir cuando la concentración está entre 0-5 mM, para luego volver a aumentar cuando los valores son de 5 a 20 mM.

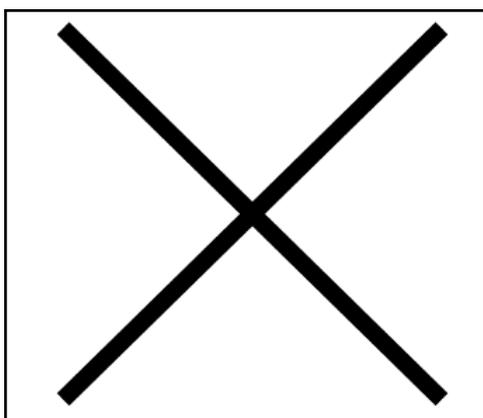


Figura 5.40. Número de transporte de cloruro de las membranas modificadas con PANi e inclusiones de PESNa en función de la concentración de PESNa.

Conforme se incrementa la concentración de PESNa en la solución, el número de transporte del cloruro tiende a disminuir. Esto estaría relacionado con que la polimerización de polianilina es favorecida, la cual se ha reportado polimeriza en forma desordenada [41]. El entrelazamiento de las cadenas de este polímero produce mayor rugosidad en el depósito y

dificulta el paso de este ion por ser mayormente hidratado y poseer una energía de hidratación mayor (Tabla 5.6). Esta disminución en el transporte del ion cloruro se atribuye a la higroscopicidad del polielectrolito que, de cierta manera, ejerce atracción sobre el ión hidratado. Como se ha mencionado anteriormente, a mayor concentración de PESNa en la solución de síntesis, se espera mayor cantidad de éste en el depósito. Sin embargo, se observa en todos los resultados un efecto parábola de la concentración de PESNa, que influye en cada propiedad estudiada. Por lo tanto, cuando la concentración de PESNa aumenta de 5 a 20 mM el número de transporte aumenta, debido a que el polielectrolito nuevamente provoca el efecto opuesto que cuando se agregó en una concentración de 0 a 5 mM.

Referencias bibliográficas

- [1] J. Wee Ling, A. Khan, B. Saad, S. Ghani; Electro polymerized 4-vinyl pyridine on 2B pencil graphite as ionophore for cadmium (II); *Talanta* 88 (2012) 477.
- [2] A. Mohanty, S. Devaraju, N. Kim, H. Paik; Synthesis and characterization of poly (ether sulfone) block copolymers containing pendent quaternary ammonium-and imidazolium groups as anion exchange membranas; *Solid States Ionics* 314 (2018) 46.
- [3] N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande, C. Larchet, L. Dammak, M. Fomenko, Y. Volkovich; Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques; *Adv. Colloid Interface Sci.* 246 (2017) 196-216.
- [4] R. Jin, H. Xu, J. Easa, A. Chapero, C. O'Brien; Cycloaddition of CO₂ to Epichlorohydrin over Pyridine, Vinylpyridine, and Poly(vinylpyridine): The Influence of Steric Crowding on the Reaction Mechanism; *J. Phys. Chem. C* 127-3 (2023) 1441.
- [5] W. Huang, B. Humphrey, A. MacDiarmid; Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 82 (1986) 2385.
- [6] R. Torresi, S. Cordoba, C. Gabrielli, M. Keddad, H. Takenouti; Quartz crystal microbalance characterization of electrochemical doping of polyaniline films; *Synth. Met.* 61 (1993) 291.
- [7] D. Grata, D. A. Buttry; Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3574.
- [8] B. Conway; *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*; Springer Science & Business Media, Canada (2013) 223-514.
- [9] K. Pandey, P. Yadav, I. Mukhopadhyay; Elucidating the effect of copper as a redox additive and dopant on the performance of a PANI based supercapacitor; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 878.
- [10] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti; Zinc Oxidation and Redeposition Processes in Aqueous Alkali and Carbonate Solutions; *Electrochim. Acta* 35 (1990) 263.
- [11] B. Conway, D. Kannangara; Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions: II. Distinction between dissolution and oxide film formation processes; *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 906.
- [12] B. Conway, V. Birss, J. Wojtowicz; The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors, *J. Power Sources* 66 (1997) 1.

- [13] J. Xing, M. Liao, C. Zhang, M. Yin, D. Li, Y. Song; The effect of anions on the electrochemical properties of polyaniline for supercapacitors; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 14030.
- [14] C. Odin and M. Nechtschein; Slow relaxation in conducting polymers; *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1114.
- [15] C. Odin, M. Nechtschein; Slow relaxation in conducting polymers: influence of the wait; *Synth. Met.* 55-57 (1993) 1287.
- [16] G. Inzelt; Role of polymeric properties in the electrochemical behaviour of redox polymer-modified electrodes potential; *Electrochim. Acta* 34 (1989) 83.
- [17] J. Shen, S. Shahid, I. Amura, A. Sarihan, M. Tian, E. Emanuelsson; Enhanced adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solutions by polyacid doped polyaniline; *Synth. Met.* 245 (2018) 151.
- [18] D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan and S. Patil; Adsorption and Desorption Kinetics of Anionic Dyes on Doped Polyaniline; *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 2293.
- [19] T. Luo, S. Abdu, M. Wessling; Selectivity of Ion Exchange Membranes: A Review; *J. Membr. Sci.* 555 (2018) 429.
- [20] R. Nagarale, G. Gohil, V. Shahi, G. Trivedi, R. Rangarajan; Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranas; *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 162.
- [21] M. Shahadat, R. Bushra, M. Ramir, M. Rafatullaha, T. Tow; A comparative study for the characterization of polyaniline based nanocomposites and membrane properties; *RSC Adv.* 4 (2014) 20686.
- [22] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi; Knowledge about polymer surfaces from contact angle measurements; *Adv. Colloid Interface Sci.* 32 (1990) 79.
- [23] R. Hebbbar, A. Isloor, A. Ismail; Contact Angle Measurements; *Membr. Charact.*; Elsevier (2017) 219.
- [24] D. Kwok¹, A. Neumann; Contact angle measurement and contact angle interpretation; *Adv. Colloid Interface Sci.* 81 (1999) 167.
- [25] R. Good; Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review; *J. Adhesion Sci. Technol.* 6 (1992) 1269.

- [26] K. Law; Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right; *J. Phys. Chem. Letters*, 5 (2014) 686.
- [27] Y. Baek, J. Kang, P. Theato, J. Yoon; Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study; *Desalination* 303 (2012) 23.
- [28] H. Kawashima, R. Okatani, H. Mayama, Y. Nakamura S. Fujii; Synthesis of hydrophobic polyanilines as a light-responsive liquidmarble stabilizer; *Polymer* 148 (2018) 217.
- [29] S. Bhandari; Polyaniline: structure and properties relationship, *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*; Elsevier (2018) 23.
- [30] C. Zhou, X. Gong, J. Han; Hydrophobic and high adhesive polyaniline layer of rectangular microtubes fabricated by a modified interfacial polymerization; *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 124.
- [31] H. Kawashima, R. Okatani, H. Mayama, Y. Nakamura S. Fujii; Synthesis of hydrophobic polyanilines as a light-responsive liquid marble stabilizer; *Polymer* 148 (2018) 217.
- [32] H. Adelkhani, K. Didehban, R. Dehghan; Fabrication and characterization of polyaniline-graphene composite as electrode in electrochemical capacitor; *Iran. J. Mat. Sci. Eng.* 13 (2016) 29.
- [33] X. Zhou, Z. Zhang, X. Men, J. Yang, X. Xu, X. Zhu, Q. Xue; Fabrication of superhydrophobic polyaniline films with rapidly switchable wettability; *App. Surf. Sci.* 258 (2011) 285.
- [34] R. McCall, J. Ginder, J. Leng, H. Ye, S. Manohar, J. Masters, G. Asturias, A. MacDiarmid, A. Epstein; Spectroscopy and defect states in polyaniline; *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5202.
- [35] J. Pouget, M. Józefowicz, A. Epstein, X. Tang, A. MacDiarmid; X-ray structure of polyaniline; *Macromolecules* 24 (1991) 779.
- [36] F. Ofori, G. Tomboc, S. Kwofie, H. Kim; Electrospun carbon nanofiber-carbon nanotubes composites coated with polyaniline with improved electrochemical properties for supercapacitors; *Electrochim. Acta* 259 (2018) 1110.
- [37] P. Chakraborty, A. Kothari, R. Nagarajan; Highly ordered polyaniline as an efficient dye remover; *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 429.

- [38] Comparison table for detailed specification of Cation/Anion exchange membrane; Available at: http://www.astom-corp.jp/en/product/images/astom_hyo.pdf. (Accessed: 29th November 2016).
- [39] S. Sekharredy, T. Babu, P. Sreeharireddy; Voltammetric Determination of Bromethalin by using Polymer Coated Ion Selective Bare Carbon Electrode; *Int. J. nanotechnol. Med. & Eng.* 2 (2017) 1.
- [40] N. Al-Thani, M. Hassan, J. Bhadra; Polyaniline/Polystyrene Blends: In-Depth Analysis of the Effect of Sulfonic Acid Dopant Concentration on AC Conductivity Using Broadband Dielectric Spectroscopy; *Int. J. Polymer Sci.* 2018 (2018) 1.
- [41] M. García, M. Pastor, F. Epron, A. Sepúlveda; Proposed mechanisms for the removal of nitrate from water by platinum catalysts supported on polyaniline and polypyrrole; *Appl. Cat. B: Environ.* 225 (2018) 162.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la técnica de voltamperometría cíclica permitió observar la electroactividad de la membrana sin modificar. Dicha electroactividad corresponde a procesos faradaicos irreversibles asociados, posiblemente, a la vinilpiridina, la cual es una sustancia empleada en la síntesis de las membranas de intercambio iónico y se encuentra en todo el volumen de la membrana.

La síntesis electroquímica, mostró que un barrido de potencial entre los límites de -100 a 900 mV, durante 80 ciclos, produce una disminución del contenido de agua y un aumento en la resistencia iónica en la membrana comercial, debido a una posible degradación de la vinilpiridina. Además, se observó una ligera disminución del número de transporte del ion cloruro, pero no del ion nitrato, debido a que el ion cloruro está más hidratado que el ion nitrato. La imposición de un pulso de potencial de -200 mV, ocasionó un cambio considerable en el número de transporte del ion cloruro y del ion nitrato, en función del tiempo del pulso. Esto fue resultado del efecto del pulso de potencial sobre los posibles residuos de la vinilpiridina (VP). Particularmente, en el número de transporte del ion nitrato, el aumento es probablemente debido a que la vinilpiridina forma agrupamientos menos compactos que dificultan su paso; además, tiene afinidad por la vinilpiridina. El caso contrario se observa para el ion cloruro.

Con respecto al el efecto memoria del polímero conductor sobre las propiedades de transporte de las membranas de intercambio iónico, la modificación con polianilina y la imposición de un

pulso de -200 mV, mostraron que el número de transporte del ion cloruro presentó una disminución, en función del tiempo del pulso; sin embargo, esta disminución no coincide con la que se presentó en la membrana sin modificar, esto debido a la presencia de la polianilina en la membrana. Además, la forma producida de polianilina, por el pulso de potencial, fue la leucoemeraldina, la cual, al presentar un mayor entrecruce de sus cadenas, dificultó más el paso del ion cloruro debido a su mayor esfera de solvatación.

Los resultados de energía estática de arrastre y análisis por microscopía de barrido electrónica indicaron una superficie cada vez más rugosa, con respecto al tiempo de pulso, lo que influyó en el número de transporte de la membrana. La resistencia iónica de la membrana presentó un aumento considerable, en función del tiempo de pulso, lo cual fue asociado a cambios en el balance hidrofóbico/hidrofílico de la membrana y/o estrechamiento de los canales de esta. El ángulo de contacto y contenido de agua confirmó que el incremento en la resistencia iónica fue por causa de cambios estructurales en el polímero conductor, al promover la forma reducida leucoemeraldina, no conductora de la polianilina, debido al pulso de potencial. Ese comportamiento también fue observado en un aumento del ángulo de contacto y una disminución del contenido de agua, valores menores con respecto a la membrana sin modificar. El número de transporte del ion nitrato aumentó conforme se incrementó el efecto de relajación del polímero conductor. Se pudo establecer que ese efecto es inducido por el pulso de potencial, por lo que a mayor tiempo de exposición al pulso, se espera que el efecto de relajación aumente y con ello se favorezca la formación de la PANi reducida, leucoemeraldina. Debido a la característica hidrofóbica de la leucoemeraldina, el ion nitrato, que es menos hidratado que el ion cloruro, y además es afín a la polianilina, atravesó con mayor facilidad la membrana, lo que indicó que la selectividad de la membrana modificada es mayor para iones menormente hidratados.

La modificación de membranas por un compósito polímero conductor/polielectrolito, conformado por polianilina/poliestirensulfonato de sodio, mostró que el polielectrolito actúa como promotor de la polimerización de la polianilina porque disminuye o elimina la formación de subproductos.

Cuando la concentración del polielectrolito fue de 0-5 mM, la capacidad de intercambio, el ángulo de contacto y la energía estática de arrastre aumentaron, mientras que la resistencia

iónica y el número de transporte del ion nitrato permanecieron prácticamente constante, pero el número de transporte del ion cloruro disminuyó. Esto fue debido a que la presencia del polielectrolito, además de favorecer la polimerización de polianilina, genera interacciones complejas, en conjunto con la PANi, hacia los iones que intentan atravesarla. Además, influye de forma intrincada en las propiedades de la membrana modificada.

El polielectrolito afectó estéricamente al ion cloruro, limitando su paso a través de la membrana, pero no al ion nitrato, debido a que presenta una esfera de solvatación menor. Este mismo efecto estérico y promotor de la polimerización provocó que las cadenas poliméricas de la polianilina fueran más aleatorias y entrelazadas, produciendo una superficie más rugosa e hidrofóbica.

Como perspectiva de este trabajo, se debe ahondar en el efecto del polielectrolito para concentraciones mayores, y evaluar la selectividad de las membranas modificadas en algún proceso de purificación; por ejemplo, electrodiálisis, considerando los dos iones estudiados.

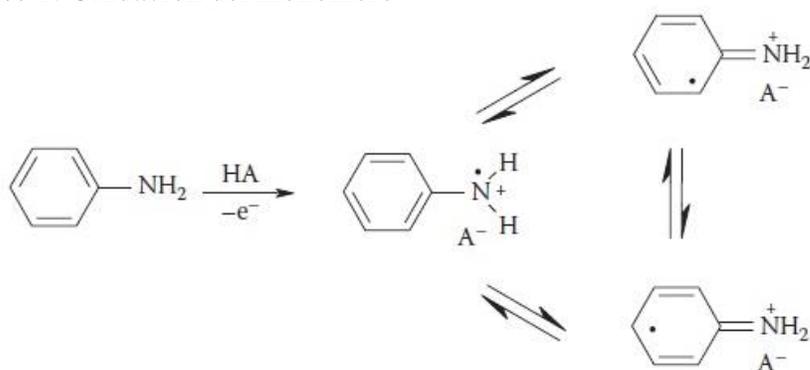
ANEXO

Electropolimerización de anilina

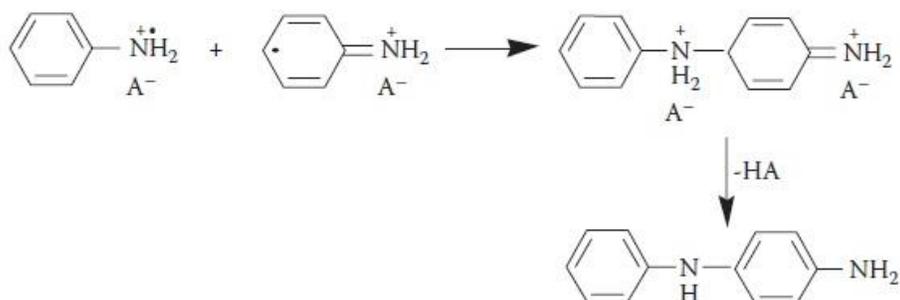
La electropolimerización de la anilina se realizó en medio ácido, generalmente a pH menor o igual a 2. En este caso la concentración, la naturaleza del dopante, la temperatura y el pH, influyen en el proceso de polimerización. Se considera que la velocidad de la reacción es controlada por el primer paso, el cual la formación del catión de anilina por oxidación de la superficie del electrodo. Posteriormente los cationes formados se acoplan formando un dímero, el cual se oxida sobre la superficie del electrodo y nuevamente se acopla a otro oligómero generando así la propagación de la cadena. Finalmente, el polímero se dopa debido a la presencia del ácido.

En un principio, el nitrógeno del grupo imino puede protonarse completamente o sólo en parte, dando lugar a las diferentes sales mencionadas, cuyo grado de protonación depende del estado de oxidación y del pH del ácido empleado. La sal de emeraldina puede obtenerse química o electroquímicamente mediante la polimerización oxidativa de anilina, y puede ser desprotonada con una solución acuosa de hidróxido de amonio para obtener su sal base.

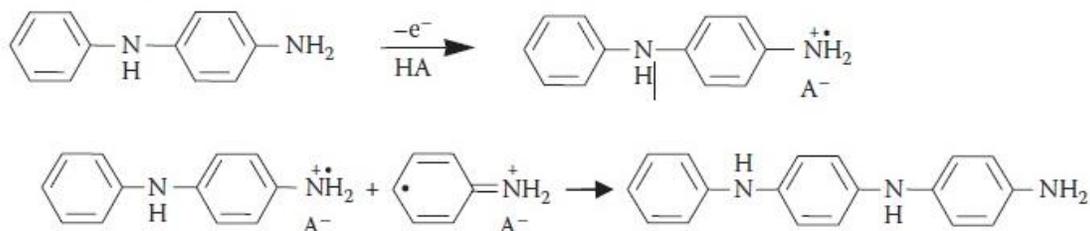
Paso 1. Oxidación del monómero



Paso 2. Acoplamiento de radicales y re-aromatización



Paso 3. Propagación de la cadena



Paso 4. Oxidación y dopado del polímero

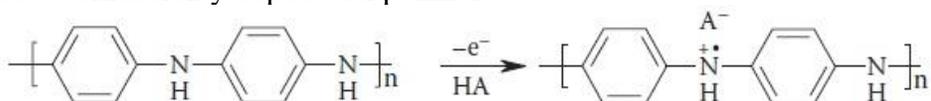


Figura a.1 Mecanismo de electropolimerización de polianilina [1].

Entre las características de la polianilina que la convierten en un material idóneo para la modificación superficial de las membranas de intercambio iónico están su flexibilidad y la capacidad de modular su conducción eléctrica. En este sentido, el polímero conductor puede introducirse a la membrana sin alterar su resistencia mecánica, de tal forma que no la vuelve quebradiza o dura, y dependiendo de las necesidades de la membrana, puede conferírsele o no la capacidad de conducir la corriente eléctrica.

Referencias bibliográficas

- [1] G. Wallace, G. Spinks, L. Kane, P. Teasdale; Conductive electroactive polymers; CRC Taylor & Francis, Second edition; New York (2003).