



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA



**“Preparación y Caracterización de Membranas
de Intercambio Iónico a Partir del Anclaje de
Dendrímeros PAMAM en una Base Polimérica
de Acetato de Celulosa”**

PRESENTADO POR:

Q. Janet Ledesma García

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

RESUMEN

En este trabajo se desarrollaron membranas selectivas al paso de aniones y/o cationes, mediante la modificación de una base polimérica de acetato de celulosa con dendrímeros PAMAM Generaciones 3.5 y 4 y polímeros alifáticos.

La modificación se realiza incorporando, mediante la aplicación de fuerzas mecánicas el polímero alifático en la estructura de la base polimérica de celulosa, y con la formación de enlaces covalentes, por acción de una carbodiimida, se incorpora el material dendrítico.

Las membranas así preparadas son caracterizadas química, física y espectroscópicamente. La capacidad de intercambio iónico (mmol. g^{-1}) determinada para éstos materiales se encuentra dentro del intervalo reportado para las membranas de intercambio iónico comerciales. Los valores de pK_a determinados muestran que los dendrímeros son las especies que participan mayoritariamente en el intercambio iónico.

Las membranas preparadas se evaluaron en presencia de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ a diferentes valores de pH, mostrando que la permeabilidad de la especie electroactiva se ve favorecida por la oposición de cargas entre el dendrímero y la misma, y un bloqueo evidente es observado cuando, tanto el dendrímero como el complejo, muestran cargas iguales. Estudios de impedancia electroquímica muestran que las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM poseen mayor selectividad para iones multivalentes que ciertas membranas de intercambio iónico comerciales.

ABSTRACT

In this work novel ion-selective membranes were prepared by means of non-covalent modification of a cellulose acetate polymer with aliphatic polymeric chains covalently linked in a further stage of the preparation process, to commercial Starbust PAMAM dendrimers generations 3.5 and 4. Aliphatic polymer incorporation within the porous cellulose acetate membrane, was performed using mechanical forces which resulted in modified substrates susceptible to covalent adsorption of the relevant dendritic materials via formation of amide bonds.

The ion-exchange membranes thus prepared, were characterized by chemical, physical as well as spectroscopic measurements. The ion exchange capacity of these materials (mmol.g^{-1}) falls within the range that characterize commercial ion exchange membranes. The measured pK_a values of ion exchange groups in these novel materials, suggest that the dendrimer peripheric functional groups are the species that participate for the most part in the ion exchange events.

The prepared membranes were also evaluated for their ion exchange permeability using chronoamperometry and current sampled voltammetry experiments involving the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ species at different pH values. As expected, whereas permeability is favored by opposite charges between the dendrimer and the electroactive probe, a clear blocking effect takes place when the charge in the dendritic polymer and the electroactive complex is the same. Studies of electrochemical impedance spectroscopy on the other hand, show that the PAMAM modified membranes are characterized by larger selectivity for multivalent ions when compared to a couple of commercial ion exchange membranes.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Q. Janet Ledesma García

DIRIGIDA POR

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

SINODALES

Dr. Luis A. Godínez Mora Tovar
Presidente

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdova
Secretario

Firma

Dr. Roberto Hernández Castellanos
Vocal

Firma

Dr. René Antaño López
Suplente

Firma



Este trabajo fue realizado en el **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)** como parte del proyecto J-34905-E del **CONACyT**, bajo la dirección del Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar.

Agradezco al **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)** y al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por las facilidades brindadas y por el apoyo económico para la realización del presente proyecto.

A la memoria de mi querido y entrañable amigo:
Carlos Cuitláhuac Ortiz Éxiga,
por *ser y estar*.

Con todo mi amor a la mejor parte de mi vida y a quienes debo lo que soy: Mis
Padres, Antonio y Ramona.

Con gran cariño y agradecimiento a mis hermanos: Madri, Juanito, Marín, Rosy,
Toño, Lupe y Yaye, por estar presentes en cada uno de mis momentos.

Con todo mi corazón, a mis incomparables y amados sobrinos,
muy en especial a Fito:
Mi amigo, mi compañero, mi hermano.

A mis queridos cuñados (as).

Por su sincera y valiosa amistad: Erika, Edgar Jesús, Miguel, Juan, Juan Manuel,
Jorge Uribe, Alejandro Tamayo y Oscar (HR), quienes se han convertido
en una parte muy especial e importante.

Con inmenso cariño a Angélica y Marisol, por la invencible fuerza que nos ha
mantenido unidas: la amistad.

A Eduardo, mi fuente de energía e inspiración. Por enseñarme a
luchar contra todo, por lo que se ama.

Agradecimientos

Con toda mi admiración al Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar por su paciencia, confianza, por ser el mejor asesor y amigo.

Al Honorable Jurado:

Dr. René Antaño, Dr. Gabriel Trejo, Dr. Roberto Hernández y Dr. Luis A. Godínez, por sus acertados comentarios y sugerencias acerca de esta tesis.

A todas las personas que contribuyeron para la realización de este trabajo:

Dr. Germán Orozco, Dr. José de Jesús Pérez, I.Q.M. Arturo Corona,
Dr. Gabriel Trejo, Dr. Federico Castañeda y
Dr. René Antaño.

A mis profesores, quienes contribuyeron en mi formación:

Dr. Yunny Meas, Dr. Leonardo Salgado, Dr. Germán Orozco,
Dr. Luis A. Godínez y Dr. Gabriel Trejo.

A mis compañeros del grupo de investigación, gracias por su paciencia, comentarios y sugerencias acerca de este trabajo.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1. Membranas de Intercambio Iónico, su Importancia, Propiedades y Nuevos Materiales para su Preparación 1

- 1.1 Introducción 2
- 1.2 Importancia y definición de las membranas 3
 - 1.2.1 Clasificación de las membranas 5
 - 1.2.2 Membranas de intercambio iónico 6
 - 1.2.3 Composición química de las membranas de intercambio iónico 9
 - 1.2.4 Propiedades de las membranas de intercambio iónico 10
 - 1.2.5 Principales problemas asociados a las membranas de intercambio iónico y la búsqueda de nuevos materiales para su preparación 13
- 1.3 Materiales dendríticos: avances de la química supramolecular 17
 - 1.3.1 Síntesis de los dendrímeros 20
 - 1.3.2 Dendrímeros poli(amidoamina), PAMAM 21
 - 1.3.3 Aplicaciones de los polímeros dendríticos 24
- 1.4 Formación de un enlace covalente, *vía amida*, entre –COOH y –NH₂ 28

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS 30

CAPÍTULO 2. Síntesis y Caracterización Preliminar de Membranas de Intercambio Iónico Basadas en Dendrímeros PAMAM 33

- 2.1 Resumen 34
- 2.2 Acetato de celulosa 34

- 2.3 Modificación de la base polimérica de acetato de celulosa con polímeros lineales y dendrímeros PAMAM **35**
 - 2.3.1 Método de síntesis 1 **35**
 - 2.3.2 Caracterización de las membranas modificadas: determinación de la capacidad de intercambio iónico **37**
 - 2.3.3 Efecto de la concentración de dendrímero en la capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas **40**
 - 2.3.4 Variación al método de síntesis 1 de la membrana de acetato de celulosa: método de síntesis 2 **41**
 - 2.3.5 Método de síntesis 3 **46**
 - 2.3.6 Modificación al método de síntesis 3 de las membranas de acetato de celulosa **48**
 - 2.3.7 Efecto de la concentración de EDC en la capacidad de intercambio iónico para una membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC **50**

CAPÍTULO 3. Caracterización Química, Morfológica y Espectroscópica de las Membranas de Intercambio Iónico Basadas en Dendrímeros PAMAM 52

- 3.1 Resumen **53**
- 3.2 Determinación del pK_a de los participantes en el intercambio iónico **54**
- 3.3 Caracterización del enlace covalente formado entre el dendrímero y el polímero lineal **57**
- 3.4 Caracterización morfológica de las membranas de intercambio iónico por microscopía de barrido electrónico (SEM) **59**
- 3.5 Caracterización espectroscópica de las membranas de intercambio iónico por la técnica de Micro-Raman **61**

CAPÍTULO 4. Evaluación de la Permeabilidad y Caracterización Electroquímica de las Membranas de Intercambio Iónico 67

- 4.1 Resumen **68**

- 4.2 Evaluación de la permeabilidad de las membranas de intercambio iónico en presencia de especies electroactivas a diferente pH **69**
- 4.2.1 Evaluación de la permeabilidad de las membranas de intercambio iónico de acetato de celulosa en presencia de especies electroactivas a diferentes valores de pH: modificación al método de síntesis 3 **78**
- 4.2.2 Evaluación de la permeabilidad de las membranas de intercambio iónico de acetato de celulosa en presencia de especies electroactivas a diferentes valores de pH: Capacidad de intercambio de $0.7044 \text{ mmoles.g}^{-1}$ para las membranas catiónicas **82**
- 4.2.3 Cálculo del coeficiente de transferencia de masa m_0 de $[\text{RU}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{FE}(\text{CN})_6]^{3-}$ en presencia de membranas modificadas, sin modificar y sin membrana **85**
- 4.3 Caracterización electroquímica de las membranas de intercambio iónico: estudios de impedancia electroquímica **88**

CONCLUSIONES 97

REFERENCIAS 100

ANEXOS 110

- (I) Parte experimental **111**
- (II) Fundamentos de las técnicas empleadas en la caracterización de las membranas modificadas **114**
- (III) Principales características de las membranas comerciales Ionac[®] de Sybron Chemicals INC **122**

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- 1.1 Definición de membrana selectiva **3**
- 1.2 Componentes de la membrana plasmática **4**
- 1.3 Relación entre el tamaño del poro y el mecanismo de separación de la membrana **6**
- 1.4 Esquema de una membrana de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico **7**
- 1.5 Estructuras moleculares de los principales materiales orgánicos empleados en la síntesis de membranas de intercambio iónico **8**
- 1.6 Estructura química general de una membrana perfluorada Nafion® **10**
- 1.7 Estructura de α -Ciclodextrina (6 unidades de D-Glucosa) **14**
- 1.8 Esquema representativo de la permeabilidad de especies iónicas de acuerdo a la carga de los grupos iónicos fijos obedeciendo a diferentes valores de pH **16**
- 1.9 Estructura tridimensional de los polímeros dendríticos **18**
- 1.10 Multiplicación de dendrones para la construcción de un dendrímico **19**
- 1.11 Ambientes químicos presentes en un dendrímico **19**
- 1.12 Inclusión de especies provenientes del medio en las cavidades internas de una molécula dendrítica **20**
- 1.13 Método divergente para la síntesis de los dendrimeros **21**
- 1.14 Método convergente para la síntesis de los dendrimeros **21**
- 1.15 Ruta sintética para la preparación de un dendrímico Poli(amidoamina) PAMAM Generación 2 **22**
- 1.16 Áreas de investigación beneficiadas con la química de los dendrimeros **24**
- 1.17 Síntesis de nanopartículas metálicas dentro de un dendrímico **25**
- 1.18 Electrodo de oro modificado con ácido 3-mercaptopropiónico y PAMAM G4, empleado para detectar especies orgánicas halogenadas **26**
- 1.19 Esquema ilustrativo de la polarización de la película de gantréz y dendrimeros en función del pH **27**

CAPÍTULO 2

- 2.1 Monómero de acetato de celulosa **34**
- 2.2 Método 1 de síntesis de las membranas de acetato de celulosa **37**
- 2.3 Determinación de la capacidad de intercambio iónico mediante el método de Fisher y Kunin **38**
- 2.4 Gráfica de capacidad de intercambio iónico vs concentración de PAMAM **41**
- 2.5 Método de síntesis 2 de las membranas modificadas **43**
- 2.6 Curvas de titulación de las membranas de modificadas y sin modificar para la determinación de la capacidad de intercambio iónico **44**
- 2.7 Efecto de la concentración de EDC en la capacidad de intercambio iónico (mmol.g^{-1}) para una membrana modificada con PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC **50**

CAPÍTULO 3

- 3.1 Curvas de titulación de las membranas de acetato de celulosa modificadas con PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC **55**
- 3.2 Curvas de titulación de las membranas de acetato de celulosa modificadas con PEAM ($-\text{COOH}$) + EDC + PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$) **56**
- 3.3 Curvas de titulación de las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM en ausencia de EDC **58**
- 3.4 Microfotografías de barrido electrónico (SEM) de las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM **60**
- 3.5 Espectro de RAMAN de acetato de celulosa **62**
- 3.6 Bandas asignadas a las vibraciones presentes en una amida **63**
- 3.7 Espectros de RAMAN de las membranas modificadas con PAMAM G3.5 **64**
- 3.8 Espectros de RAMAN de las membranas modificadas con PAMAM G4 **65**

CAPÍTULO 4

- 4.1 Esquema representativo de la celda electroquímica utilizada en cronoamperometría **70**

- 4.2 Gráfica de densidad de corriente catódica vs tiempo de monitoreo de la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ **72**
- 4.3 Cronoamperogramas resultantes de la reducción del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en buffer de fosfatos pH 7 ($I=0.1$), en presencia de una membrana sin modificar **73**
- 4.4 Voltamperogramas cíclicos de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM sobre una superficie de oro policristalino **74**
- 4.5 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM en buffer de fosfatos pH 2, 7 y 12 ($I=0.1$), en presencia de una membrana de acetato de celulosa sin modificar **75**
- 4.6 Voltamperogramas a corriente muestreada del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.1mM, en buffer de fosfatos pH 7, 2 y 12 ($I = 0.1$), en presencia de membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM **76**
- 4.7 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM, en buffer de fosfatos pH 7, 2 y 12 ($I = 0.1$), en presencia de membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM **77**
- 4.8 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.1mM, en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12, obtenidos en presencia de membranas modificadas con dendrímeros PAMAM con diferente capacidad de intercambio iónico **79**
- 4.9 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12, obtenidos en presencia de membranas modificadas con dendrímeros PAMAM con diferente capacidad de intercambio iónico **80**
- 4.10 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.1 mM, en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12, en presencia de membranas modificadas con PALA NH_2) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC con diferente capacidad de intercambio iónico **83**
- 4.11 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1 mM, en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12 en presencia de membranas modificadas con PALA NH_2) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC con diferente capacidad de intercambio iónico **84**
- 4.12 Esquema representativo de la celda electroquímica utilizada en los estudios de impedancia electroquímica **89**

- 4.13 Circuito equivalente para el arreglo de la celda electroquímica empleada en impedancia **89**
- 4.14 Espectro de Impedancia electroquímica (Componente real vs. Imaginaria) para Li^+ 0.1M en presencia de una membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC **91**
- 4.15 Resistencia a la transferencia de carga obtenida para acetato de celulosa sin modificar, membranas catiónicas comerciales Sybron® y membranas modificadas con dendrimeros PAMAM G3.5 en presencia de cationes monovalentes, divalentes y trivalentes **92**
- 4.16 Resistencia a la transferencia de carga obtenida para acetato de celulosa sin modificar, membranas aniónicas comerciales Sybron® y membranas modificadas con dendrimeros PAMAM G4 en presencia de aniones monovalentes, divalentes y trivalentes **93**

ANEXOS

- I. Diagrama general de un microscopio electrónico de barrido **114**
- II. Diagrama general de los componentes de un espectrofotómetro Raman **115**
- III. Aspectos básicos de cronoamperometría **117**
- IV. Circuito equivalente de un sistema electroquímico **119**
- V. Representación de las componentes real vs. Imaginaria de la impedancia en el plano complejo para un proceso arbitrario **121**

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

- 1.1 Clasificación de las membranas de acuerdo a su fuerza impulsora **5**
- 1.2 Parámetros estructurales de los dendrímeros PAMAM **23**

CAPÍTULO 2

- 2.1 Resistencia química del acetato de celulosa **35**
- 2.2 Capacidad de intercambio iónico (mmol.g^{-1}) para las membranas de acetato de celulosa ($0.22 \mu\text{m}$ de diámetro de poro) sin modificar y modificadas, empleando el método 1 de síntesis **39**
- 2.3 Valores de capacidad de intercambio iónico determinados experimentalmente para las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM, empleando el método de síntesis 3 **47**
- 2.4 Valores de capacidad de intercambio iónico para las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM **48**

CAPÍTULO 3

- 3.1 Comparación entre los valores de pK_a obtenidos experimentalmente con los valores reportados para los dendrímeros **57**
- 3.2 Vibraciones Raman más importantes observadas en el acetato de celulosa **62**

CAPÍTULO 4

- 4.1 Valores de densidad de corriente límite y producto del coeficiente de transferencia de masa por la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, en presencia de diferentes membranas **86**
- 4.2 Valores de densidad de corriente límite y producto del coeficiente de transferencia de masa por la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, en presencia de diferentes membranas **87**

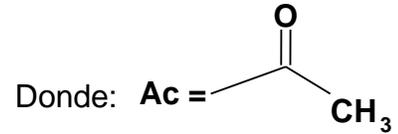
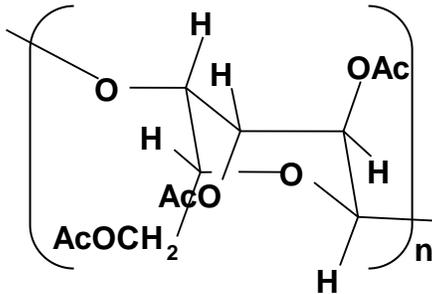
- 4.3 Iones empleados en la determinación de la resistencia, mediante impedancia electroquímica, de las membranas de intercambio iónico **88**
- 4.4 Espesores de las membranas secas y húmedas, determinados mediante perfilometría **95**
- 4.5 Conductividad en $S.m^{-1}$ de las membranas de intercambio iónico en presencia de iones trivalentes 0.1M **96**

ANEXO III

- I. Principales propiedades de las membranas de intercambio iónico Ionac[®] de Sybron Chemicals INC **122**

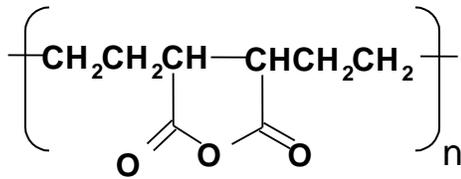
ABREVIATURAS

BASE POLIMÉRICA

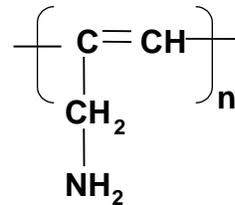


Acetato de Celulosa (**AC**)

POLÍMEROS LINEALES

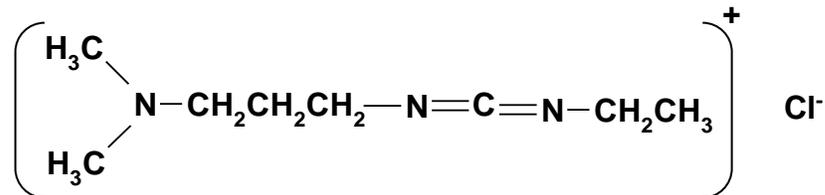


Poli(Etilen-Anhídrido Maleico) (**PEAM**)



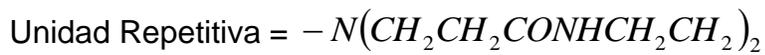
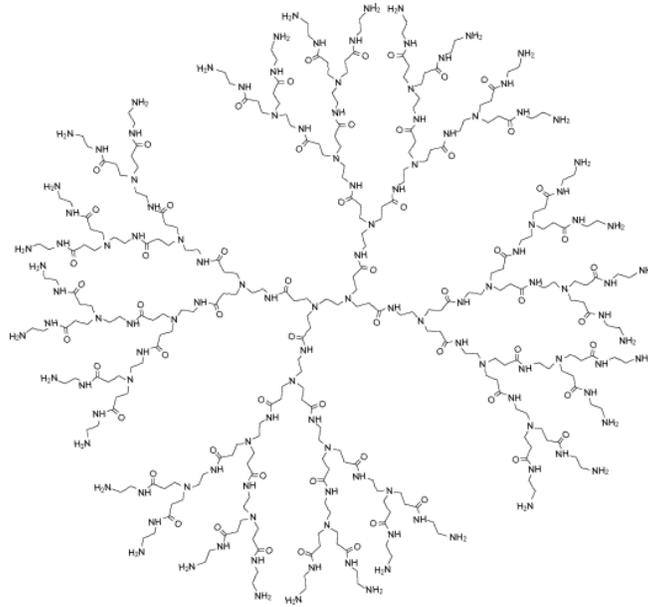
Poli-alilamina (**PALA**)

CARBODIIMIDA



Hidrocloreuro de 1-[3(Dimetilamino)Propil]-3-Etilcarbodiimida (**EDC**)

DENDRÍMEROS



Grupo Funcional Terminal \longrightarrow 64 ($-COOH$)

Poli(amidoamina) Generación 3.5

(PAMAM G3.5)

64 ($-NH_2$)

Poli(amidoamina) Generación 4

(PAMAM G4)

**Membranas de Intercambio Iónico,
su Importancia, Propiedades y
Nuevos Materiales para su
Preparación**

1.1 INTRODUCCIÓN

Los reactivos, productos y materiales de electrodo que intervienen en las reacciones catódicas y anódicas en una celda electroquímica pueden combinarse de alguna manera, provocando cortos circuitos, productos indeseables o en general, accidentes^{1-2,18}. Los investigadores han desarrollado rutas, para prevenir éste tipo de interacciones, como el empleo de separadores especiales tales como macroseparadores, microseparadores y membranas selectivas^{1,2}.

Algunas funciones de los macroseparadores, como por ejemplo hojas plásticas porosas y rígidas, son prevenir el contacto físico entre electrodos, proveer de soporte estructural y promover turbulencia que se traduce en un incremento del coeficiente de transferencia de masa de las especies electroactivas. Los microseparadores permiten, con cierta restricción, el movimiento de electrolito de un lado a otro. Entre ellos se encuentran los diafragmas con asbestos, materiales poliméricos porosos, cerámicas porosas y metales sinterizados¹⁹. Desafortunadamente, estos materiales tienen una contribución óhmica demasiado grande, y esto maximiza el consumo específico de energía⁴.

Por otro lado, actualmente una necesidad creciente sobre el uso del agua de calidad tanto en la población como en la industria, ha producido el crecimiento fuerte en investigación, desarrollo y comercialización de membranas alrededor del mundo^{3,45}.

Este enfoque ha estimulado la síntesis de nuevos materiales poliméricos en diversos grupos en todo el mundo, encaminados al diseño y construcción de membranas con características especiales y cada vez mejores³. Así pues, la combinación de una separación molecular con una interacción no covalente, o sistemas de membrana, ofrecen nuevas oportunidades para aumentar la eficiencia en biotecnología y en la industria química²⁰.

La integración de procesos de membrana en varios sectores industriales se caracterizan por un bajo impacto ambiental, bajo consumo de energía, y alta calidad de productos finales^{18,20}.

1.2 IMPORTANCIA Y DEFINICIÓN DE LAS MEMBRANAS

Los primeros estudios formales sobre membranas se remontan al siglo XVII. En 1748 Abbé Nolet conmocionó al mundo con la ósmosis, al describir la permeación del agua a través de un diafragma¹. No obstante, hasta a principios del siglo XX, las membranas no tuvieron usos o aplicaciones industriales ni comerciales, sin embargo fueron empleadas como herramientas a nivel laboratorio para desarrollar teorías físico-químicas².

El campo de estudio de las membranas se ha desarrollado progresivamente durante las últimas décadas, esto debido a su gran aplicación en diversos procesos^{3-4,30}. En la industria, las membranas son utilizadas para purificar el agua con altas concentraciones de sales, refinamiento de aceites y purificación de farmacéuticos^{2,45}. La electrodiálisis, por ejemplo, es un proceso de separación que involucra una diferencia de potencial eléctrico como fuerza impulsora y en el que las membranas juegan un papel esencial⁴⁻⁶. En este proceso son usadas las membranas de intercambio iónico para separar compuestos cargados. La principal aplicación de la electrodiálisis es la producción de agua potable a partir de agua marina^{5, 7-8}, lo que representa uno de los mercados más crecientes a nivel mundial.

Una definición de membrana es que es un separador entre dos fluidos de diferente composición, el cual, mediante efectos de selectividad favorece el transporte de especies entre ellos⁹. (Figura 1.1)

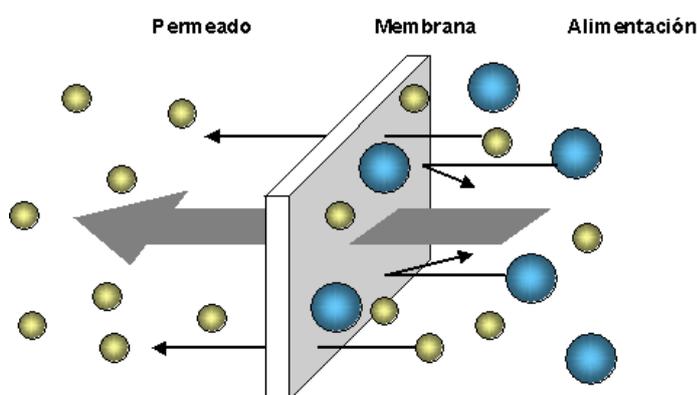


Figura 1.1 Definición de Membrana Selectiva³⁶.

Otra definición interesante es que una membrana es una barrera selectiva entre dos fases¹⁰. La separación puede llevarse a cabo debido a la habilidad de la membrana para transportar un componente de la mezcla más rápidamente que otro componente o componentes.

En general una membrana está constituida de una película delgada de un polímero orgánico, material cerámico²⁵, material inorgánico²⁵ o un líquido^{9,26-28}.

Las membranas naturales juegan un papel importantísimo en la biología, ya que son esenciales para la vida tanto animal como vegetal. Las células están rodeadas por una membrana formada por lípidos, proteínas y glúcidos denominada “membrana plasmática”, que delimita su territorio y controla su contenido químico¹¹. (Figura 1.2)

La membrana plasmática permite a la célula el transporte, mediante un gradiente de concentración, de sustancias esenciales para su funcionamiento, tales como iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} entre otros¹². (Ver figura 1.2)

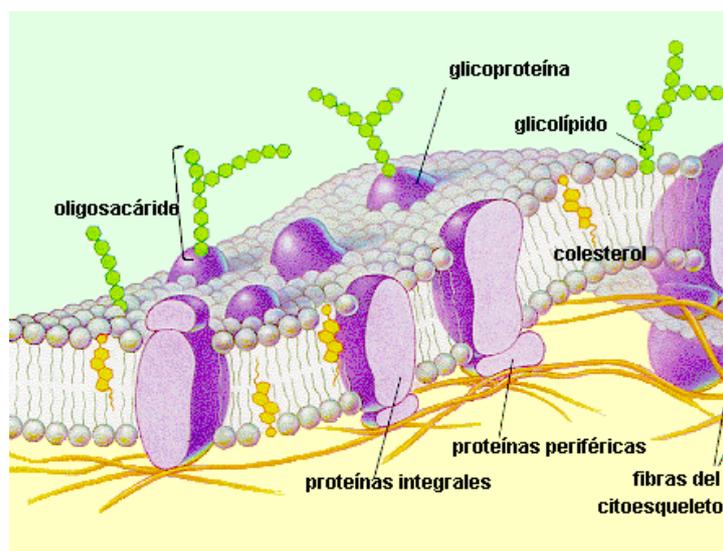


Figura 1. 2 Componentes de la Membrana Plasmática¹³.

También tiene las funciones de reconocimiento y comunicación gracias a las moléculas situadas en la parte exterior de la membrana, que actúan como receptores de sustancias. Y la selectividad que provee, mediante moléculas llamadas ionóforos, los cuales controlan la entrada y salida de iones a la célula¹²⁻¹³.

1.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas se clasifican de acuerdo a diferentes criterios, entre los cuales destaca el mecanismo de separación. Existen tres tipos de mecanismos de separación, los cuales dependen de las propiedades específicas de los componentes que son removidos o retenidos selectivamente por una membrana^{2,10}.

- ❖ Separación basada en diferencias de tamaño,
- ❖ Separación basada en diferencias de solubilidad y difusividad de materiales,
- ❖ Separación basada en diferencias de carga de las especies que serán transportadas (efectos electrostáticos)

Lo anterior se resume en la Tabla 1.1:

Tabla 1.1 Clasificación de las membranas de acuerdo a su fuerza impulsora^{3,9}.

Proceso	Fuerza Impulsora	Permeabilidad	Impermeabilidad	Aplicaciones
Microfiltración	Gradiente de Presión	Agua, sustancias solubles	Sólidos, bacterias	Purificación de Farmacéuticos
Ultrafiltración	Gradiente de Presión	Agua, sales y moléculas pequeñas	Macromoléculas y coloides	Remoción de aceites de emulsiones
Ósmosis Inversa	Gradiente de Presión	Agua	Sólidos suspendidos y especies disueltas	Purificación de agua
Diálisis	Gradiente de Concentración	Iones, moléculas pequeñas	Sólidos	Remoción de ácidos y bases
Electrólisis/ Electrodíálisis	Gradiente de Potencial Eléctrico	Aniones y cationes	Solventes y otras especies disueltas	Electrosíntesis, sensores

El tipo de separación más comúnmente empleado es, en base al tamaño del poro. En este caso, se pueden incluir la microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa^{14, 40}.

En la figura 1.3 se muestra la relación que existe entre el diámetro de poro y el mecanismo de separación en cada membrana.

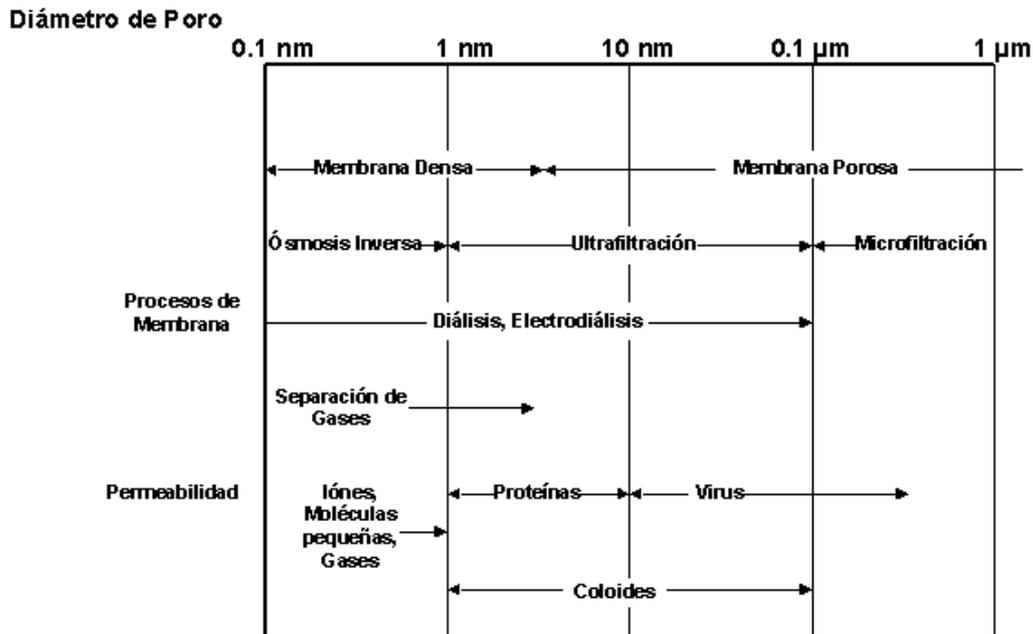


Figura 1.3 Relación entre el tamaño del poro y el mecanismo de separación de la membrana.³

En la tabla 1.1 se incluyen las membranas permeables a aniones y cationes, las cuales emplean como fuerza impulsora un gradiente de potencial eléctrico o bien, atracciones o repulsiones electrostáticas. La importancia de dichas membranas radica en su amplia utilización a escala industrial, por lo cual este trabajo se centrará exclusivamente en las mismas.

1.2.2 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico son materiales poliméricos que incorporan en su estructura centros iónicos capaces de enlazar, mediante interacciones no covalentes, iones de carga opuesta¹⁸. Es decir, diseñados para permitir el paso selectivo de iones, ya sean aniones o cationes^{9,14-15}. La propiedad de separar preferentemente unos iones de otros se conoce como *selectividad*¹⁸.

De este modo, una membrana permeable a cationes está compuesta de polímeros que contienen sustituyentes aniónicos y una membrana permeable a aniones consta de polímeros con sustituyentes catiónicos^{9,4}. (Ver figura 1.4)

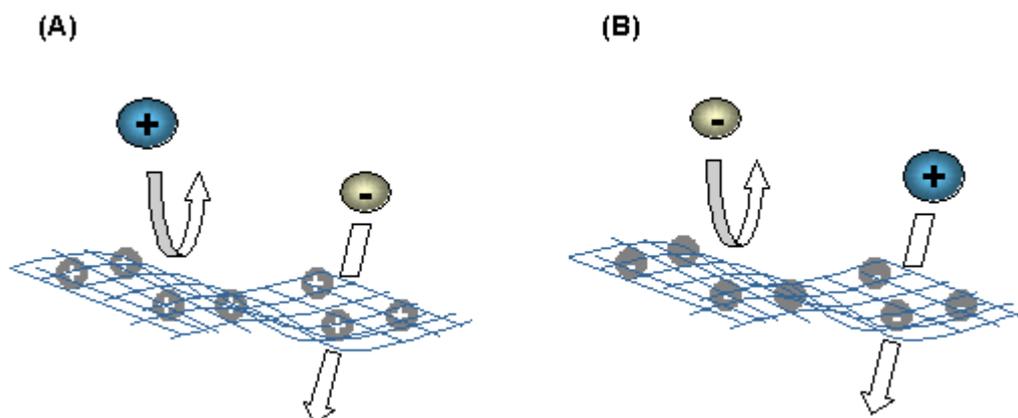


Figura 1. 4 Esquema de (A) Membrana de intercambio aniónico y (B) Membrana de intercambio catiónico.

El transporte de iones en una membrana de intercambio catiónico, por ejemplo, ocurre cuando los cationes móviles son atraídos por los sitios aniónicos fijos, mientras que los correspondientes contra-aniones (llamados *co-iones*) son excluidos, obedeciendo a un efecto de repulsión electrostática. Este efecto es llamado *Exclusión de Donan*³², el cual crea un gradiente de concentración entre la membrana y la disolución.^{2,9,18} El gradiente actúa como fuerza motriz para mantener la electroneutralidad requerida en la membrana. Este movimiento produce un espacio cargado con su correspondiente gradiente de potencial llamado *potencial de Donan*. Este potencial es de suma importancia para la distribución de iones en ambos lados de la interface y por tanto, para la selectividad de la membrana. Un mecanismo similar es empleado para las membranas de intercambio aniónico^{2,9,18}.

Las membranas de intercambio iónico son sintetizadas a partir de cadenas poliméricas como poliestireno, perfluorocarbono, acetato de celulosa^{31,39} y poliacrilonitrilo entre otros; los cuales contienen una concentración significativa de grupos iónicos fijos covalentemente enlazados¹⁸.

Los polímeros ampliamente usados son la celulosa y sus derivados, ya que son materiales de bajo costo, hidrofílicos y de gran resistencia química³⁵. En el tratamiento de agua, las membranas de ésteres de celulosa tienen la ventaja de ser relativamente resistentes al cloro, sin embargo su resistencia térmica no es muy

buena; pero se utilizan ampliamente para desalinización, desendurecimiento, desinfección y clarificación³⁶.

Otra clase importante de membranas poliméricas hidrófilas son preparadas a partir de poliamidas, ya que poseen una mejor estabilidad térmica respecto a las de celulosa, pero tienen gran sensibilidad a la degradación oxidativa y no toleran la exposición al cloro ni siquiera en trazas³⁶. Otra clase ampliamente utilizada de polímeros son las polisulfonas y las polietersulfonas. Estas tienen una muy buena estabilidad química, mecánica y térmica³⁶⁻³⁷.

Las estructuras básicas de una serie de polímeros representativos para preparar membranas se muestran en la figura 1.5.

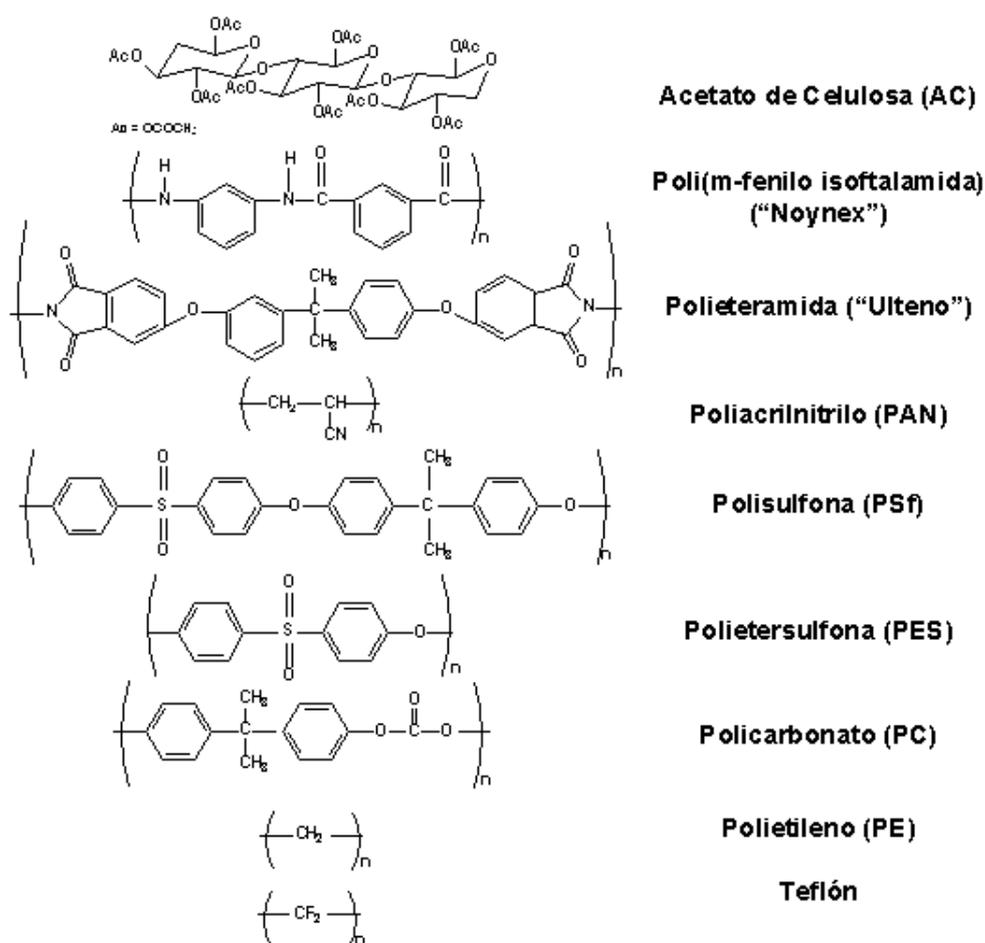


Figura 1.5 Estructuras moleculares de los principales materiales orgánicos empleados en la síntesis de membranas de intercambio iónico.³⁶

Los materiales inorgánicos generalmente poseen mayor estabilidad química, mecánica y térmica en comparación con los polímeros orgánicos. Sin embargo, tienen la desventaja de ser muy frágiles y más caros que las membranas orgánicas. Las membranas cerámicas representan el tipo principal de membranas inorgánicas. Los materiales cerámicos son óxidos, nitruros o carburos de metales, tales como el aluminio, zirconio o titanio.^{25,38}

Los grupos intercambiadores más utilizados en las membranas catiónicas son los $-\text{COO}^-$ (parcialmente disociados en medio acuoso¹⁶⁻¹⁷), $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$.^{4,9} Para las membranas aniónicas, los grupos intercambiadores más utilizados son $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$, $-\text{PR}_3^+$.^{4,9,18,21}

Las membranas de intercambio iónico son la base del desarrollo de los métodos modernos de separación y también elementos centrales en los procesos unitarios para la transformación química^{2,4,14}.

1.2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

De acuerdo a su estructura, las membranas de intercambio iónico pueden ser heterogéneas y homogéneas. Las primeras son preparadas mediante la incorporación de cadenas de un polímero con capacidad de intercambiar iones dentro de una película inerte. Mientras que las homogéneas son construidas a partir de polímeros cuya estructura combina los dos elementos, material inerte para obtener una membrana insoluble, así como la resistencia mecánica y la inclusión de grupos iónicos que permitan el transporte de iones con carga complementaria^{4,9}.

El objetivo es preparar un polímero que sea químicamente estable, y tenga propiedades mecánicas apropiadas, tales como estabilidad, flexibilidad y concentración suficiente de grupos iónicos para asegurar que la membrana tenga aceptable conductividad y selectividad⁹.

De acuerdo a su composición química, algunas de las membranas de intercambio iónico pueden ser perfluoradas y no perfluoradas. Las membranas perfluoradas fueron, inicialmente desarrolladas por Du Pont, a principios de los años sesenta. Han sido ampliamente utilizadas debido a su gran resistencia química y mecánica. Se comercializan con el nombre de Nafión® y su estructura química se basa en un copolímero de tetrafluoroetileno y un éter vinílico perfluorado que porta un grupo terminal sulfónico.^{22-24, 29}

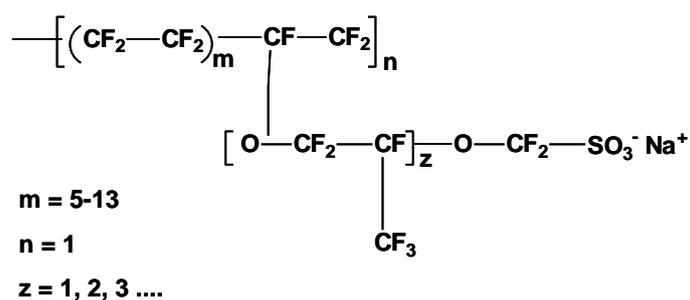


Figura 1. 6 Estructura química de una membrana perfluorada Nafión®.

Las membranas no perfluoradas se encuentran fácilmente disponibles en el mercado, tanto aniónicas como catiónicas. Tienen gran aplicación en electrosíntesis y electrodiálisis y su costo es muy bajo en comparación con las membranas perfluoradas⁴.

1.2.4 PROPIEDADES DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las propiedades más importantes a considerar para la elección de una membrana de intercambio iónico son descritas a continuación.

(I) Composición química y estructura

Todas las propiedades de las membranas están determinadas por la composición del polímero, la naturaleza, número y medio ambiente de los sustituyentes iónicos. Los factores como la longitud, flexibilidad de la cadena e interacciones electrónicas entre el polímero y los grupos intercambiadores, están influenciados por la

organización de los grupos iónicos. La solvatación de los iones y el agua contenida en los poros creados por la agregación de grupos iónicos, son parámetros críticos en la determinación de las propiedades de la membrana, tales como la selectividad.

La elección de los grupos iónicos es crítica porque afecta directamente las interacciones por la migración de los iones, el pK_a del ión polimérico de intercambio^{4,9}, la solvatación del polímero y la naturaleza y magnitud de las interacciones entre los grupos iónicos fijos.

La concentración de los grupos iónicos fijos en la membrana es también crítica, ya que determinará la hidratación del polímero y por lo tanto la conductividad y la selectividad de la membrana.

La conductividad está fuertemente influenciada por el grado de sustitución por los grupos iónicos fijos, mientras que la selectividad está soportada por el entrecruzamiento, el cual limita el contenido de agua en la fase de la membrana³².

En la práctica existe siempre una competencia entre la conductividad y la selectividad. En tanto que la densidad de los grupos iónicos fijos incrementa, el polímero se hidratará más y el resultado provoca una expansión de la estructura que puede conducir a una pérdida de selectividad⁴.

(II) Resistencia Eléctrica

Es de suma importancia que la resistencia eléctrica sea lo más baja posible, con objeto de minimizar el consumo específico de energía. Este punto es especialmente importante en electrodiálisis, donde un alto porcentaje de resistencia eléctrica total del proceso depende de las membranas.³³

La resistencia eléctrica de una membrana depende básicamente de:

- Tipo de grupos intercambiadores de iones. Los grupos poco disociados originan una mayor resistencia eléctrica.
- Grado de entrecruzamiento. (Aumenta con él, debido a la barrera en el paso de los iones, que representa el alto cruzamiento de las cadenas poliméricas en la estructura de la membrana)

- Densidad de cargas fijas en la membrana. (Disminuye al aumentar éste parámetro)
- Espesor de la membrana. (Aumenta con él)

(III) Resistencia Mecánica y Dimensional

Es necesario que las membranas tengan alta resistencia mecánica y una escasa variación en sus dimensiones para evitar rupturas, como consecuencia de las fuerzas que soportan durante su uso⁹.

Ambas propiedades dependen sobre todo, del polímero base del que penden los grupos intercambiadores de iones, así como del grado de entrecruzamiento.

(IV) Resistencia Química

Es fundamental la resistencia química de las membranas sea alta, pues durante su aplicación se encuentran sometidas a diferentes ambientes químicos, como cambios de pH, ambientes oxidantes y/o reductores, presencia de disolventes orgánicos. Esta propiedad depende fundamentalmente, al igual que la resistencia mecánica y dimensional, del polímero base en el que están anclados los grupos intercambiadores de iones⁹.

(V) Resistencia Térmica

También depende del polímero base. Las membranas perfluoradas son estables a temperaturas de hasta 90 °C^{29,34}, mientras que las no perfluoradas comerciales, en general no pueden trabajar a temperaturas superiores a los 60 °C.

(VI) Permeabilidad a Moléculas Neutras

Desafortunadamente las membranas de intercambio iónico son permeables, en cierta extensión, a moléculas no ionizadas. Estas pueden atravesarla mediante eventos de difusión, sobre todo las de menor tamaño. Idealmente, el coeficiente de difusión de estas especies debería ser nulo o muy bajo, puesto que de lo contrario se producirán efectos indeseables.

Este fenómeno, mediante el cual, bajo el efecto del campo eléctrico, el disolvente migra a través de la membrana junto con el ion correspondiente se denomina

Electro-ósmosis^{4,9}. El transporte de disolvente depende de algunos factores, entre los que destacan:

- El tipo de ion que se transporta.
- La concentración de sitios iónicos fijos en la membrana.

Finalmente, se debe tener en cuenta que es difícil optimizar las propiedades de una membrana de intercambio iónico porque, con frecuencia, las variables que las determinan actúan en sentido contrario. Por ejemplo, el aumento del grado de entrecruzamiento favorece la estabilidad mecánica, pero a la vez se incrementa la resistencia eléctrica, y por tanto el consumo energético del proceso.

La necesidad de una elevada selectividad y baja capacidad de electro-ósmosis requieren de una elevada concentración de cargas fijas en la membrana, pero lo anterior supone un incremento en el contenido de agua de la membrana, que a su vez está relacionada con una disminución de sus propiedades mecánicas.

1.2.5 PRINCIPALES PROBLEMAS ASOCIADOS CON LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO Y LA BÚSQUEDA DE NUEVOS MATERIALES PARA SU PREPARACIÓN

La síntesis de las membranas de intercambio iónico presenta varios problemas, entre ellos, destacan la inestabilidad de los grupos intercambiadores de iones en presencia de algunas soluciones concentradas⁴¹, la baja selectividad para algunos iones específicos, es decir, la dificultad para separar iones con la misma densidad de carga⁴²⁻⁴³; así como el bloqueo o contaminación de la membrana a causa de los materiales disueltos o suspendidos en la solución en contacto con ella ^{5,44}, (y el resultado, entre muchos otros, un aumento importante en la resistencia eléctrica)

Por ésta razón, una gran variedad de grupos de investigación alrededor del mundo, han orientado su trabajo hacia la búsqueda de nuevos materiales, tratando de perfeccionar las propiedades de transporte de las membranas de intercambio

iónico. Sata y colaboradores⁴¹ han hecho un trabajo muy extenso e interesante con respecto a la modificación y preparación de membranas de intercambio iónico. Por ejemplo, modificaron membranas de intercambio catiónico comerciales con polianilina y estudiaron sus propiedades de transporte en electrodiálisis. También utilizaron algunos polielectrolitos para modificar las propiedades de transporte de membranas catiónicas^{15,46}, como polietilenimina, cloruro de poli-N-metil-2-metil-5-vinilpiridina entre otros, logrando resultados aceptables.

Otro trabajo consiste en la preparación de membranas de intercambio catiónico a partir de copolímeros de clorometilbenceno y divinilbenceno, o estireno y divinilbenceno, y como intercambiadores se usan grupos fosfóricos y sulfónicos; sus propiedades de transporte se probaron mediante electrodiálisis⁴², especialmente número de transporte relativo entre sitios iónicos y la eficiencia de corriente.

Un trabajo muy interesante es la modificación de membranas de intercambio catiónico comerciales con ciclodextrinas⁴⁷, moléculas que consisten en 6, 7 y 8 unidades de D-glucopiranososa para formar α -, β -, y γ -ciclodextrina respectivamente, con forma de canasta y cuya cavidad interna rígida tiene diámetro desde 4.7 hasta 8.3 Å⁴⁸ (Ver figura 1.7).

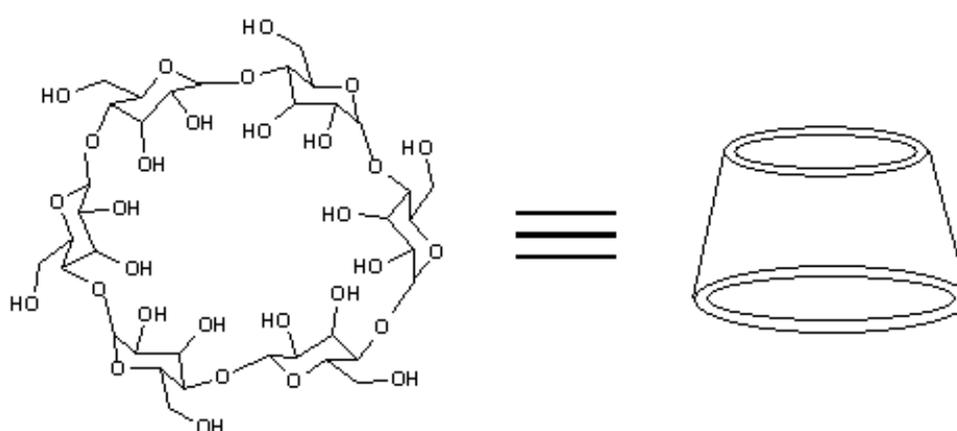


Figura 1.7 Estructura de α -Ciclodextrina (6 unidades de D-Glucosa).⁵²

La finalidad de éste trabajo consistió en aumentar la selectividad de las membranas modificadas con ciclodextrinas, aprovechando sus propiedades de hidrofiliidad en la superficie externa y la naturaleza hidrofóbica de su cavidad interna.^{49,52}

Sin embargo, la adsorción de éstas moléculas en la membrana provocó que la permeabilidad de iones como el Na^+ disminuyera, también el número de transporte de iones Ca^{2+} y Na^+ decrementó, en comparación con las membranas sin modificar. Esto como consecuencia de un incremento en el contenido de agua en la fase de la membrana. Asimismo, la migración de cationes fue retardada, provocando un gran incremento en la resistencia eléctrica de la membrana durante la electrodiálisis.

Por otro lado, las membranas de intercambio aniónico se han preparado mediante la polimerización de cloruro de tetra-alil-amonio, en presencia de moléculas inertes y solubles en agua, y como resultado se han obtenido membranas con alta porosidad⁵⁰. Comúnmente, las membranas de intercambio iónico se han preparado con grupos bencil-trimetilamonio o grupos N-metilpiridina como grupos intercambiadores y se incorporan a ellas moléculas de divinilbenceno para decrementar el tamaño de poro de la membrana⁵¹.

Pyrasch y colaboradores prepararon películas ultradelgadas de hexacianometalatos como el azul de prusia, complejo que resulta de la reacción entre Fe^{2+} con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ las cuales podrían tener una aplicación potencial en membranas de intercambio iónico⁵⁷⁻⁵⁸.

Las películas de azul de prusia son preparadas sobre vidrios cubiertos con ITO (Dióxido de estaño dopado con indio), y posteriormente son recubiertas con una monocapa de Poli(vinil-amina). Finalmente se probaron con diferentes cationes como Mg^{2+} , Na^+ , Li^+ , Cs^+ , K^+ , entre otros. Los resultados fueron buenos para sales de metales alcalinos.

Por otro lado, Bok Lee y colaboradores⁵³, desarrollaron una nueva clase de membranas sintéticas que consiste en un ensamble de nanotubos de oro modificados con compuestos tiolados (cisteína) quimiadsorbidos sobre la superficie del metal⁵⁴⁻⁵⁶ (Figura 1.8). El soporte empleado consistió en un filtro microporoso de

policarbonato, disponible comercialmente, el cual contiene poros cilíndricos del orden de nanómetros.

Los tioles utilizados contienen grupos funcionales ionizados a diferentes valores de pH, de modo que se puede tener control selectivo para el transporte de iones.

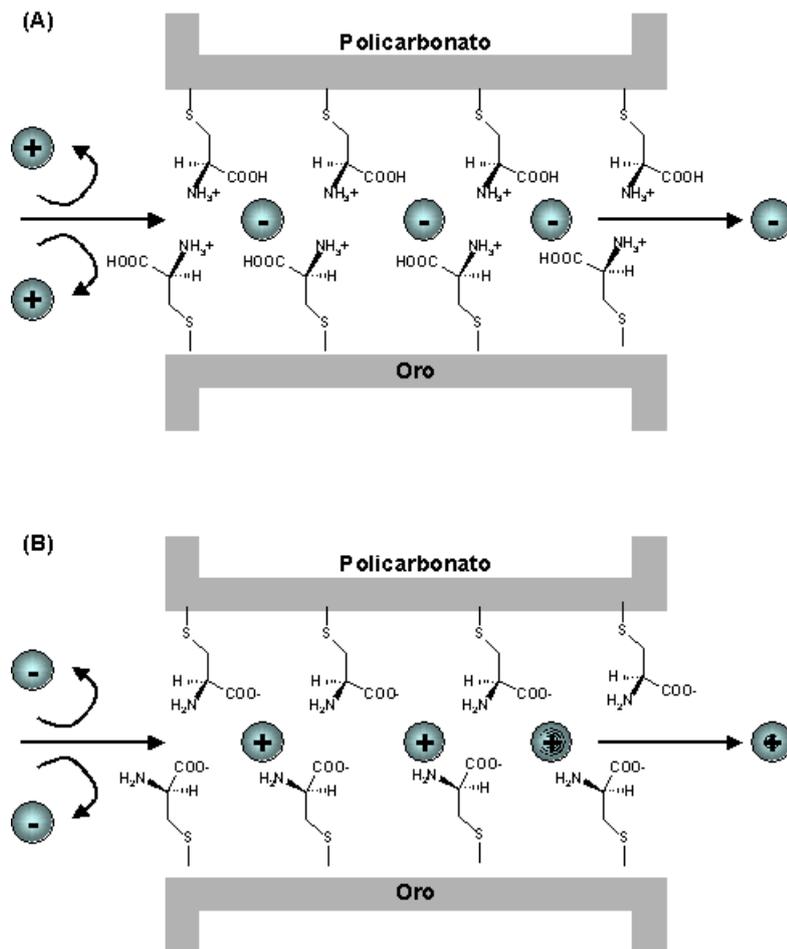


Figura 1. 8 Esquema representativo de la permeabilidad de especies iónicas de acuerdo a la carga de los grupos iónicos de los tioles, obedeciendo al valor de pH. (A) pH ácido y (B) pH básico⁵³.

Se probó la permeabilidad de diferentes especies iónicas, entre ellos el ácido pícrico, el disulfonato de 1-5 naftaleno y la 1-4 dimetilpiridina, entre otros. Los resultados fueron muy prometedores.

Kovvali y colaboradores⁶¹⁻⁶² han realizado un extenso trabajo respecto a la preparación de membranas líquidas selectivas al paso del CO₂, dichas membranas preparadas con dendrímeros⁶⁰. En este trabajo inmovilizan dendrímeros PAMAM G.0 (poliamidoamina, cuyo núcleo es de etilendiamina), sobre una película polimérica porosa e hidrofílica de fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrilo (PAN) o polisulfona (PS). El resultado es una membrana muy delgada, con un tamaño de poro muy pequeño, estable y altamente selectiva para la separación de una mezcla de CO₂-N₂.

Un trabajo muy interesante y novedoso fue el que reportó Liu y colaboradores⁵⁹, el cual consiste en la preparación de películas poliméricas formadas a partir de multicapas de dendrímeros PAMAM⁶⁰ con grupos amino periféricos y poli(anhídrido maleíco)-*c*-(metil vinil éter) (polímero de Gantréz). Dicho compuesto puede polarizarse de acuerdo al valor de pH.

Esta novedosa estructura fue monitoreada con cationes y aniones electroactivos, como especies de prueba. Los resultados muestran que éstos materiales, son fuertes candidatos para el diseño y construcción de membranas de intercambio iónico.

1.3 MATERIALES DENDRÍTICOS: AVANCES DE LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

Desde su introducción en 1985 por Tomalia y Newkome, los dendrímeros han atraído la atención de varios grupos de investigación por su fascinante estructura y propiedades únicas^{60,63}. El término Dendrímero se refiere a su apariencia característica y se deriva del griego *dendron* (Árbol) y *meros* (Parte)⁶⁴.

Los dendrímeros son macromoléculas globulares y monodispersas (Figura 1.9), en el cual todos sus enlaces emergen radialmente de un punto central o núcleo de manera regular.⁶³⁻⁶⁵.

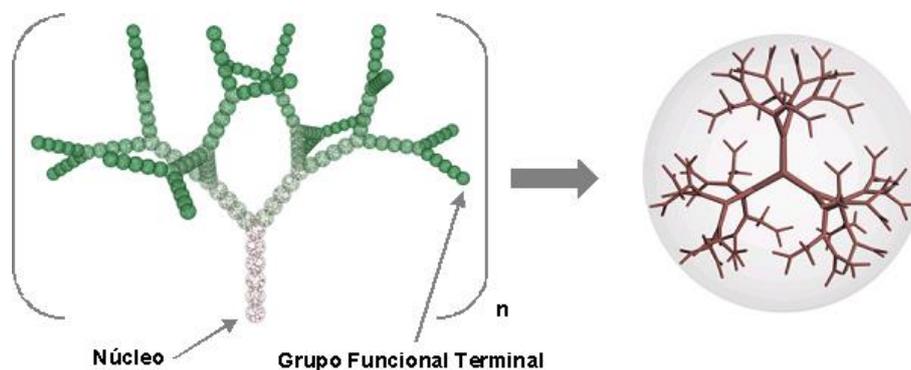


Figura 1.9 Estructura tridimensional de los polímeros dendríticos.⁷⁸⁻⁷⁹

De esta manera, gracias a su naturaleza monodispersa y su estructura hiper-ramificada en escala nanométrica, el estudio de los dendrímeros es de gran interés sobre todo, por su propiedad de ser portadores de una gran variedad de grupos funcionales⁶⁴.

Éstos polímeros son preparados generalmente por ramificaciones repetitivas a partir de un núcleo central (Ver figura 1.10), por lo cual el método de síntesis permite el control de su estructura, reactividad y morfología, dando lugar a moléculas con el mismo peso molecular, estructura y dimensiones específicas.

Por tanto, sus propiedades físicas y químicas (solubilidad, viscosidad, flexibilidad y alta densidad de grupos periféricos), dependen de la estructura del núcleo, de la cantidad y ramificación de las unidades monoméricas (o dendrones) que se encuentran unidas covalentemente a éste y de la naturaleza de los grupos funcionales terminales^{63-66,77}.

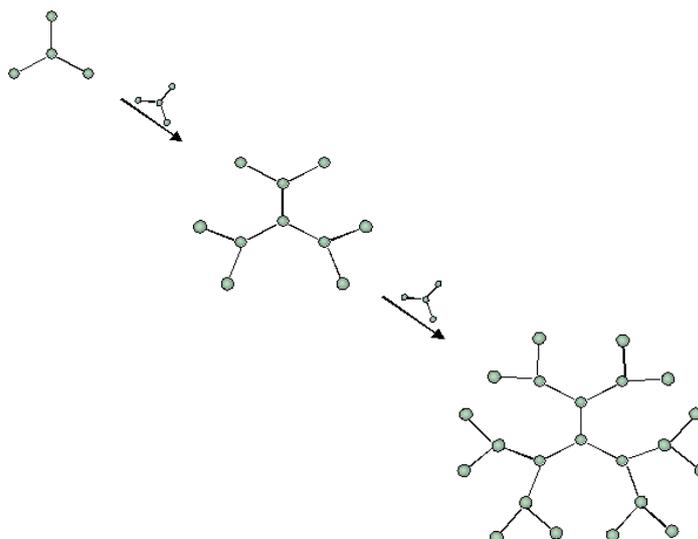


Figura 1.10 Multiplicación de dendrones para la construcción de un dendrímero.

Los grupos funcionales terminales de los dendrímeros poseen propiedades exorreceptoras (interacción de sus grupos funcionales terminales con moléculas del medio) que permiten por un lado, diseñar y controlar sus interacciones con el ambiente que les rodea, y por otro, afinar la reactividad que hace posible su enlace a otros dendrímeros, dendrones y sustratos⁶⁴⁻⁶⁵.

Por otro lado, la inclusión de grupos bien localizados en su cavidad interna, confieren propiedades endorreceptoras (interacción de sus grupos funcionales internos con algún huésped) que resultan en un ambiente químico interno muy diferente al ambiente externo conferido por sus grupos funcionales superficiales⁶³⁻⁶⁸. (Figura 1.11)

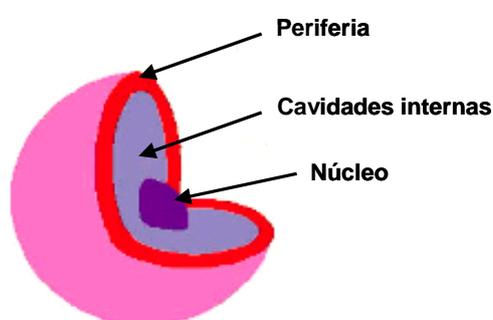


Figura 1.11 Ambientes químicos presentes en un dendrímero⁷⁷

De este modo, permiten alojar en su interior, mediante interacciones covalentes o no-covalentes, especies presentes en el medio. (Figura 1.12)

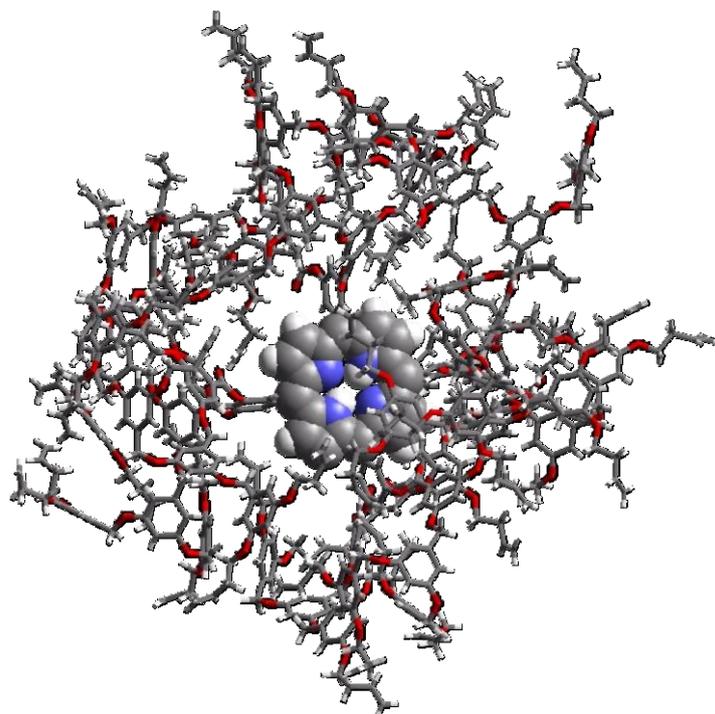


Figura 1.12 Inclusión de especies provenientes del medio en las cavidades Internas de una molécula dendrítica⁸⁰

1.3.1 SÍNTESIS DE LOS DENDRÍMEROS

Los dendrímeros son preparados mediante dos rutas sintéticas:

(A) *Método divergente*^{65,71-72}

Empieza la construcción a partir del núcleo al cual se le unen un número dado de ramas. En la siguiente etapa, se funcionalizan los extremos de las ramificaciones para posibilitar su crecimiento. Se unen nuevas ramas cuyos extremos se funcionalizan y así se continúa progresivamente hasta la generación deseada. (Figura 1.13)

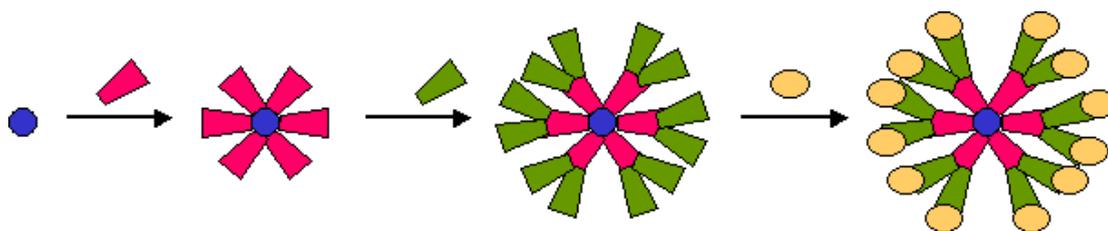


Figura 1.13 Método divergente para la síntesis de los dendrímeros⁷¹.

(B) *Método convergente*⁷³.

Se lleva a cabo de manera opuesta al método divergente, es decir, el dendrímero crece desde fuera hacia adentro. El esqueleto es construido paso a paso, a partir de los grupos funcionales terminales y finalmente reacciona con el núcleo de la molécula para obtener el dendrímero completo. (Figura 1.14)

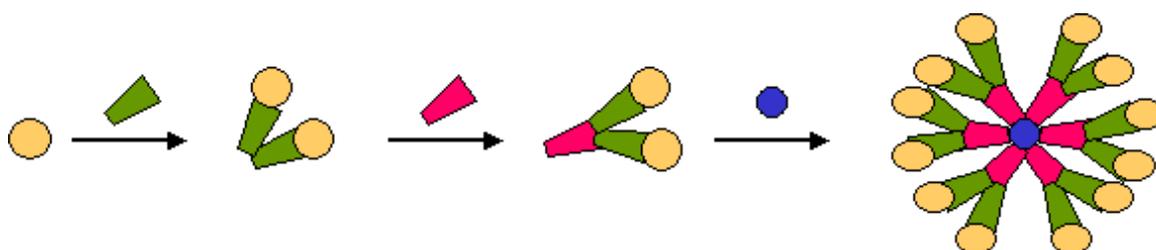


Figura 1.14 Método convergente para la síntesis de los dendrímeros⁷³.

1.3.2 DENDRÍMEROS POLI(AMIDOAMINA), PAMAM

Un ejemplo de dendrímeros disponibles comercialmente son los de la familia poli(amidoamina) o PAMAM (Aldrich y Dendritech), los cuales son preparados de manera divergente, y cuyo núcleo central es de etilendiamina⁷⁴⁻⁷⁵ (Figura 1.15). La síntesis se realiza mediante una serie de dos reacciones: primero una adición de Michael⁷⁶ seguida de una aminación⁷⁶. De la interacción entre estas dos primeras reacciones resulta un dendrímero PAMAM Generación 0, de esta manera, a cada etapa de crecimiento del dendrímero se le llama Generación⁷⁴⁻⁷⁵.

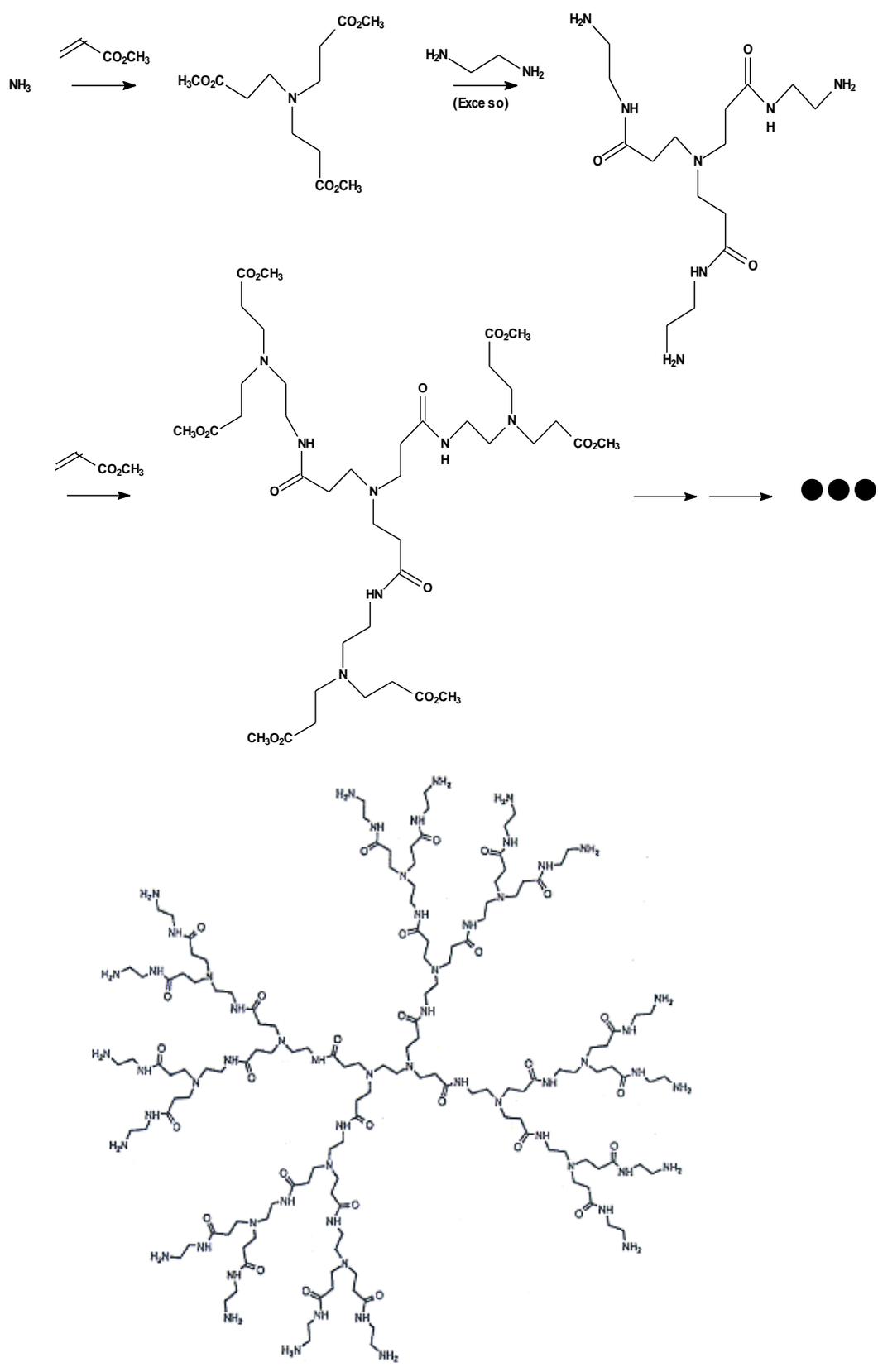


Figura 1.15 Ruta sintética para la preparación de un dendrímero Poli(amidoamina) PAMAM Generación 2⁶⁰.

Los dendrímeros PAMAM tienen un diámetro que va desde 1.5 nm (G0) hasta cerca de 13 nm (G10). El peso molecular y el número de grupos periféricos de los dendrímeros se incrementan exponencialmente con cada generación^{60,75}, mientras que el diámetro incrementa proporcionalmente. Estos factores determinan la interesante estructura física de los dendrímeros. Esto es, con cada generación creciente, la densidad de los grupos periféricos, más comúnmente aminas primarias o grupos carboxilo se incrementan.

En la tabla 1.2 se muestran las principales propiedades físicas de algunos dendrímeros PAMAM.

Tabla 1.2 Parámetros estructurales de los Dendrímeros PAMAM^{66,75,69-70}

Generación G	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Número de Grupos Funcionales Periféricos	Cargas Superficiales*
...
3.5	12419	2 ⁶	Negativas
4	14215	2 ⁶	Positivas
...
9.5	819789	2 ¹²	Negativas
10	934,720	2 ¹²	Positivos

*Después de ajustar el pH para ionizar los grupos superficiales

Los dendrímeros que poseen un superficie carboxílica (-COOH) son las generaciones 0.5, 1.5,..., 8.5, 9.5, mientras que los que tienen superficie aminada (-NH₂) son de generación 0, 1,..., 9, 10, etc.

Es necesario hacer hincapié que los dendrímeros PAMAM son ampliamente utilizados por sus propiedades específicas. Entre ellas destacan la posibilidad de jugar con la carga superficial de la molécula, es decir, dependiendo del ambiente que se encuentra (básicamente el pH), la respuesta del dendrímero será diferente. Así, tendremos un dendrímero cargado positivamente, negativamente o neutro.

Por ejemplo, se ha reportado que el pK_a de los grupos amino–terminales para un dendrímero PAMAM G4 es de 9.5.⁸⁴⁻⁸⁶ Por lo que, a pH < 7.5 todos los grupos se encuentran protonados, mientras que a pH > 11.5 todos los grupos se encuentran en forma neutra.

Por otro lado, para el caso de los dendrímeros PAMAM G3.5 con grupos terminales carboxilo, Manríquez y colaboradores determinaron un pK_a de 3.79⁸⁷, lo que quiere decir que a $pH < 1.79$ todos los grupos carboxilo se encuentran protonados y mientras que a $pH > 5.79$ se encuentran deprotonados o completamente ionizados.

Estas propiedades han sido ampliamente aprovechadas por muchos investigadores quienes han estudiado a los dendrímeros en diversas áreas, algunas de las cuales son descritas en la siguiente sección.

1.3.3 APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS DENDRÍTICOS

Uno de los objetivos más importantes de la química supramolecular es concebir, diseñar y construir, en el nivel más fundamental, estructuras moleculares complejas cuya arquitectura y organización sea controlada por fuerzas de tipo no covalente⁹⁰. Por dicha razón durante los últimos años, se han incrementado considerablemente las publicaciones donde se reporta una gran variedad de investigaciones, en diversas áreas, que involucran el uso de dendrímeros⁶⁴, ya que se ha considerado que proveen potentes mecanismos para la construcción de dispositivos moleculares⁶⁰.

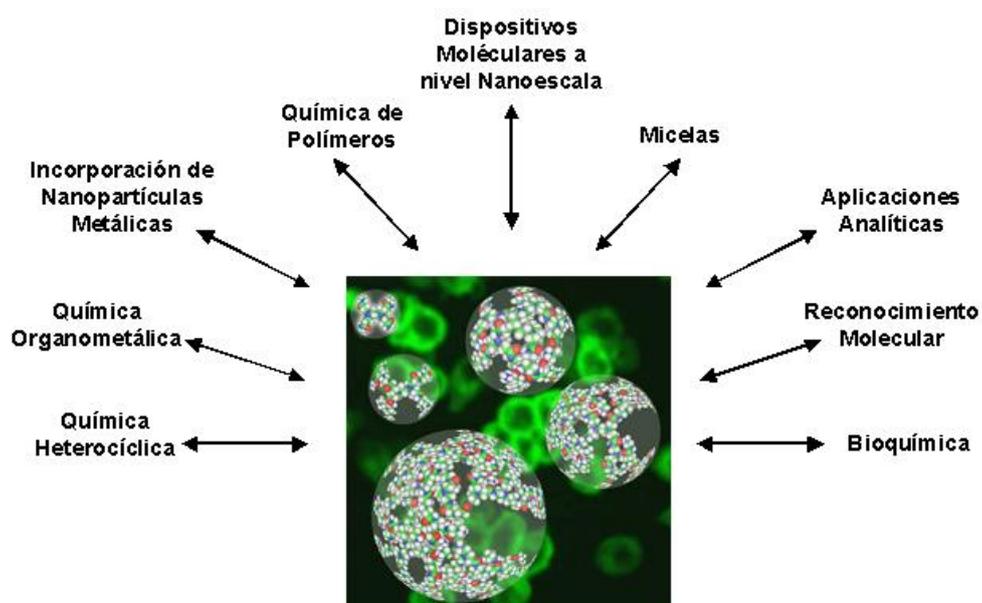


Figura 1.16. Áreas de investigación beneficiadas con la química de los dendrímeros.

A continuación se mencionan algunos trabajos recientemente publicados que abordan el fascinante mundo de los dendrímeros.

Crooks y colaboradores⁸¹⁻⁸³ han reportado una estrategia para encapsular nanopartículas metálicas dentro de los dendrímeros (Figura 1.17). Esto se ha logrado gracias a las aminas terciarias que se encuentran en el interior de los dendrímeros PAMAM, las cuales se comportan como muy buenos ligandos de iones metálicos de transición. La finalidad de éste estudio es la preparación de electrocatalizadores.

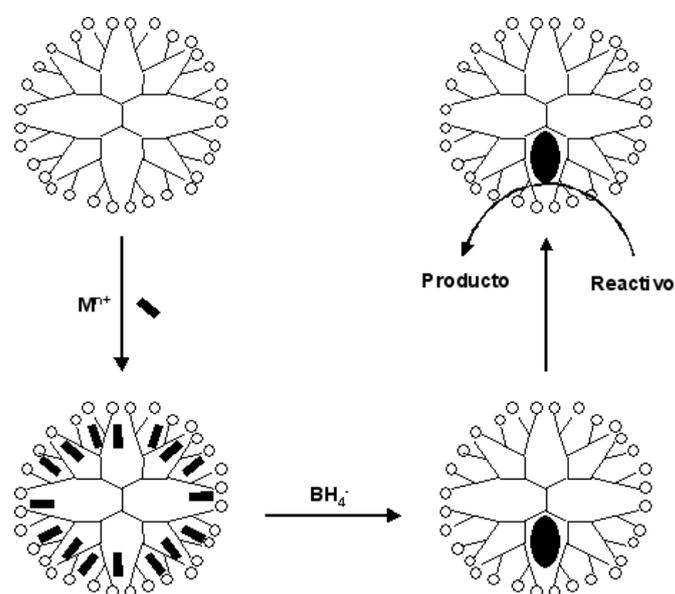


Figura 1.17 Ilustración de la síntesis de nanopartículas metálicas dentro de un dendrímero. Los compositos son preparados por mezcla de los dendrímeros con los iones metálicos seguido de una reducción química⁸³.

Estos materiales pueden ser inmovilizados sobre la superficie de un electrodo donde se emplearían como electrocatalizadores o bien, disolverlos en algún medio apropiado de acuerdo a los grupos funcionales terminales, para utilizarse en catálisis homogénea para ciertas reacciones.

Los materiales dendríticos también han encontrado una potencial aplicación en la construcción de sensores químicos.^{67, 89}

En este contexto, Ledesma-García y colaboradores han reportado la preparación de un sensor electroquímico a partir de electrodos de oro [1,1,1] en forma de gota, modificados con compuestos tiolados a los que posteriormente agregan, dendrímeros PAMAM G3.5 y/o G4.⁶⁷ de manera electrostática. Este novedoso material se probó en presencia de diferentes especies orgánicas halogenadas (Ácidos iodoacético, iodopropiónico y iodobutírico) (Figura 1.18).

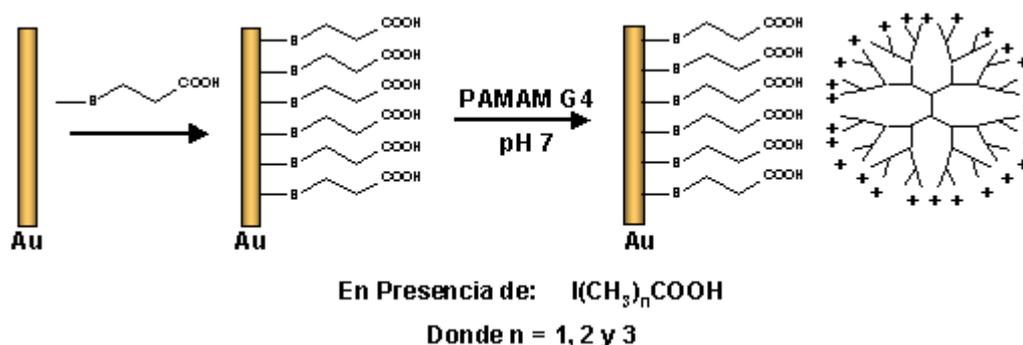


Figura 1.18 Electrodo de oro modificado con ácido 3-mercaptopropiónico + PAMAM G.4, empleado para detectar especies orgánicas halogenadas.⁶⁷

Los resultados se compararon con los que se obtuvieron para un electrodo de oro sin modificar. La película orgánica compuesta por el tiol y el dendrímero reporta una sensibilidad para detectar las especies halogenadas, de hasta 4 veces mayor que un electrodo convencional, así mismo se evita la pasivación de dicho electrodo; estos resultados son atribuidos al efecto de preconcentración ejercido por la cavidad hidrofóbica del dendrímero.

Por otro lado, Bergbreiter y colaboradores^{94, 59, 92} desarrollaron un protocolo que involucra el depósito secuencial de polímeros funcionales para preparar películas que constituyen la base de una gran variedad de materiales de membrana. Dicho material consiste en la preparación de películas poliméricas formadas a partir de multicapas de dendrímeros PAMAM con grupos amino periféricos, los cuales reaccionan *vía Amida* (descrita en la siguiente sección) con poli(anhídrido maleíco)-*c*-(metil vinil éter) (polímero de Gantréz), que son inmovilizados sobre superficies de oro, ancladas a su vez, sobre placas de silicio.

Las membranas así preparadas exhiben una alta permeabilidad selectiva, de acuerdo al valor de pH, que es confirmada por diferentes experimentos electroquímicos. Los segmentos de poliamina del dendrímero pueden polarizarse positivamente y los residuos carboxílicos del polímero de Gantréz actúan de manera contraria, en función del pH (Figura 1.19).

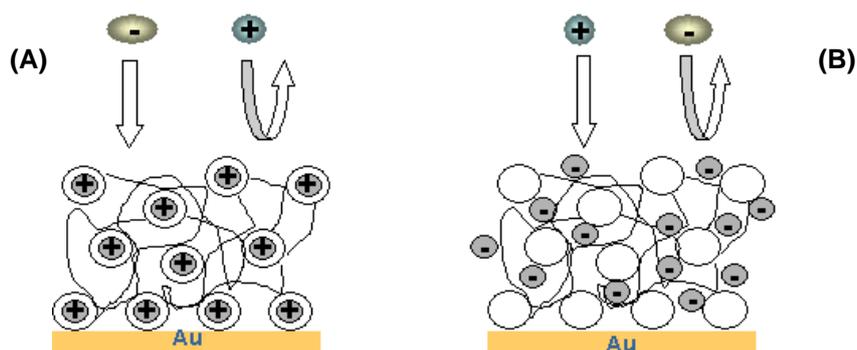


Figura 1.19 Esquema ilustrativo de la polarización de la película en función del pH.

(A) pH ácido, paso de aniones y bloqueo de cationes y (B) pH básico, efecto opuesto.

La permeabilidad de la membrana fue monitoreada por voltamperometría cíclica empleando dos iones electroactivos a diferentes valores de pH.

En una solución ácida (pH = 3) la película de dendrímero-Gantréz es permeable a aniones, como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e impermeable a cationes como el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Inversamente, en una solución alcalina (pH = 11) las películas son impermeables a aniones y permeables a cationes.

Es así como las moléculas dendríticas juegan un papel muy importante en las ciencias de materiales y superficies, donde las aplicaciones utilizando películas poliméricas pueden beneficiarse de manera muy significativa aprovechando sus propiedades físicas y químicas. Por estas razones se han empleado para el desarrollo de técnicas litográficas⁸⁸, inhibidores de corrosión⁹¹, adhesión⁹³ y membranas^{59,92}.

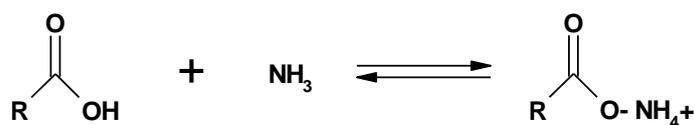
En este contexto, se presenta este trabajo en el cual se preparan membranas de intercambio iónico a partir de polímeros dendríticos PAMAM Generación 3.5 y 4, anclados en una matriz polimérica de acetato de celulosa, mediante su fijación *covalente* con polímeros lineales carboxilados y aminados.

1.4 FORMACIÓN DE UN ENLACE COVALENTE, VÍA AMIDA, ENTRE -COOH Y -NH₂

Como se mencionó anteriormente, las propiedades exorreceptoras de los grupos funcionales terminales de los dendrímeros permiten controlar su reactividad, que hace posible su enlace a otros dendrímeros, dendrones, sustratos o moléculas.

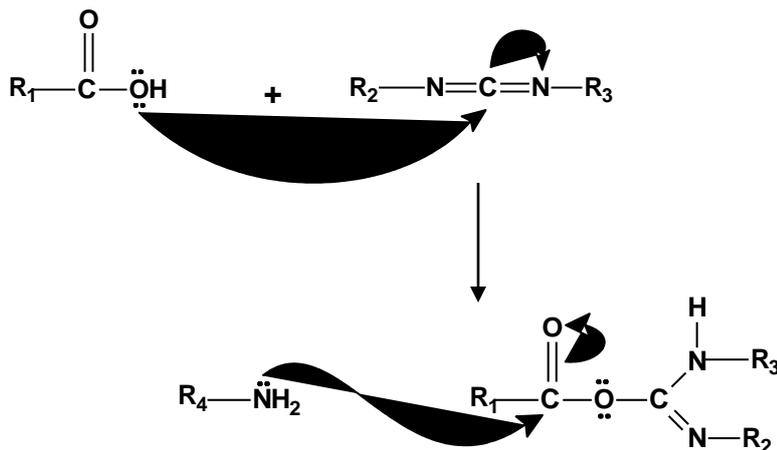
Por lo tanto, los grupos funcionales terminales de los dendrímeros como PAMAM G3.5 y G4 (-COOH y -NH₂ respectivamente) son susceptibles de reaccionar con otros grupos, ya sea aminados o carboxilados, formando enlaces covalentes del tipo amida.

Sin embargo, es difícil elaborar amidas directamente por reacción entre ácidos carboxílicos y aminas, debido a que éstas son bases que convierten a los grupos carboxilo ácidos, en sus aniones carboxilato, puesto que el anión carboxilato tiene carga negativa, deja de ser electrófilo y no es propenso al ataque por nucleofílos⁹⁵.



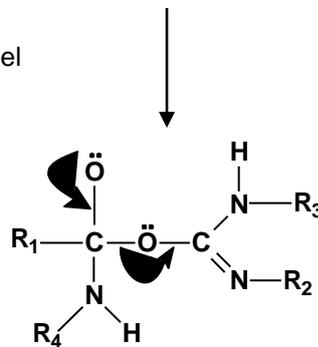
Por lo que, para obtener un enlace peptídico o amida, se requiere la presencia de un activador.

El mecanismo de formación de un enlace covalente, a continuación descrito se lleva a cabo en presencia de una carbodiimida, la cual actúa como activador de la reacción⁹⁵⁻⁹⁷.



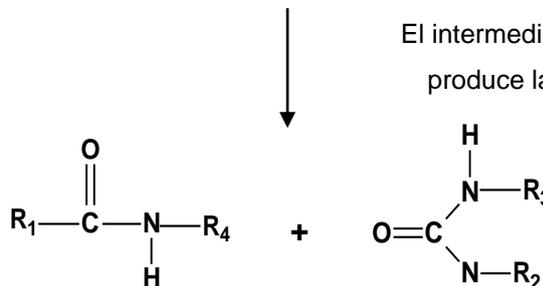
El ácido carboxílico se une a la carbodiimida para producir un agente acilante reactivo.

Ataque nucleofílico de la amina en el agente acilante para formar un intermediario tetraédrico.



El intermediario pierde urea y produce la amida deseada.

R₁ = PAMAM G3.5
 R₂ = CH₂CH₃
 R₃ = [(CH₂ CH₂ CH₂)N(CH₃)₂]⁺ Cl⁻
 R₄ = (CH₂CH₂CH)_n



Esta reacción se lleva a cabo tanto en medio acuoso (pH neutro) como en medio orgánico. De ello depende la elección del activador (R₂ y R₃)

En este trabajo se emplea dicha reacción para enlazar covalentemente los dendrímeros PAMAM G3.5 y G4 a un polímero lineal aminado y carboxilado, respectivamente, y de esta manera anclarlos en una base inerte de acetato de celulosa.

**HIPÓTESIS
Y
OBJETIVOS**

HIPÓTESIS

La incorporación de moléculas dendríticas PAMAM G3.5 y G4, con grupos funcionales terminales $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$ actuando como grupos de intercambio iónico, en la estructura de una membrana neutra de acetato de celulosa, permitirá preparar membranas de intercambio iónico con propiedades selectivas específicas para iones que poseen alta densidad de carga.

OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar membranas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas), mediante la modificación de películas orgánicas de acetato de celulosa con dendrímeros PAMAM.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Modificar un soporte polimérico de acetato de celulosa con dendrímeros PAMAM G4(-NH₂) enlazados covalentemente a poli(etilen-anhídrido maleíco) PEAM (-COOH) para preparar una membrana selectiva al paso de aniones.
2. Modificar un soporte polimérico de acetato de celulosa con dendrímeros PAMAM G3.5(-COOH) enlazados covalentemente a poli-alilamina PALA (-NH₂) para preparar una membrana selectiva al paso de cationes.
3. Verificar el efecto del tamaño de poro de la base de acetato de celulosa en cada método de modificación.
4. Optimizar el método de síntesis de las membranas de intercambio iónico de acetato de celulosa.
5. Caracterizar química y electroquímicamente los materiales preparados.
6. Determinar la resistencia de las membranas preparadas en presencia de iones con diferente número de oxidación.
7. Comparar resultados con membranas de intercambio iónico comerciales Ionac[®] de Sybron Chemicals INC.

**Síntesis y Caracterización Preliminar
de Membranas de Intercambio Iónico
Basadas en Dendrímeros
PAMAM**

2.1 RESUMEN

En este capítulo se muestran los métodos empleados para la preparación de membranas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas), mediante la modificación de una base polimérica de acetato de celulosa, a partir de polímeros lineales (PALA y PEAM) y dendrímeros PAMAM G3.5 y 4.

2.2 ACETATO DE CELULOSA

El acetato de celulosa (AC), cuya estructura se muestra en la figura 2.1, es un derivado de la celulosa, polímero natural que se encuentra en la madera, el algodón y el papel. El acetato de celulosa ocupa un lugar especial en la historia de los polímeros, porque desde su creación, en 1865 por Paul Schützenberger, constituye en gran medida, el principio de una explosión en la invención de polímeros sintéticos, que aún continúa en nuestros días⁹⁸.

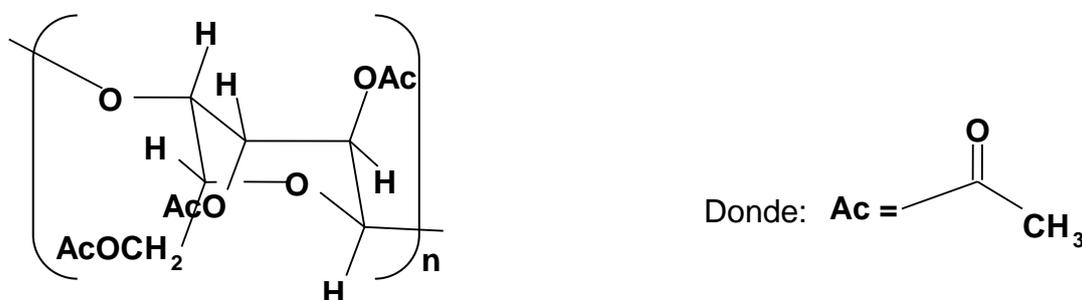


Figura 2.1 Monómero de acetato de celulosa.

El acetato de celulosa es un polímero termoplástico, es decir, el encadenamiento de los monómeros lleva a largas moléculas lineales, que fluyen bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, pero por debajo de dicha temperatura conservan la forma que se les haya dado, en un proceso que puede repetirse indefinidamente⁹⁹⁻¹⁰⁰.

En cuanto a la resistencia química del acetato de celulosa se presenta un resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Resistencia química del acetato de celulosa¹¹³⁻¹¹⁴

	Compuesto	Resistencia
Ácidos	Ácido Acético al 10%	●
	HCl 12N	X
	HNO ₃ 6N	●
Álcalis	NaOH 1N	◆
	KOH 1N	◆
Alcoholes	Metanol	●
	Etanol	●
	Isopropanol	●
	Fenol	X
Varios	Agua	●
	Benceno	●
	CCl ₄	●
	Piridina	X
	Dimetilformamida	X

● Recomendado

◆ Resistencia Limitada

X No se recomienda

El acetato de celulosa es un material relativamente barato y resistente, de fácil adquisición y biodegradable. Entre sus aplicaciones destacan: fibras textiles, medios de filtración, películas fotográficas, tecnología de membranas, entre otros.¹⁰¹

Por sus características de resistencia y estabilidad en medio acuoso, el acetato de celulosa es la base polimérica que se empleó en este trabajo.

2.3 MODIFICACIÓN DE LA BASE POLIMÉRICA DE ACETATO DE CELULOSA CON POLÍMEROS LINEALES Y DENDRÍMEROS PAMAM.

2.3.1 MÉTODO DE SÍNTESIS 1

El primer método de modificación de las membranas de acetato de celulosa se describe en los siguientes puntos:

(A) Preparación de las soluciones modificadoras

1. Se prepara una solución 5 μM de poli-alilamina (PALA) y/o poli(etilen-anhídrido maleico) (PEAM) en agua deionizada.
2. Para el caso de la solución de PEAM (grupos $-\text{COOH}$) se adiciona la carbodiimida (EDC) cuya concentración es de 0.5 mM, y se deja reposar media hora para lograr la activación de los grupos carboxilo del polímero PEAM, que posteriormente reaccionaran con los grupos amino del dendrímero PAMAM G4 para formar un enlace covalente⁹⁶⁻⁹⁷. Por otro lado para el caso de la solución de PALA (grupos $-\text{NH}_2$) no se adiciona la carbodiimida (EDC) directamente, si no que ésta reacciona primeramente con el dendrímero PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) para la activación de los grupos carboxilo superficiales.

(B) Modificación de la membrana de acetato de celulosa

1. Se sumerge la membrana de acetato de celulosa (AC) en la solución modificadora, contenida en una caja petri y después de agitar la solución se deja en reposo durante 8 hrs.

La finalidad es que la membrana se hidrate completamente con la solución modificadora^{4,9}, y promovidas por un gradiente de concentración y posibles fuerzas de Van der Waals^{52,115}, las cadenas poliméricas penetren en los intersticios de la red polimérica de acetato de celulosa (entrecruzamiento).^{49, 52,102}

2. Finalmente se adiciona la solución 20 μM de dendrímero en metanol. A la solución de PEAM (Grupos carboxilos previamente activados) se adiciona el dendrímero PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$), y a la solución de PALA ($-\text{NH}_2$) se adiciona el dendrímero PAMAM G3.5 (Grupos carboxilos previamente activados).
3. Las membranas permanecen durante 12 hrs. sumergidas en la solución modificadora.

Antes de hacer pruebas con la membrana se enjuaga con agua deionizada para eliminar los excesos de compuestos sin reaccionar.

El acetato de celulosa empleado en este trabajo tiene un diámetro de poro de 0.22, 0.45 y 0.65 μm . Y dicho material polimérico se dispuso en círculos de aproximadamente 11.2 mm de diámetro ($A = 9.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) para su modificación.

En la figura 2.2 se presenta un esquema del método de síntesis 1.

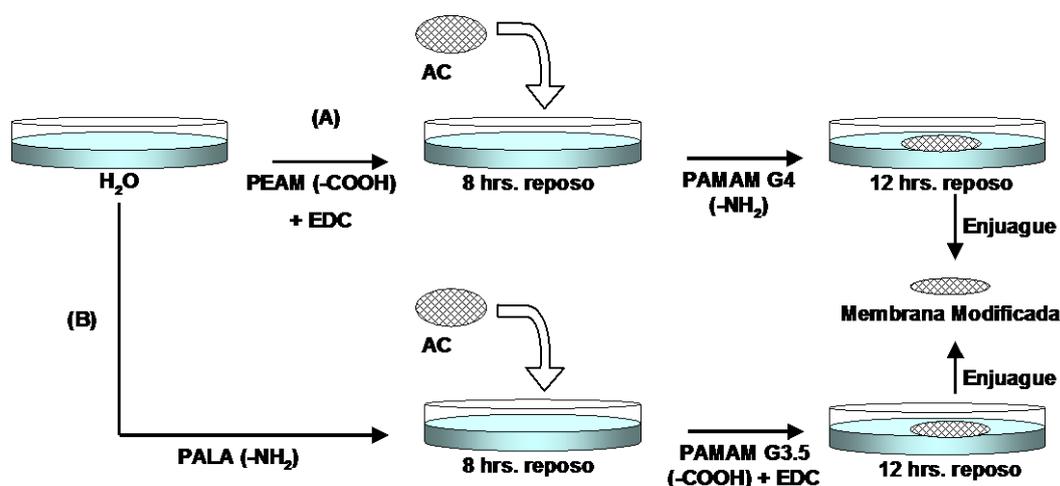


Figura 2.2 Método 1 de síntesis de las membranas de acetato de celulosa. (A) Preparación de una membrana de intercambio aniónico y (B) Preparación de una membrana de intercambio catiónico.

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS MODIFICADAS: DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

La capacidad de intercambio iónico es la determinación del número de grupos iónicos fijos por unidad de peso de la membrana bajo condiciones específicas. En ciencia y tecnología de membranas es más conveniente determinarla en mmoles de carga asociados con los grupos iónicos fijos por gramo de membrana⁹.

Experimentalmente la capacidad de intercambio iónico por ejemplo, para una membrana de intercambio catiónico, es estimada de la siguiente manera:

Un peso conocido de membrana se sumerge en una solución ácida 0.1M. Después se enjuaga con agua deionizada para eliminar los excesos de ácido. Y se coloca en agua para ser titulada con una base estandarizada. La titulación se realiza de igual manera que una titulación ácido-base hasta que se lleve a cabo el intercambio de iones entre polímero y la fase acuosa. Finalmente la capacidad de intercambio iónico se determina a partir de la base consumida en el punto final de la titulación. Este método ampliamente utilizado para la determinación de la capacidad de intercambio iónico en membranas^{37,42,104} se conoce como Método de Fisher y Kunin^{9,103}.

Para la determinación de la capacidad de intercambio en una membrana de intercambio aniónico, el procedimiento es similar, pero en este caso la membrana se sumerge en NaOH 0.1M y se titula con HCl.

El esquema 2.3 muestra la manera de realizar dicho experimento.

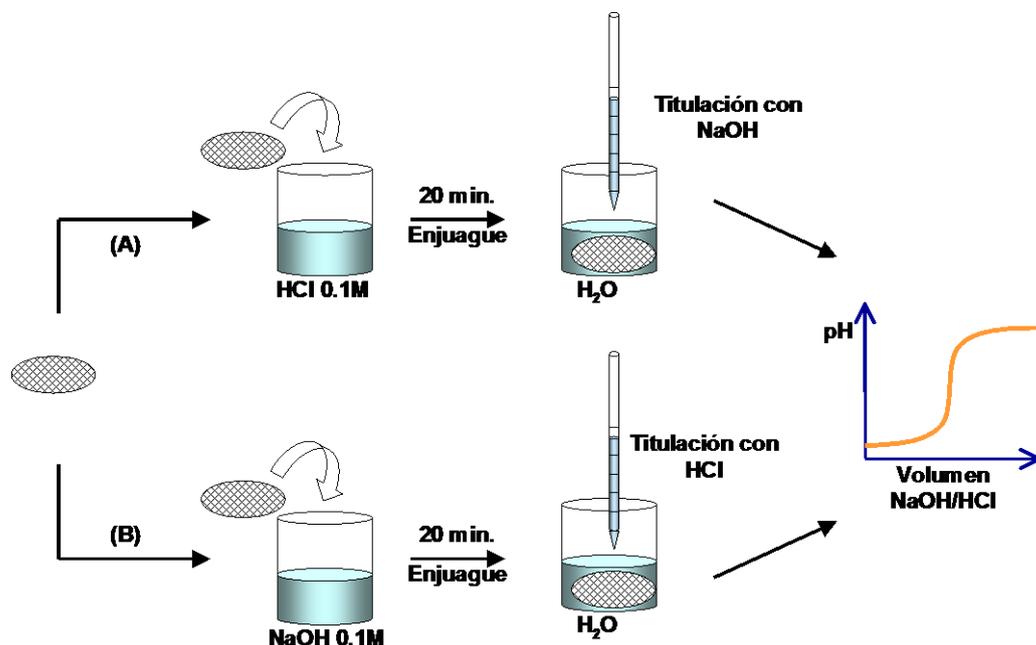


Figura 2.3 Determinación de la capacidad de intercambio iónico mediante el método de Fisher y Kunin. (A) Membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC (Catiónica) y (B) Membrana modificada con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂) (Aniónica).

Cabe mencionar que la titulación se realiza adicionando volúmenes muy pequeños de titulante (μl) por lo que se empleó una micropipeta Transferpette® de Brand, cuyo intervalo de volumen va de 20 μl hasta 200 μl . La concentración de los titulantes es de 0.1mM.

La capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas se determinó a partir del volumen consumido en el punto de final de cada titulación.

Los primeros resultados muestran una gran diferencia en los valores de la capacidad de intercambio iónico entre una membrana modificada y sin modificar. Estos resultados pueden verse en la Tabla 2.2, así como sus respectivos valores de desviación estándar (σ).

Tabla 2.2 Capacidad de intercambio iónico ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) para las membranas de acetato de celulosa (0.22 μm de diámetro de poro) sin modificar y modificadas, empleando el método de síntesis 1.

Sistema	Capacidad de Intercambio Iónico ($\text{mmoles} \cdot \text{g}^{-1}$)
Acetato de celulosa sin modificar (forma ácida)	$(2.0 \pm 0.19) 10^{-5}$
AC + PALA (-NH ₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC	$(1.59 \pm 0.19) 10^{-2}$
Acetato de celulosa sin modificar (forma básica)	$(8.50 \pm 0.54) 10^{-5}$
AC + PEAM (-COOH)+ EDC + PAMAM G4 (-NH ₂)	$(2.10 \pm 0.36) 10^{-2}$

Como lo muestra la tabla 2.2, el valor de la capacidad de intercambio iónico para una membrana sin modificar es mucho menor que las membranas modificadas (tres órdenes de magnitud). Esta diferencia sugiere la presencia de grupos funcionales en la estructura de la membrana de fuerza ácida o básica muy diferente.

Por lo que, el resultado mostrado por las membranas modificadas es atribuido a los grupos funcionales de las especies presentes en la estructura de las mismas, ya sea del dendrímero o bien, los grupos funcionales del polímero lineal.

De tal modo que, por ejemplo, para la membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC, cuyos grupos funcionales mayoritarios podrían ser los grupos amino del polímero lineal (grupos básicos), y los carboxilos del

dendrímico (grupos ácidos), al someterse a un ambiente muy ácido (HCl 0.1M) se convierten en su forma protonada, la cual se neutraliza gradualmente conforme la titulación avanza, llevándose a cabo un intercambio de iones entre la membrana y la solución acuosa, reflejando un valor más alto de capacidad de intercambio iónico.

Sin embargo, al comparar los valores de capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas con el valor reportado para las membranas comerciales^{4, 9} que es de 0.5-2.5 mmol.g⁻¹ existe una gran diferencia, pues aún se encuentran muy por debajo del intervalo.

De modo que es necesario encontrar las condiciones óptimas de modificación de las membranas de acetato de celulosa para alcanzar una capacidad de intercambio mayor, por lo cual se decidió explorar como afecta la concentración de dendrímico a dicho valor.

2.3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL DENDRÍMICO EN LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA MODIFICADAS

El siguiente paso consistió en la evaluación del efecto producido por la concentración dendrímico PAMAM G4 (-NH₂) y PAMAM G3.5 (-COOH) en la capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas. De modo que se varió la concentración de polímero dendrímico en un intervalo de 20, 50, 100, 150, 200 y 250 µM; y se disminuyó el volumen de la solución modificadora, de 8 a 5 ml.

Los resultados se muestran en la figura 2.4.

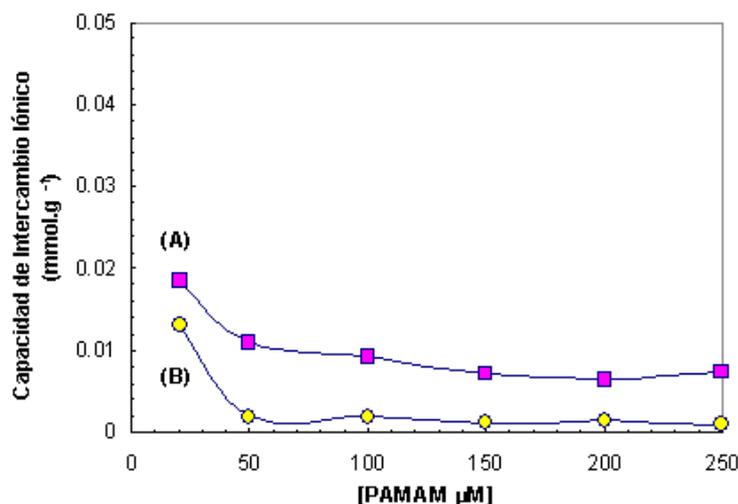


Figura 2.4 Gráfica de capacidad de intercambio iónico vs concentración de dendrímero. (A) AC modificado con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC y (B) AC modificado con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂).

Como se observa en la figura anterior, el aumento en la concentración de dendrímero no favoreció el incremento en la capacidad de intercambio iónico. En este caso se sugiere que la reacción de modificación podría llevarse a cabo en el seno de la disolución y no precisamente en la fase de la membrana. De hecho conforme se aumentaba la concentración de dendrímero se formaba un sólido blanco sobre la superficie de la membrana, esto es atribuido a la presencia de metanol, empleado como disolvente de los reactivos (Dendrímeros y EDC) que provoca precipitación en los polímeros lineales (PALA y PEAM)¹¹¹⁻¹¹². Por lo cual, en las siguientes pruebas, se recurrió a preparar todas las soluciones en medio acuoso para llevar a cabo la reacción.

2.3.4 VARIACIÓN AL MÉTODO DE SÍNTESIS 1 DE LA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSA: MÉTODO DE SÍNTESIS 2

Las variaciones que se han hecho al *método de síntesis 1* para la preparación de membranas de intercambio iónico a partir de acetato de celulosa (tamaño de poro de 0.22, 0.45 y 0.65 μm), se describen en los siguientes puntos:

1. La membrana de AC se deja sumergida en la solución modificadora de PALA (-NH₂) o PEAM (-COOH) 40 μM por un mínimo de 8 horas. (La concentración se aumentó de 5 a 40 μM)
2. Transcurrido el tiempo la membrana, empapada de la solución modificadora, se coloca en el interior de una jeringa perfectamente limpia, con la finalidad de hacer pasar a través de ella la solución modificadora, mediante la aplicación de presión e incorporar de esta manera, las cadenas lineales de los polímeros PALA (-NH₂) y PEAM (-COOH) en la estructura de la membrana (Ver figura 2.5). Este procedimiento se repite tres veces, haciendo pasar un volumen de 5 ml de solución modificadora a través de la estructura polimérica (Por un solo lado de la membrana).
3. Las membranas modificadas con los polímeros PALA (-NH₂) y PEAM (-COOH), se colocan en una caja de Petri, donde únicamente para el caso de la membrana modificada con PEAM (-COOH), se le adicionan 20 μl de una solución 10mM de EDC (promotor de la formación del enlace covalente). La membrana se deja reposar por lo menos 30 minutos⁹⁶⁻⁹⁷.
4. Posteriormente se adicionan (por un solo lado) 20 μl de dendrímero directamente del frasco disponible comercialmente¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, PAMAM G3.5 (6.1 mM) para la membrana modificada con PALA (-NH₂) y PAMAM G4 (5.55 mM) para la membrana modificada con PEAM (-COOH), disueltos en metanol. Se deja en reposo durante 12 horas para asegurar que se lleve a cabo la reacción.

Para el caso de la membrana modificada con PALA (-NH₂) se adiciona primero el dendrímero y después 20 μl de EDC 10 mM.

Cabe aclarar que el dendrímero se adiciona sobre la membrana solamente del lado del cual se modificó con el polímero lineal (punto 2).

Finalmente para realizar los experimentos, la membrana se saca de la caja y con cuidado se enjuaga en agua deionizada para eliminar los excesos de compuestos orgánicos que no reaccionaron.

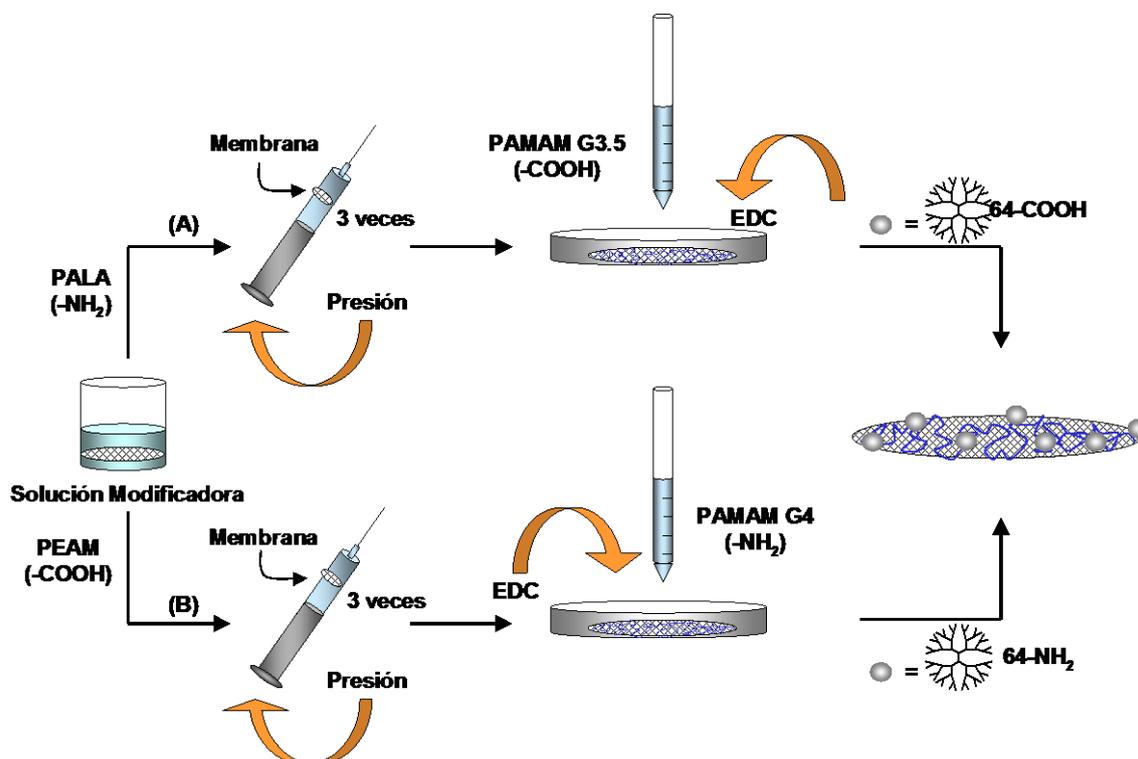


Figura 2.5 Método de síntesis 2 de las membranas de acetato de celulosa. (A) Preparación de una membrana de intercambio catiónico y (B) Preparación de una membrana de intercambio aniónico.

Las membranas modificadas de acuerdo a la figura 2.5, se caracterizan mediante la determinación de la capacidad de intercambio iónico presentada en la sección 2.3.2. De modo que, en la figuras 2.6A y 2.6B se presenta la comparación de las curvas resultantes de titulación ácido–base de las membranas de AC sin modificar y las membranas modificadas con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC y PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂).

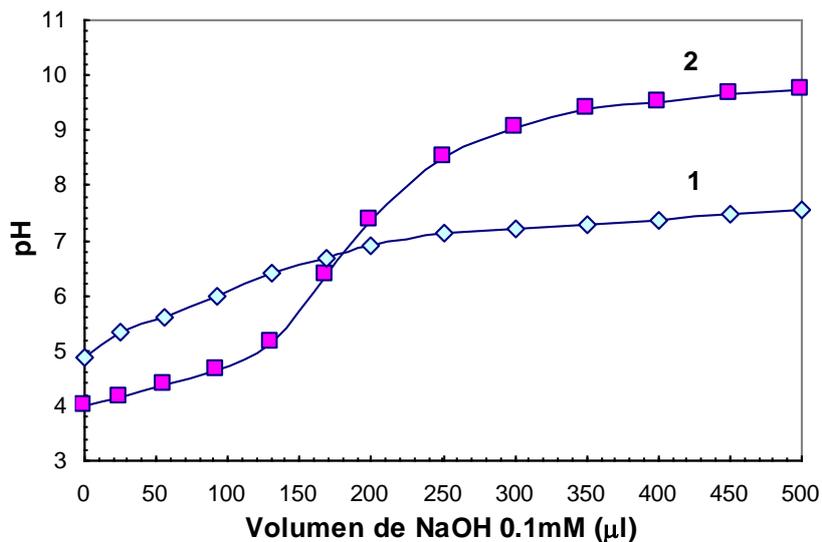


Figura 2.6A Curvas de titulación con NaOH 0.1mM de las membranas de AC modificadas y sin modificar para la determinación de la capacidad de intercambio iónico. Donde 1 corresponde a la membrana de AC sin modificar y 2 es la membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC.

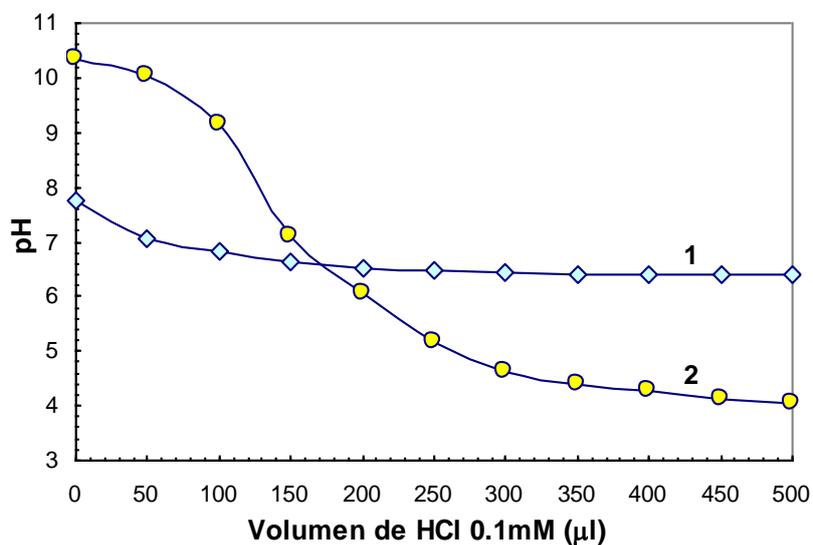


Figura 2.6B Curvas de titulación con HCl 0.1mM de las membranas de AC modificadas y sin modificar para la determinación de la capacidad de intercambio iónico. Donde 1 corresponde a una membrana de AC sin modificar y 2 es una membrana modificada con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂).

En las gráficas anteriores se puede ver que efectivamente las membranas modificadas muestran un comportamiento muy diferente respecto a las membranas sin modificar.

En el caso de las membranas sin modificar el valor de pH aumenta (Fig. 2.6A1) o disminuye (Fig. 2.6B1) gradualmente sin presentar un cambio drástico en su valor. Como antes se mencionó, este comportamiento sugiere la presencia de grupos débilmente ácidos o débilmente básicos en la estructura de la membrana.

Sin embargo, en la membrana modificada con dendrímero PAMAM G3.5 (Fig. 2.6A2), cuyos grupos funcionales terminales son carboxilos, (moderadamente ácidos, K_a del orden de 10^{-4} a 10^{-5})¹⁷¹, al introducirse en un medio ácido sus grupos iónicos se protonan, de modo que, el pH lo determina el exceso de H^+ de la membrana. En el punto de equivalencia, los OH^- del titulante son suficientes para reaccionar con todo los H^+ retenidos en la membrana modificada (neutralización) y después del punto de equilibrio, el pH está determinado por el exceso de OH^- en la membrana y por lo tanto en la disolución.

De manera opuesta, para la membrana modificada con dendrímeros PAMAM G4 (Fig. 2.6B2) con grupos funcionales superficiales aminados, grupos con basicidad mayor que los alcoholes, éteres y ésteres¹⁷¹, cuyos valores de K_b fluctúan entre 10^{-3} y 10^{-4} provocan un comportamiento opuesto al sistema anteriormente descrito, el cual es responsable del cambio en el pH en la curva de titulación con HCl.

A partir de las curvas anteriores se determinó la capacidad de intercambio iónico para ambas membranas modificadas. Para la membrana de acetato de celulosa modificada con PALA ($-NH_2$) + PAMAM G3.5 ($-COOH$) + EDC el valor de capacidad de intercambio iónico fue de $0.21 \text{ mmoles.g}^{-1}$ y para la membrana modificada con PEAM ($-COOH$) + EDC + PAMAM G4 ($-NH_2$) es de $0.182 \text{ mmoles.g}^{-1}$. Estos valores aún están fuera del intervalo reportado para las membranas comerciales sin embargo, son del orden que caracteriza a estos materiales^{4,9}.

Con la finalidad de aumentar el valor de capacidad de intercambio iónico se realizaron algunas modificaciones al método de síntesis 2, al cual se designará como método de síntesis 3 y que se describe en la siguiente sección.

2.3.5 MÉTODO DE SÍNTESIS 3

El tercer método de modificación de las membranas de acetato de celulosa, se describe en las etapas siguientes. Cabe mencionar que en este caso, se emplearon membranas de tres tamaños de diámetro de poro diferentes (0.22, 0.45 y 0.65 μm) con la finalidad de observar su influencia en la capacidad de intercambio iónico.

1. La membrana se deja sumergida en la solución modificadora (PALA o PEAM 40 μM) por un mínimo de 8 horas.
2. Transcurrido el tiempo, la membrana empapada de solución modificadora se coloca en la jeringa para hacer pasar a través de ella, la solución modificadora mediante la aplicación de presión. Se hacen pasar 5 ml de solución modificadora *tres veces por cada lado de la membrana, de manera intercalada.*
3. Los siguientes pasos (3 y 4) son los mismos descritos para el método de síntesis 2 (Sección 2.3.4), la única variación en este caso, es que los reactivos se adicionan por ambos lados de la membrana (EDC y PAMAM).

Finalmente la membrana permanece en reposo 12 horas, para asegurar que la reacción se lleve a cabo completamente.

Posteriormente, después de enjuagar cuidadosamente, se determina la capacidad de intercambio iónico para cada sistema con su respectivo tamaño de poro. Los resultados se resumen en la tabla 2.3:

Tabla 2.3 Valores de capacidad de intercambio iónico determinados experimentalmente para las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM, empleando el método de síntesis 3.

Sistema	Tamaño de poro (μm)	Capacidad de Intercambio Iónico ($\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$)
AC modificado con PALA	0.22	0.1740 ± 0.0033
(-NH ₂) + PAMAM G3.5	0.45	0.1497 ± 0.0073
(-COOH) + EDC	0.65	0.1103 ± 0.0038
AC modificado con PEAM	0.22	0.4412 ± 0.0115
(-COOH) + EDC +	0.45	0.4057 ± 0.0139
PAMAM G 4 (-NH ₂)	0.65	0.3319 ± 0.0339

Como puede observarse en la Tabla 2.3 con la variación en el método de síntesis (Método 3) se logró aumentar el valor de capacidad de intercambio iónico para el caso de la membrana modificada con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂) (de 0.22 μm de diámetro de poro) de 0.182 a 0.4412 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$, no así para la membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC ya que el valor disminuye de 0.21 hasta 0.1740 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$.

Es importante observar que existen variaciones muy pequeñas, pero perceptibles, en los valores de capacidad de intercambio iónico respecto a los tamaños de poro de la membrana, de tal manera, que cuando el tamaño de poro en la membrana es más pequeño (0.22 μm) es mayor la capacidad de intercambio, esto sugiere que mientras menor es el diámetro de poro, más efectivo es el anclaje de los polímeros modificadores (polímeros lineales y dendrímeros PAMAM).

Cada experimento se realizó 5 veces con cada tamaño de poro, para cada sistema estudiado, de modo que los valores presentados en la tabla 2.3 son los promedios obtenidos de dichas repeticiones, por lo que se muestran los valores de desviación estándar (σ) de cada uno de los resultados. Nótese que los valores de desviación estándar para la capacidad de intercambio iónico de las membranas con el diámetro de poro menor (0.22 μm) son también más pequeños, en comparación con los tamaños de poro mayores (0.45 y 0.65 μm)

Con objeto de mejorar los protocolos de síntesis, se realizó una prueba para observar el efecto de la concentración de EDC y de polímero lineal (PALA y PEAM) en la capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas con dendrímero PAMAM, descrito en la siguiente sección.

2.3.6 MODIFICACIÓN AL MÉTODO DE SÍNTESIS 3 DE LAS MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA

Las modificaciones en éste método de síntesis 3 se basaron únicamente en la variación de las concentraciones de carbodiimida (EDC) y de polímero lineal (PEAM y PALA).

De modo que, la concentración de la solución de polímero lineal se *augmentó de 40 μM a 0.1 mM*. La concentración de carbodiimida (EDC), se *augmentó de 10mM a 0.1M*. La concentración de dendrímero PAMAM permanece constante ya que se trata de la concentración máxima pues se toma directamente del frasco disponible comercialmente.

De esta manera, el método de síntesis se llevó a cabo del mismo modo que el método 3 (descrito en la sección 2.3.5)

Los resultados, con las nuevas concentraciones se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Valores de capacidad de intercambio iónico para las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM.

Sistema	Tamaño de poro (μm)	Capacidad de Intercambio Iónico (mmoles.g^{-1})
AC modificado con PALA	0.22	0.3329 ± 0.0081
(-NH ₂) +PAMAM G3.5	0.45	0.2692 ± 0.0110
(-COOH) + EDC	0.65	0.3087 ± 0.0130
AC modificado con PEAM (-	0.22	0.6563 ± 0.0131
COOH) + EDC +	0.45	0.6457 ± 0.0192
PAMAM G 4 (-NH ₂)	0.65	0.5273 ± 0.0215

De acuerdo a la tabla 2.4, el valor de capacidad de intercambio iónico para la membrana de intercambio aniónico [AC + PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)] se encuentra dentro del intervalo reportado para las membranas comerciales. Sin embargo el resultado para el sistema complementario, es decir, la membrana de intercambio catiónico [AC + PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC] no fue muy aceptable ya que el valor aun está por debajo del límite comercial.

La diferencia en los métodos de modificación entre ambas membranas radica en la activación de los grupos carboxilo por acción de la carbodiimida, PEAM para la membrana de intercambio aniónico y PAMAM G3.5 para la membrana de intercambio catiónico. Se recordará que el EDC actúa sobre el carboxilo, produciendo un agente acilante, susceptible de ataque nucleofílico, en este caso por un grupo amino, produciendo, de esta manera un enlace peptídico y urea como producto secundario. (Cap. 1, sección 1.4)

Para el caso de la membrana modificada con PEAM (-COOH), primero se activan los grupos carboxilo con EDC por un lapso de 30 minutos, antes de adicionar el dendrímero. Y para la membrana modificada con PALA (-NH₂), el EDC se adiciona después de agregar el dendrímero PAMAM G3.5 (-COOH), de modo que la activación es sobre los carboxilos del dendrímero cuando ya está en contacto con el polímero lineal. Por lo que se sugiere que la activación no se está realizando de manera efectiva. O bien la concentración de carbodiimida no es la suficiente como para activar a la mayor cantidad de grupos carboxilo superficiales del dendrímero y lograr un anclaje efectivo en la estructura de la membrana de acetato de celulosa.

Por tal motivo, el siguiente paso es encontrar el efecto que ejerce la concentración de EDC en la capacidad de intercambio iónico en el sistema, así como para encontrar un valor de concentración que optimice la capacidad de intercambio iónico en las membranas modificadas.

Cabe aclarar que, de acuerdo a los resultados mostrados en las tablas 2.3 y 2.4, donde la capacidad de intercambio iónico es mayor para las membranas cuyo diámetro de poro es de 0.22 μm , y la desviación estándar es menor, de aquí en

adelante se trabajará únicamente con membranas de acetato de celulosa de 0.22 μm .

2.3.7 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EDC EN LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA UNA MEMBRANA MODIFICADA CON PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC

Se modificaron membranas de acetato de celulosa de 0.22 μm de diámetro de poro (tamaño de poro con los mejores resultados) con PALA (-NH₂) y dendrímero PAMAM G3.5 (-COOH) siguiendo el método de síntesis descrito en la sección anterior (Sección 2.3.6).

La concentración de EDC se varió en un intervalo desde 0.001 M hasta 1 M. Y las membranas de intercambio aniónico así preparadas, se caracterizaron mediante la determinación de la capacidad de intercambio iónico por el método de Fisher y Kunin. (Descrito en la sección 2.3.2)

Los resultados se muestran en la gráfica de la figura 2.7:

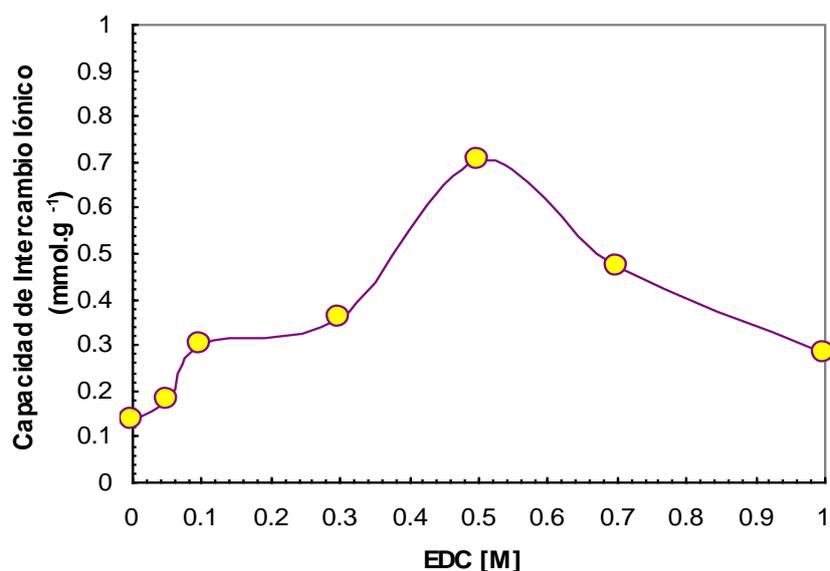


Figura 2.7 Efecto de la concentración de EDC en la capacidad de intercambio iónico (mmol.g⁻¹) para una membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC.

La gráfica 2.7 muestra que la concentración máxima de EDC en la curva corresponde a un valor de capacidad de intercambio iónico de $0.7044 \text{ mmoles.g}^{-1}$, valor que se encuentra dentro del intervalo reportado para las membranas de Intercambio aniónico comerciales^{4,9}. De esta manera, la concentración de EDC para optimizar la capacidad de intercambio iónico es de 0.5M.

De aquí en adelante, las pruebas posteriores se realizan con las membranas de acetato de celulosa ($0.22 \mu\text{m}$) modificadas siguiendo el protocolo para el cual la capacidad de intercambio iónico está dentro del intervalo reportado para membranas de intercambio iónico comerciales.

**Caracterización Química, Morfológica
y Espectroscópica de las Membranas
de Intercambio Iónico Basadas
en Dendrimeros
PAMAM**

3.1 RESUMEN

En este capítulo se detalla la caracterización química de las membranas de intercambio iónico preparadas, mediante el cálculo del pK_a de las especies que participan en el intercambio iónico.

También se realizó la caracterización morfológica de las membranas modificadas empleando Microscopía de Barrido Electrónico (SEM siglas en inglés). La caracterización espectroscópica de los enlaces peptídicos, tanto del dendrímero como del enlace formado entre los polímeros lineales y el polímero dendrítico en presencia de la carbodiimida se realizó mediante la técnica de Micro-Raman.

Todas las pruebas mencionadas se realizaron también sobre acetato de celulosa sin modificar, con la finalidad de tener un punto de comparación.

3.2 DETERMINACIÓN DEL pK_a DE LAS ESPECIES PARTICIPANTES EN EL INTERCAMBIO IÓNICO

A partir de los resultados obtenidos para las titulaciones ácido-base de las membranas modificadas empleando el método óptimo de síntesis, descrito en el capítulo 2 (para el cual, la capacidad de intercambio iónico es de $0.7044 \text{ mmoles.g}^{-1}$ para la membrana catiónica [PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC] y de $0.6563 \text{ mmoles.g}^{-1}$ para la membrana aniónica [PEAM ($-\text{COOH}$) + EDC + PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$)], empleando membranas de diámetro de poro de $0.22 \mu\text{m}$) se obtuvieron los valores de pK_a de las especies participantes en el intercambio de iones, empleando el método de la primera y segunda derivada^{16,105}.

El método de la primera y segunda derivada consiste en obtener la primera derivada $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$ de la curva de titulación ácido-base, y encontrar en el punto de máxima pendiente el punto de equivalencia de la titulación.

Para determinar la primera derivada, se promedia cada par de volúmenes, y se calcula el valor $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$, donde ΔpH es el cambio de pH entre dos lecturas consecutivas y ΔV es el cambio de volumen entre dos adiciones consecutivas.

La segunda derivada $\frac{\Delta\left(\frac{\Delta pH}{\Delta V}\right)}{\Delta V}$ se obtiene de manera análoga a la primera derivada, donde el punto final de la titulación corresponde al volumen en que la segunda derivada es 0. En este punto $V_{\text{Titulante}} = \frac{1}{2}V_{\text{Equivalente}}$ y $pH = pK_a$.

Por lo que, éste método permite hacer buenas estimaciones de los volúmenes del punto final¹⁶. A partir de la segunda derivada es posible determinar el valor de pH en el punto equivalente y por lo tanto el valor del pK_a para las especies participantes en el intercambio iónico¹⁰⁹⁻¹¹⁰.

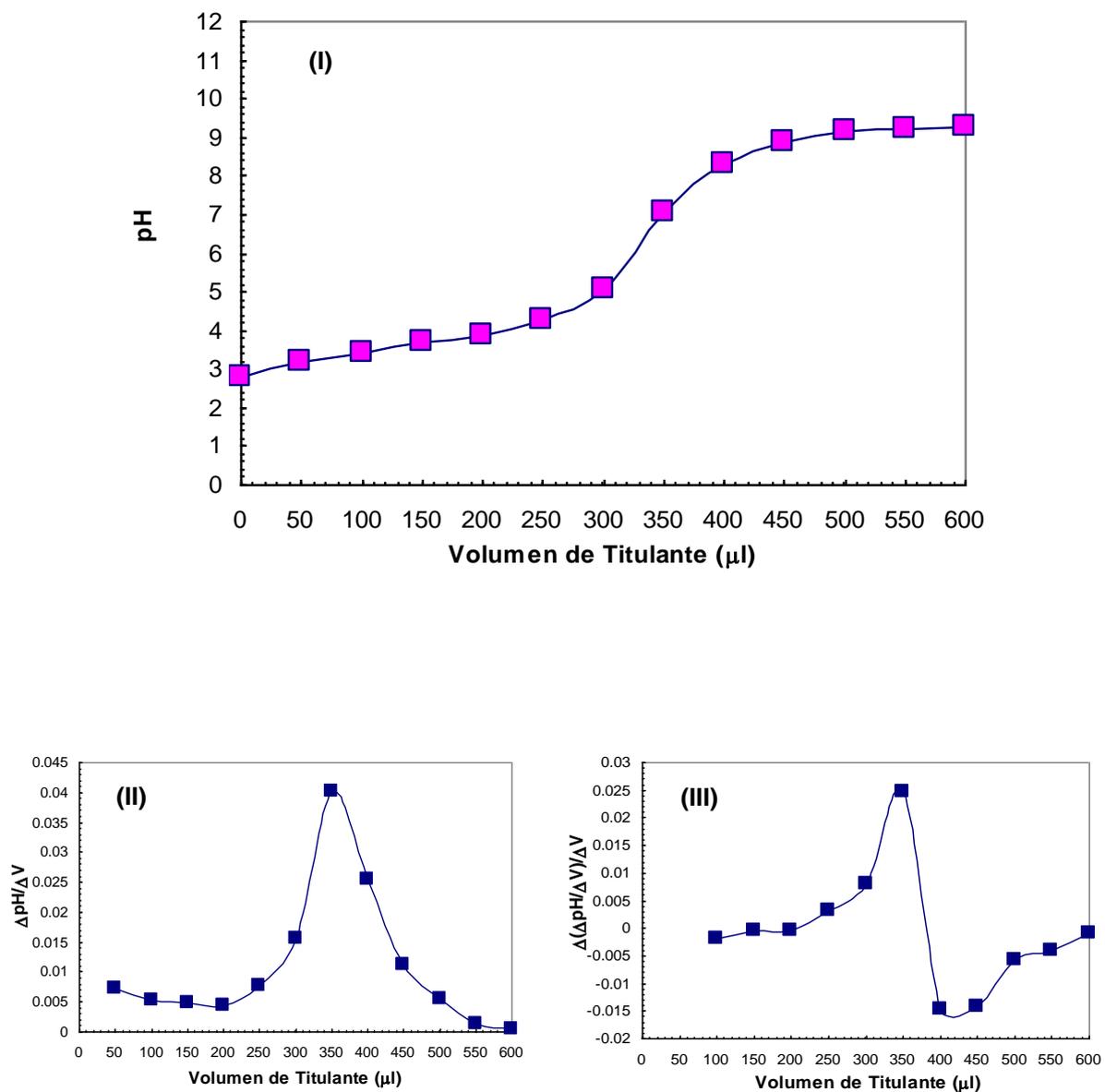


Figura 3.1 Curvas de titulación con NaOH 1mM de las membranas de AC modificadas. (I) Titulación de una membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC. (II) Donde es la primera derivada de la curva de titulación (I) y (III) es la segunda derivada de la curva de titulación (I).

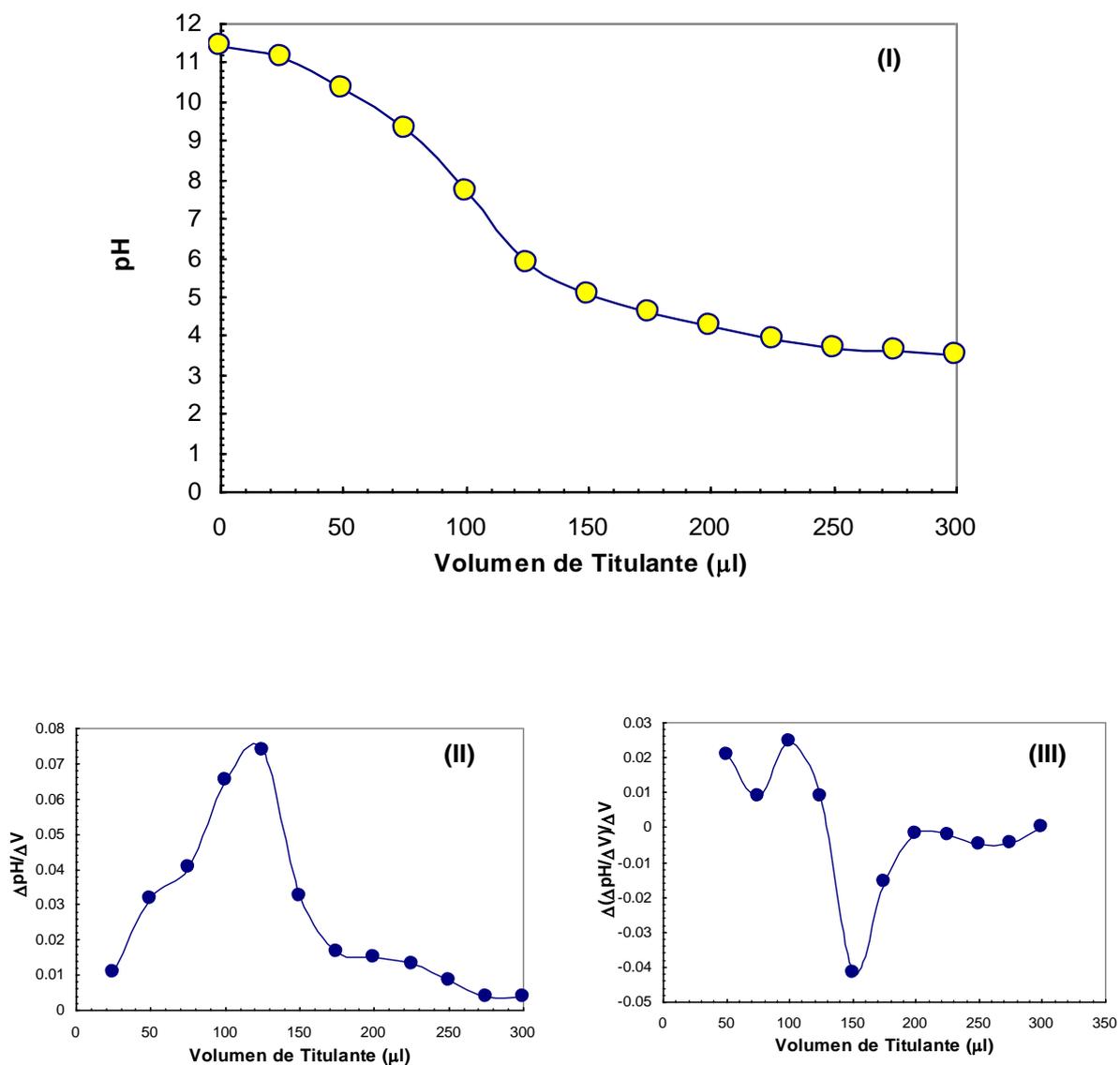


Figura 3.2 Curvas de titulación con HCl 1mM de las membranas de AC modificadas. (I) Titulación de una membrana modificada con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂) . Donde (II) es la primera derivada de la curva de titulación (I) y (III) es la segunda derivada de la curva de titulación (I).

En las figuras 3.1(II) y 3.2(II) se presenta el método de la primera derivada:

$V_{Titulante} = V_{Equivalente}$, donde la pendiente de la curva es máxima.

Para el método de la segunda derivada en las figuras 3.1(III) y 3.2(III), donde la

segunda derivada es cero y $V_{Titulante} = \frac{1}{2}V_{Equivalente}$ y $pH = pKa$.

En la Tabla 3.1 se presentan los valores de pK_a calculados experimentalmente (con sus respectivos valores de desviación estándar σ), así como los valores de pK_a reportados para los grupos funcionales superficiales carboxilo y amino de los dendrímeros PAMAM G3.5 y 4, respectivamente.

Tabla 3.1 Comparación entre los valores de pK_a obtenidos experimentalmente con los valores reportados para los dendrímeros

Sistema	pK_a experimental	Dendrímero	pK_a reportado
AC modificado con PALA (-NH ₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC	3.7 ± 0.0450	PAMAM G3.5 (-COOH)	3.79^{87}
AC modificado con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH ₂)	9.8 ± 0.0689	PAMAM G4 (-NH ₂)	$9.52^{84-86,106}$

De acuerdo a la tabla 3.1 el valor de pK_a estimado experimentalmente es similar al valor reportado para los polímeros dendríticos, de modo que este resultado sugiere que los dendrímeros PAMAM G3.5 y PAMAM G4 son las especies que participan mayoritariamente en el intercambio de iones en las membranas modificadas de acetato de celulosa.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL ENLACE COVALENTE FORMADO ENTRE EL DENDRÍMERO Y EL POLÍMERO LINEAL

En esta sección se propuso un experimento cuyo objetivo consiste en caracterizar la formación del enlace covalente *vía amida*, entre los grupos periféricos del dendrímero PAMAM G3.5 (-COOH) y el polímero lineal PALA (-NH₂), y por otro lado, entre los grupos carboxilo del polímero lineal (PEAM) y los grupos amino terminales del dendrímero PAMAM G4 (-NH₂).

Como se ha señalado en secciones anteriores, la presencia de la carbodiimida garantiza que la reacción *vía amida* se lleve a cabo, ya que juega el papel de activador de la reacción, pues promueve el ataque nucleofílico de la amina directamente al carboxilo activado (agente acilante).

Por tales razones se realiza esta prueba en la cual se sigue el método de síntesis descrito en el capítulo 2, para el cual se obtienen los valores óptimos de capacidad de intercambio iónico para las membranas modificadas de acetato de celulosa, pero sin activador, es decir en ausencia de carbodiimida EDC. Y se procede de la misma manera que se ha venido haciendo, aplicando el método de Fisher y Kunin.

De esta manera la modificación se realizó siguiendo el método de síntesis presentado en la sección 2.3.7 pero sin EDC. Los resultados se muestran en la figura 3.3.

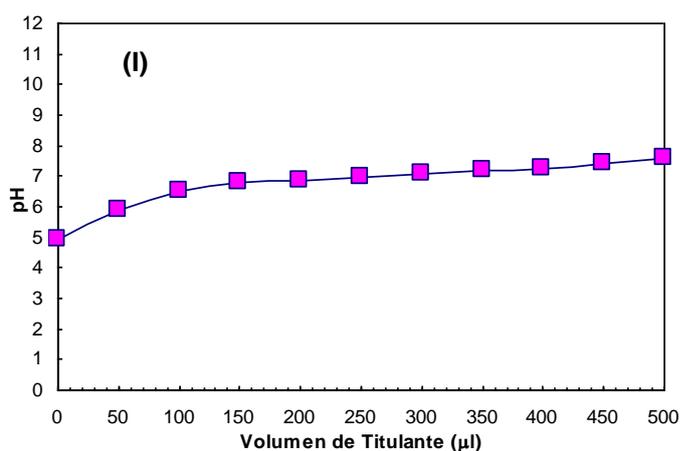
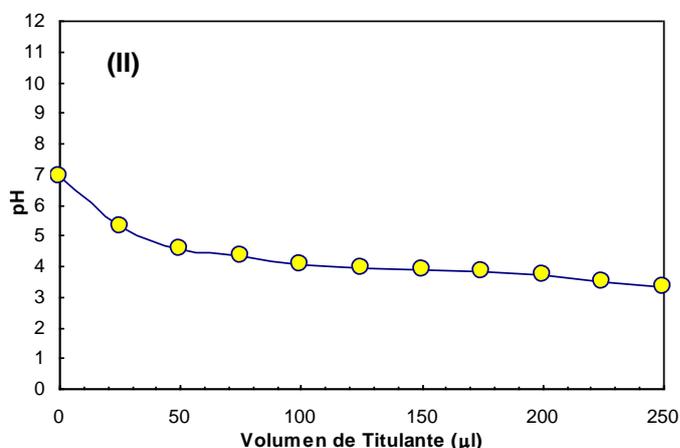


Figura 3.3 (I) Titulación con NaOH 1mM de una membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) sin EDC. (II) Titulación con HCl 1 mM de una membrana modificada con PEAM (-COOH) + PAMAM G4 (-NH₂) en ausencia de EDC.



Las diferencias entre las curvas de la figura 3.3 y las que se obtienen en presencia de EDC [Figura 3.1(I) y 3.2(I)] son muy significativas. En las gráficas 3.3 no se observa un cambio drástico en el pH, sino que la variación es gradual, aumenta o disminuye de manera discreta. En cambio en las curvas de las figuras 3.1(I) y 3.2(I) llega un momento donde el pH revela un cambio muy drástico (aproximadamente 7 unidades de pH).

La explicación a este comportamiento tan diferente, se atribuye a la ausencia de polímero dendrítico en la estructura de la membrana (especie mayoritaria en el intercambio iónico), es decir, en el procedimiento a seguir para la obtención de las curvas de titulación 3.3, hay varias etapas de enjuague (Sección 2.3.2), por lo que se sugiere que tanto el dendrímero como el polímero lineal, se desprenden de la estructura polimérica del acetato de celulosa.

Sin embargo la presencia de material orgánico remanente (polímero lineal y/o dendrímero) en la estructura del acetato de celulosa, se manifiesta en la tendencia de las curvas 3.3, la cual es ligeramente diferente a la que se presenta en las membranas sin modificar (Ver figura 2.6, capítulo 2)

3.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO POR MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)

La microscopía de barrido electrónico es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en el estudio de la morfología de membranas¹²⁰ ya que provee de información detallada de la distribución del tamaño, forma y topografía de los poros. (Ver las principales características de la técnica en el anexo II)

En este trabajo, la microscopía de barrido electrónico de las membranas modificadas se efectuó en la superficie de las membranas, tanto para la membrana catiónica [AC + PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC], aniónica [AC + PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)] y AC sin modificar. En la figura 3.4 se muestran dichas imágenes. Cabe mencionar que para la obtención de estas

micrografías fue necesario cubrir las membranas con una delgada capa de grafito con la finalidad de hacer conductora la muestra.

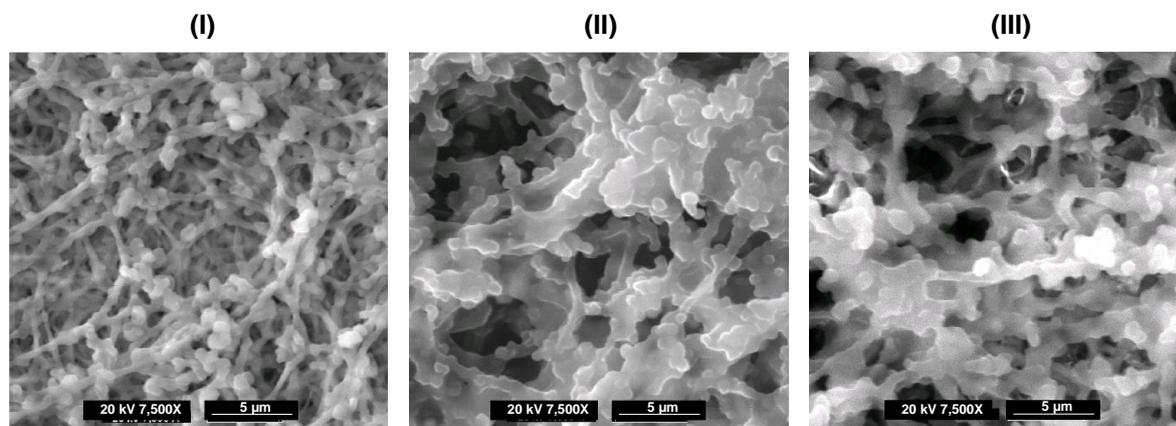


Figura 3.4 Micrografías de barrido electrónico (SEM) a 7500 aumentos de: (I) Acetato de celulosa de 0.22 μm de tamaño de poro, (II) Acetato de celulosa de 0.22 μm de tamaño de poro modificado con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC y (III) Acetato de celulosa de 0.22 μm de tamaño de poro, modificado con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂).

Las micrografías de SEM de la superficie de las membranas revelan importantes diferencias en cuanto a la morfología que presentan las membranas modificadas en comparación con el acetato de celulosa sin modificar.

En las membranas modificadas se observa la formación de una pasta o agregado en su estructura, no así en el AC sin modificar. De esta manera se obtiene evidencia de los cambios sufridos en la estructura de la base de acetato de celulosa, al ser sometida a la presencia de grupos poliméricos orgánicos.

Sin embargo en cuanto al tamaño y distribución de los poros, en algunos casos se observan pequeños poros o grietas en la superficie, pero no existe un patrón definido.

3.5 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO POR LA TÉCNICA DE MICRO-RAMAN

En este trabajo se realizaron pruebas de espectroscopia Micro-Raman (Cuyos fundamentos se muestran en el anexo II) para caracterizar los grupos funcionales presentes en las membranas de acetato de celulosa modificadas y sin modificar. Específicamente nos interesa verificar, en la medida de lo posible, la formación de enlaces peptídicos (enlace formado entre un grupo $-\text{COOH}$ y una $-\text{NH}_2$) entre los dendrímeros PAMAM y los polímeros lineales (PALA y/o PEAM).

Las pruebas se realizaron de la manera siguiente:

Las membranas se modificaron siguiendo el protocolo propuesto en el capítulo 2, mediante el cual se obtiene la mayor capacidad de intercambio iónico (Sección 2.3.6), posteriormente se colocaron en un desecador durante 24 horas con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua posible, y evitar, de esta manera, interferencia en el espectro Raman. La membrana es colocada en el portamuestras del equipo (Ver anexo II) y se enfoca en varias zonas arbitrarias, para obtener, finalmente el espectro RAMAN representativo del material.

Cabe mencionar que primeramente se obtuvo un espectro de acetato de celulosa sin modificar (Blanco), con la finalidad de comparar con las membranas modificadas.

El espectro de Raman de la membrana de acetato de celulosa sin modificar se muestra en la figura 3.5.

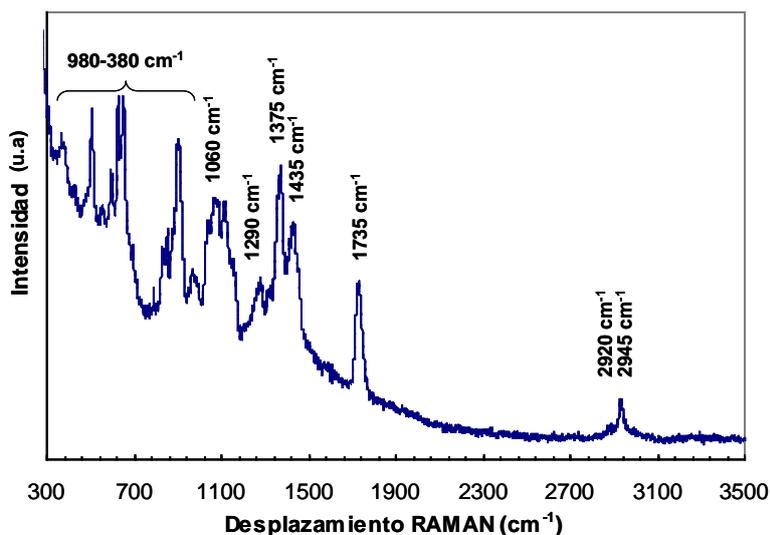


Figura 3.5 Espectro RAMAN de Acetato de Celulosa, diámetro de poro 0.22 μ m. Detector de 785 nm. Objetivo de 50.

De acuerdo con la literatura^{122,131}, las bandas características observadas en el acetato de celulosa se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Vibraciones Raman más importantes observadas en el acetato de celulosa

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibración	Información Estructural
2945	ν C-H	Alargamiento asimétrico en $-\text{CH}_3$
2920	ν C-H	Alargamiento asimétrico en $-\text{CH}_2-$
1735	ν C=O	Alargamiento del carboxilo correspondiente al éster
1435	δ CH ₂	Deformación de los grupos metileno
1375	δ C-H	Deformación del enlace Carbono- Hidrogeno
1290	torsión CH ₂	Movimiento de torsión Alargamiento en celulosa
1060	ν C-O	
980 - 380	ν C-C	Alargamiento, expansión

El espectro de la figura 3.5 es la referencia para localizar grupos de interés en las membranas modificadas, en específico las amidas del dendrímero PAMAM, así como la formación del enlace covalente entre los grupos superficiales del dendrímero y los polímeros lineales (enlaces peptídicos).

Se han reportado en literatura los distintos modos vibracionales para las amidas¹²² las cuales se ubican a diferentes longitudes de onda de acuerdo al ambiente químico en el que se encuentran. Estos modos vibracionales son los siguientes:

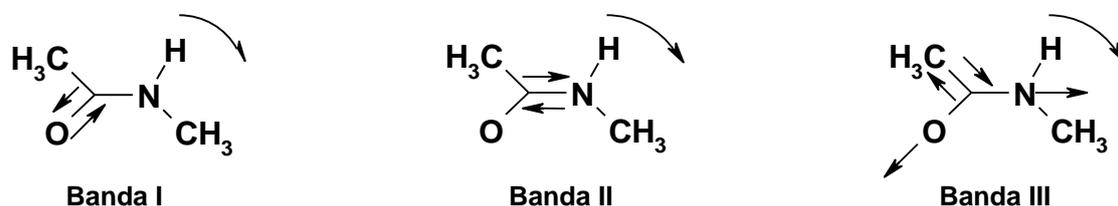


Figura 3.6 Bandas asignadas a las vibraciones presentes en una amida¹²².

La banda "I", de acuerdo a la figura 3.6, corresponde a un movimiento de alargamiento del enlace C=O de la amida, así como un movimiento de vaivén del H en el enlace N-H, esta banda está localizada entre 1615 y 1670 cm^{-1} .

La banda "II" corresponde a un movimiento de alargamiento del enlace C-N (ν C-N) y un movimiento de torsión del H en el enlace N-H. Esta banda se localiza aproximadamente a 1560 cm^{-1} y en algunos casos hasta 1495 cm^{-1} dependiendo de las condiciones de la muestra¹²².

Finalmente en la banda III los modos vibracionales corresponden a un movimiento de tijera entre el H y el N, un movimiento de alargamiento entre el C y CH₃ y por último, un movimiento fuera del plano del O correspondiente a C=O de la amida¹²². Estas vibraciones son localizadas entre 1245-1280 cm^{-1} .

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran los espectros correspondientes a las membranas de acetato de celulosa sin modificar y membranas modificadas con dendrímeros polímeros lineales en presencia y ausencia de EDC.

Cabe aclarar que las membranas preparadas en ausencia de EDC no se enjuagaron después de la modificación, a diferencia de las que se prepararon en presencia de EDC. Por otro lado, los espectros se obtuvieron desde 0 hasta 3200 cm^{-1} , sin embargo se muestran únicamente en el intervalo de número de onda donde se presentan las bandas características de las amidas.

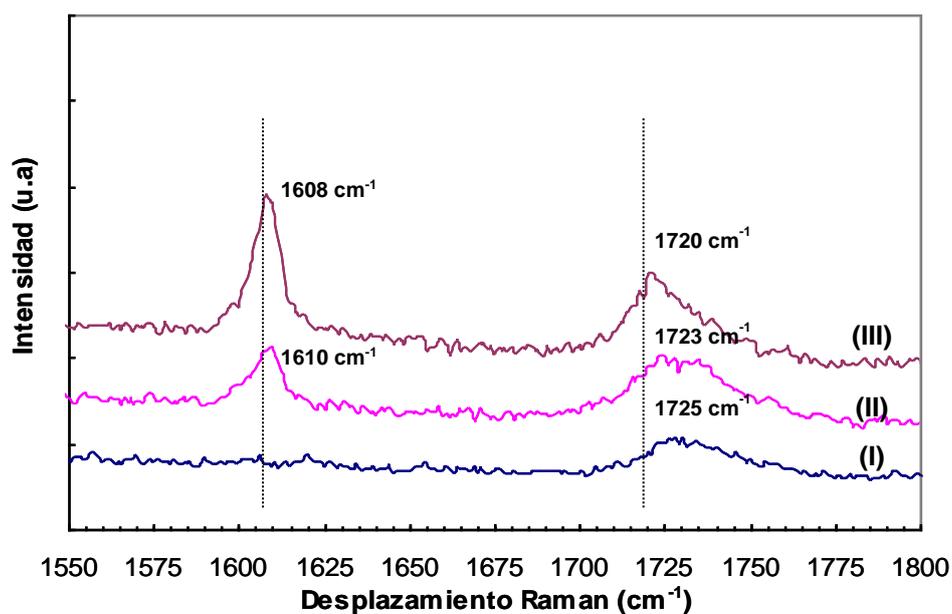


Figura 3.7 Espectros de RAMAN representativos de: (I) Acetato de celulosa, (II) Acetato de celulosa modificado con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) sin EDC y (III) Acetato de celulosa modificado con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC. Diámetro de poro 0.22 μm . Detector de 785 nm. Objetivo de 50.

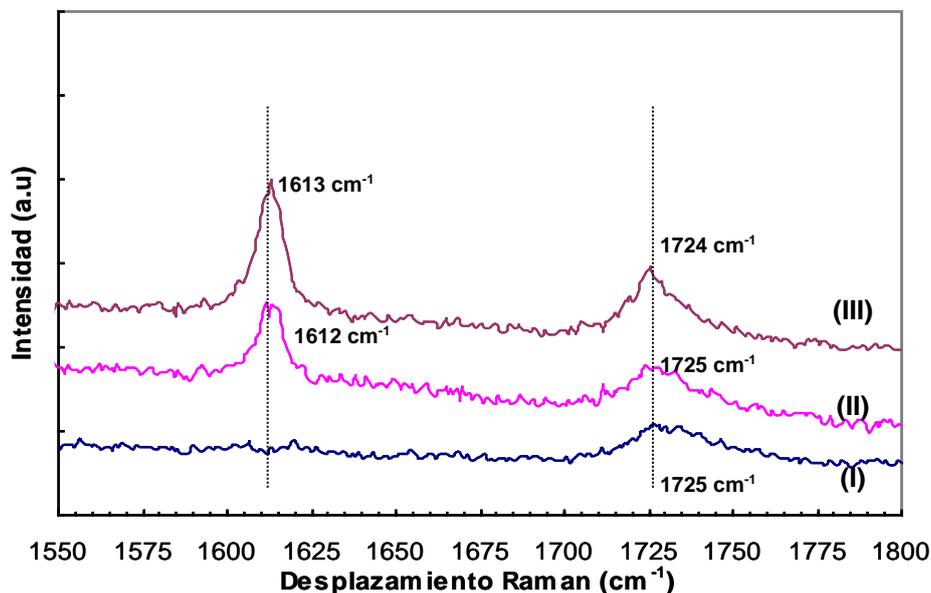


Figura 3.8 Espectros de RAMAN representativos de: (I) Acetato de celulosa, (II) Acetato de celulosa modificado con PEAM (-COOH) + PAMAM G4 (-NH₂) sin EDC y (III) Acetato de celulosa modificado con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂) Diámetro de poro 0.22 μ m. Detector de 785 nm.

Objetivo de 50.

Las bandas que aparecen entre 1720 y 1725 cm^{-1} en las figuras 3.7 y 3.8, de acuerdo a la literatura¹²², corresponden al movimiento característico del alargamiento del carboxilo de un éster (ν C=O), en este caso del acetato de celulosa. Ésta banda prácticamente mantiene su intensidad (tanto en las membranas modificadas y sin modificar), su posición se desplaza ligeramente ($\approx 5 \text{ cm}^{-1}$) ya que su ambiente químico cambia.

Por otro lado, entre 1608 y 1613 cm^{-1} tanto en la figura 3.7 como en la figura 3.8 aparece una banda muy aguda en los espectros (2) y (3), los cuales corresponden a las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM G3.5 y G4 respectivamente. De acuerdo a la literatura¹²², dichas bandas son asignadas al modo vibracional "I" para las amidas (ver figura 3.6), esto es consistente, ya que en los espectros que corresponden al acetato de celulosa sin modificar, para ambas figuras (3.7 y 3.8),

no aparece, por lo que se sugiere la presencia de grupos funcionales amidas en las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM.

Sin embargo entre los espectros (2) y (3) de las figuras 3.7 y 3.8 se observan diferencias; como por ejemplo, en los espectros (2) no hay presencia de EDC, lo cual sugiere únicamente las vibraciones de las amidas del dendrímero PAMAM modificador de las membranas de AC. Pero al adicionar EDC en los espectros (3), dicha banda aumenta de intensidad, al menos en relación con la banda localizada entre 1724 y 1735 cm^{-1} , que se mantiene constante, lo cual sugiere un aumento en la cantidad de enlaces peptídicos en la estructura de la membrana. De hecho, la relación entre las bandas en presencia y en ausencia de EDC es de aproximadamente 2:1 tanto para la membrana catiónica (figura 3.7) como para la membrana aniónica (figura 3.8)

Cabe aclarar que los otros modos vibracionales para las amidas, expuestos en la figura 3.6, también aparecen en los espectros Raman de las membranas modificadas pero con una intensidad muy baja.

Hasta este momento se han caracterizado química, morfológica y espectroscópicamente las membranas de intercambio iónico preparadas, el siguiente paso es evaluar su permeabilidad en presencia de iones de distinta densidad de carga.

**Evaluación de la Permeabilidad y
Caracterización Electroquímica
de las Membranas de
Intercambio Iónico**

4.1 RESUMEN

En este capítulo se evalúa la permeabilidad de las membranas de intercambio iónico preparadas, mediante el monitoreo del transporte de dos iones electroactivos el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, los cuales se emplean como moléculas sonda. Para dicho objetivo se utiliza la técnica de cronoamperometría y a partir de los resultados se construyen voltamperogramas de corriente muestreada.

También se determinó la resistencia a la transferencia de carga de las membranas modificadas en presencia de iones de distinta densidad de carga (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $(\text{CO}_3)^{2-}$, entre otros) empleando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.2 EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO DE ACETATO DE CELULOSA EN PRESENCIA DE ESPECIES ELECTROACTIVAS, A DIFERENTE pH

Las especies electroactivas que se eligieron para realizar estas pruebas son $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ con actividad electroquímica reversible¹³⁵⁻¹³⁶. Dichas especies han sido ampliamente utilizadas para monitorear la agregación de los dendrímeros PAMAM^{59,67,87,92} sobre superficies metálicas, en ambientes con diferente pH.

Para realizar este experimento, se utilizó la cronoamperometría como técnica electroquímica (Principales características de la técnica en el anexo II).

El experimento se llevó a cabo utilizando una celda convencional de tres electrodos: un electrodo de oro policristalino como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel como referencia y como contraelectrodo un electrodo de Pt (área mayor a la del electrodo de trabajo).

Como electrolito soporte se emplearon soluciones amortiguadoras de fosfatos a pH 2, 7 y 12 ($I=0.1$).

Finalmente, se adapta dentro de la celda, un compartimiento de vidrio en donde se fija la membrana en el extremo inferior. En este compartimiento se coloca el electrodo de trabajo.

El arreglo experimental se describe en la figura 4.1.

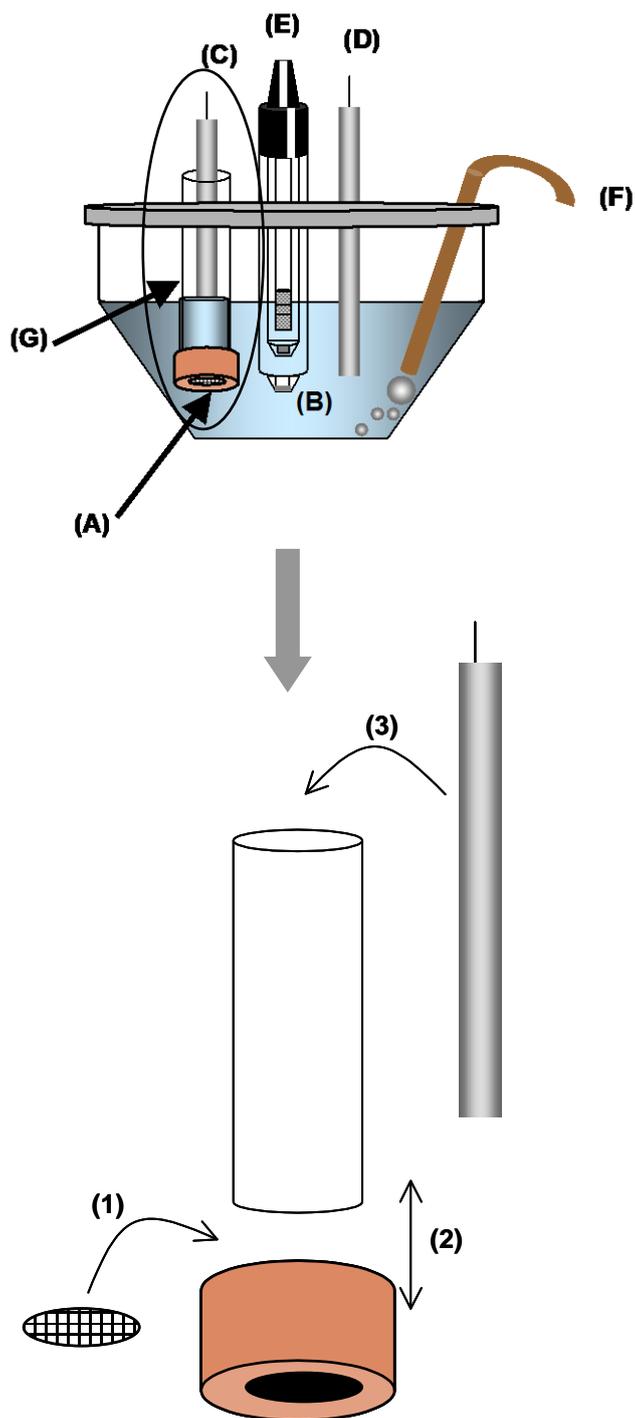


Figura 4.1 Esquema representativo de la celda electroquímica utilizada para evaluar la permeabilidad de las membranas modificadas mediante cronoamperometría.

De acuerdo a la figura 4.1, la celda electroquímica consiste en:

- (A) Membrana de acetato de celulosa ya sea modificada o sin modificar,
- (B) Especie electroactiva en buffer de fosfatos pH 2, 7 y/o 12,
- (C) Electrodo de trabajo de Au,
- (D) Contraelectrodo de Pt,
- (E) Electrodo de calomel saturado
- (F) Burbujeo de N₂ para desoxigenar la disolución y,
- (G) Compartimiento para fijar la membrana, en el cual se coloca la membrana en la parte inferior (1), posteriormente en (2) se embona la tapa con el tubo de vidrio y finalmente en (3) se coloca el electrodo de trabajo, bajando hasta tocar la membrana de acetato de celulosa.

Las pruebas se realizaron con las membranas de acetato de celulosa sin modificar y modificadas (catiónica [PALA (NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC] y aniónica [PEAM(-COOH) + EDC + PAMAM G4 (NH₂)] en presencia de las especies electroactivas [Ru(NH₃)₆]³⁺ y [Fe(CN)₆]³⁻, para analizar el efecto de cargas del dendrímero (molécula que participa mayoritariamente en el intercambio iónico) y de la molécula sonda a diferentes valores de pH.

De este modo, la especie electroactiva cuya concentración es 0.1mM, se adiciona en la celda electroquímica, donde se homogeniza la disolución mediante agitación. Posteriormente se deja reposar por un lapso de 5 minutos para asegurar el paso hacia el compartimiento (figura 4.1) por efectos de difusión¹³², de la mayor cantidad de especie electroactiva a través de la membrana.

Cabe aclarar que los 5 minutos de reposo del sistema es el resultado de un experimento en el cual es monitoreado el efecto del tiempo en la concentración del [Ru(NH₃)₆]³⁺ y del [Fe(CN)₆]³⁻, dentro del compartimiento (G) de la figura 4.1. Este monitoreo se realiza mediante voltamperometría cíclica, ya que se obtienen los gráficos de corriente vs. potencial en el compartimiento (G) de la figura 4.1 a

diferentes tiempos, a partir de que se adicionó la especie electroactiva en la celda electroquímica.

Para mostrar con mayor evidencia estos resultados se construyó un gráfico de densidad de corriente catódico vs. tiempo (Ver figura 4.2)

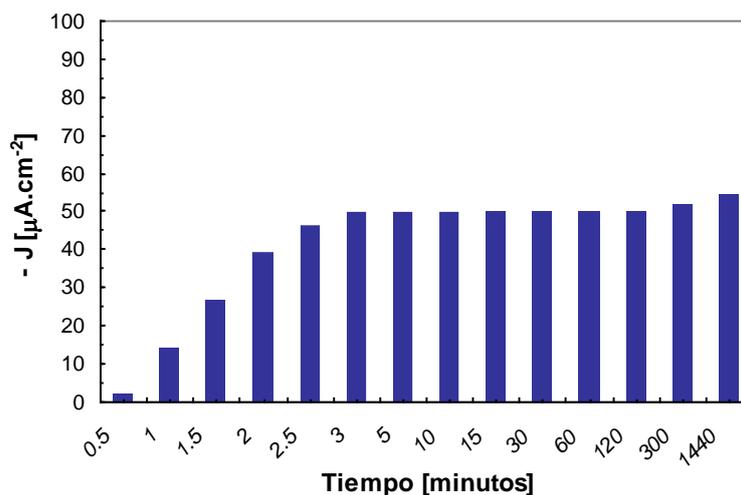


Figura 4.2 Gráfica de densidad de corriente catódica vs tiempo de monitoreo, utilizando como especie electroactiva $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.1 mM en buffer de fosfatos a pH 7, en presencia de una membrana de acetato de celulosa de 0.22 μm de diámetro de poro. Electrodo de trabajo de oro policristalino de 0.00562 cm^2 , a 298 K.

La variación de tiempo va desde 1 minuto hasta 24 horas, y a partir de 5 minutos prácticamente no se observan cambios en la corriente de reducción del complejo de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, por lo que a partir de ese tiempo se supone que se ha alcanzado el equilibrio dentro del compartimiento. Los resultados para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ son similares.

Una vez transcurridos los 5 minutos, se aplican diferentes pulsos de potencial (desde 0 hasta 700 mV para el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y desde 250 hasta -250 mV para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), de modo que se obtiene como respuesta un gráfico de Corriente vs. Tiempo (Figura 4.3).

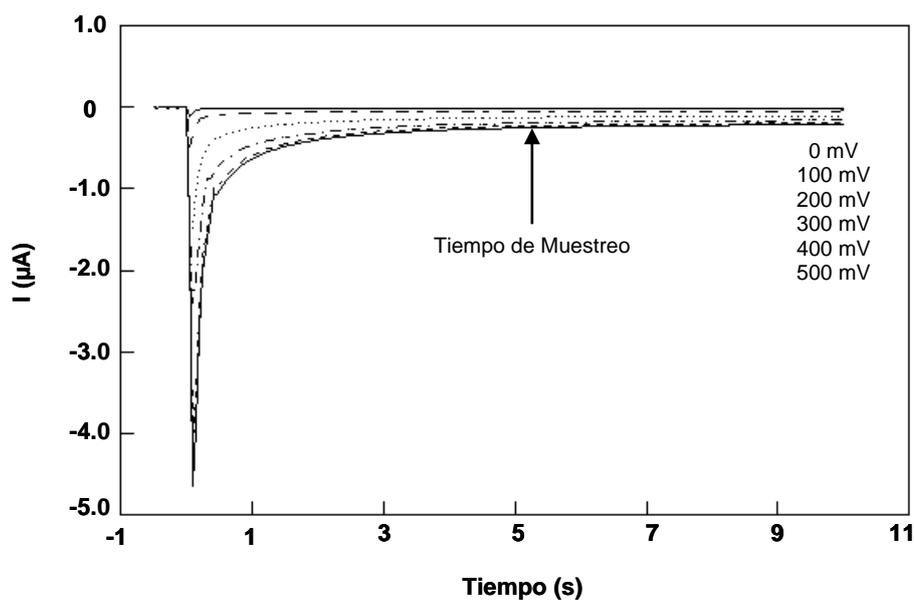


Figura 4.3 Cronoamperogramas resultantes de la reducción del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en buffer de fosfatos pH 7 ($I=0.1$), en presencia de una membrana sin modificar. Electrodo de trabajo: Au policristalino. A 298 K.

En la figura 4.3 se muestran los cronoamperogramas típicos de la electroquímica del par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, obtenidos al aplicar diferentes pulsos de potencial. A partir de estos gráficos se muestrea la corriente a un tiempo de 5 s, en la zona limitada por la transferencia de masa (corriente constante) para construir voltamperogramas a corriente muestreada¹³³⁻¹³⁴.

Por otro lado, al inicio de los experimentos de cronoamperometría se realizó un blanco, el cual consiste en un voltamperograma cíclico obtenido en ausencia de molécula sonda en el compartimiento de la celda en el cual se colocó la membrana y el electrodo de trabajo (Ver figura 4.1). Dicho voltamperograma se compara con otro que se obtiene al final del experimento de cronoamperometría.

La finalidad es demostrar, de otra manera, la permeabilidad de la membrana modificada.

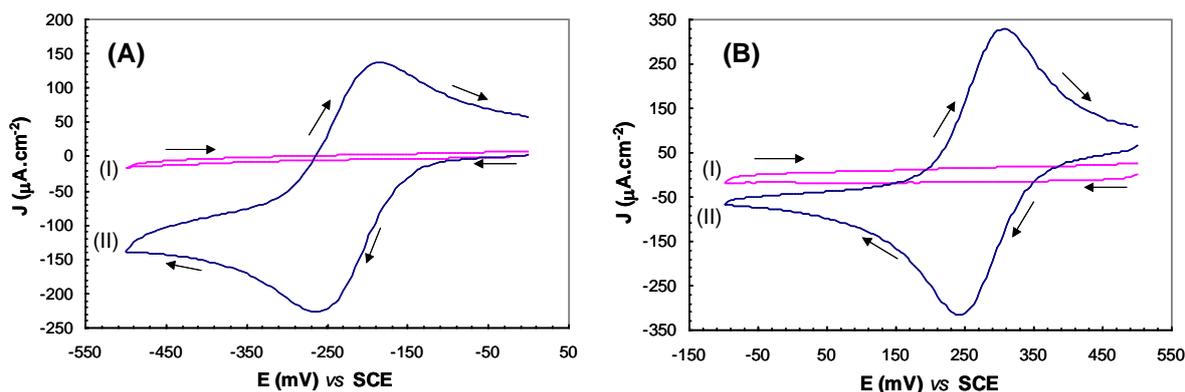


Figura 4.4 Voltamperogramas cíclicos de: (A) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y (B) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM sobre una superficie de oro policristalino, obtenidos en el compartimiento experimental G de la figura 4.1, en presencia de una membrana de acetato de celulosa modificada con (A) PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC y (B) PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂) Donde (I) Inicio y (II) Final del experimento de cronoamperometría.

Como se observa en la figura 4.4, las reacciones de oxido-reducción de las moléculas sondas son, efectivamente, las responsables de la corriente registrada en los experimentos de cronoamperometría ya que el experimento de voltamperometría cíclica muestra que dichas moléculas sonda difunden a través de las membranas de acetato de celulosa modificadas.

Cabe recordar que a partir de 5 minutos se sugiere que ha pasado la máxima cantidad de molécula sonda a través de la membrana (figura 4.2), por lo cual todo está siempre en equilibrio, es decir los voltamperogramas cíclicos de la figura 4.4 no cambian con el tiempo.

A continuación la figura 4.5 muestra los voltamperogramas a corriente muestreada del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, contruidos a partir de cronoamperogramas en presencia de membranas de acetato de celulosa sin modificar.

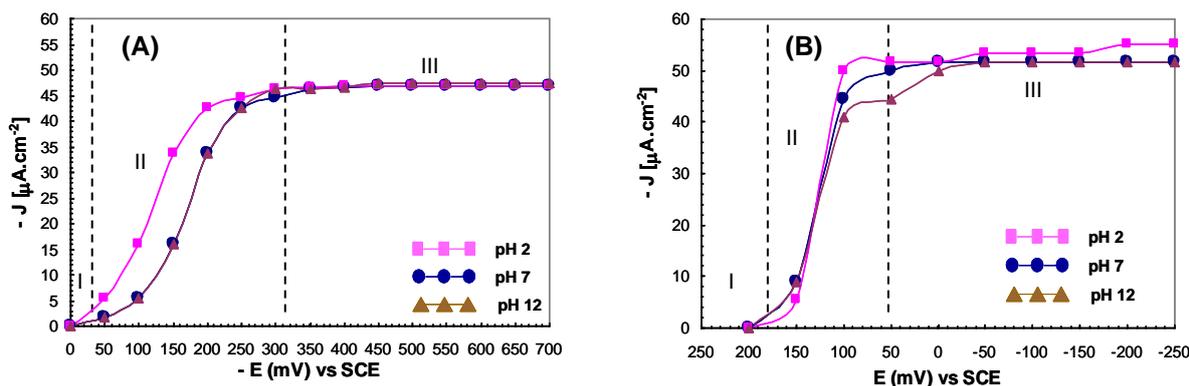


Figura 4.5 Voltamperogramas a corriente muestreada de (A) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y (B) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM en buffer de fosfatos pH 2, 7 y 12 ($I=0.1$). Electrodo de trabajo de oro policristalino (área = 5.62×10^{-3} cm^2) en presencia de una membrana de acetato de celulosa sin modificar.

Los voltamperogramas anteriores, revelan 3 zonas importantes. La zona I involucra el sobrepotencial en el cual la energía de activación no es suficiente para efectuar una reacción electroquímica por lo que únicamente se registra corriente capacitiva (Carga o descarga de la doble capa). En la zona II, la energía es suficiente para reducir u oxidar la especie electroactiva. Y finalmente la zona III es la región limitada por el transporte de masa¹³³.

A continuación se muestran los voltamperogramas a corriente muestreada del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1 mM, a diferentes valores de pH, en presencia de membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM, a partir de los diferentes métodos de síntesis presentados en el capítulo 2.

La finalidad es evaluar como afecta la capacidad de intercambio iónico la permeabilidad de las membranas modificadas, así mismo el papel que juega el pH en la protonación o deprotonación de los grupos intercambiadores de iones que se encuentran fijos en las membranas de acetato de celulosa modificadas.

Las pruebas se realizaron, primeramente, empleando el *Método de síntesis 2* (Capítulo 2, sección 2.3.4) cuando la capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas era de 0.210 y 0.182 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$ para la membrana

catiónica [PALA (NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC] y para la membrana aniónica [PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (NH₂)] respectivamente.

Los resultados obtenidos para [Ru(NH₃)₆]³⁺ 0.1 mM en presencia de una membrana catiónica y una membrana aniónica se muestran en la figura 4.6

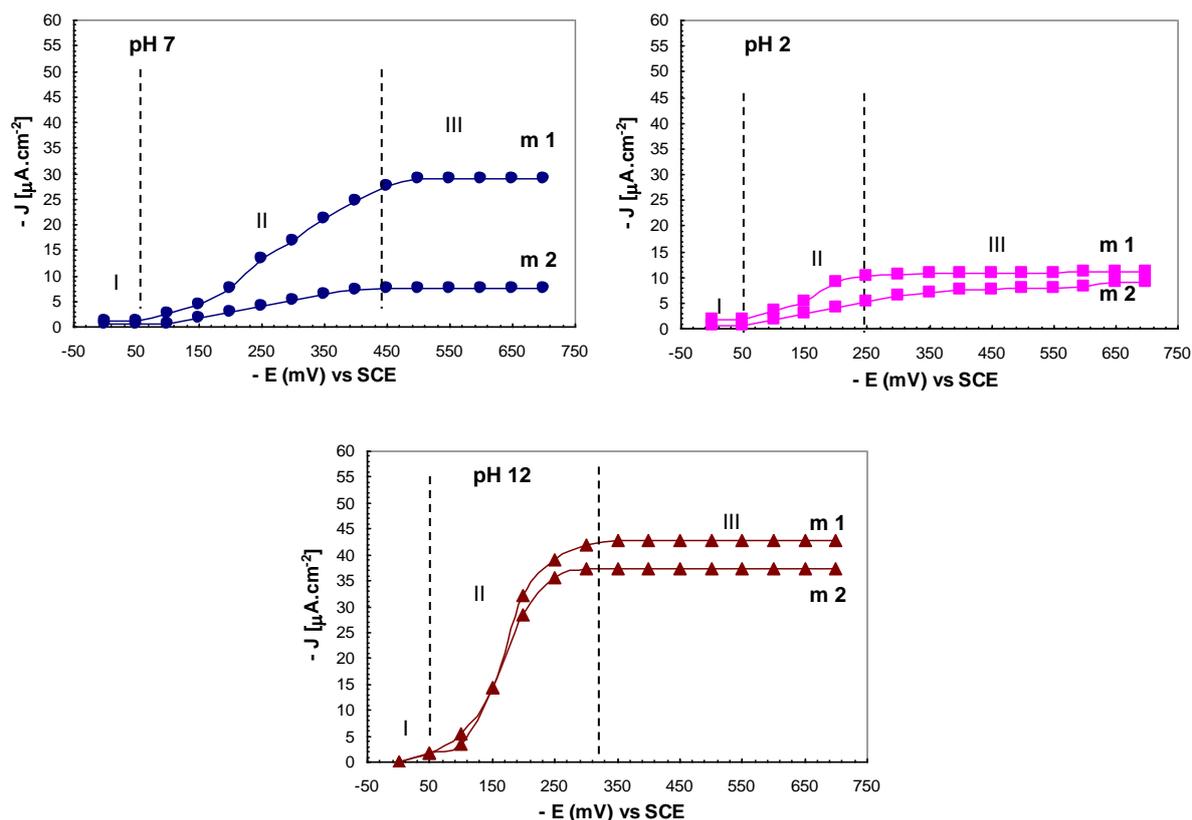


Figura 4.6 Voltamperogramas a corriente muestreada del [Ru(NH₃)₆]³⁺ 0.1mM, en buffer de fosfatos pH 7, 2 y 12 ($I = 0.1$), en presencia de membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM. Donde m1 es una membrana modificada con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC (Membrana catiónica) y m2 es una membrana modificada con PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂) (Membrana aniónica).

Las curvas de la figura 4.6 son construidas a partir de los resultados de cronoamperometría, empleando membranas de acetato de celulosa modificadas. Nuevamente, los voltamperogramas a corriente muestreada se han separado por zonas las cuales ya han sido discutidas en párrafos anteriores.

Sin embargo, lo más importante en este resultado, es el papel que juega el pH en la protonación o deprotonación (carga o descarga) de los grupos funcionales que participan en el intercambio iónico (grupos funcionales periféricos de los dendrímeros PAMAM), evento que favorece o bloquea el paso de la molécula sonda a través de la membrana. De este modo, para el caso del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ el transporte se favorece en la membrana catiónica a pH 7 y 12 es decir, cuando los grupos funcionales terminales del dendrímero PAMAM G3.5 se encuentran deprotonados ($-\text{COO}^-$, $\text{pK}_a = 3.7$); y el mayor bloqueo se observa en la membrana aniónica a pH 2 y 7, cuando los grupos funcionales terminales del dendrímero PAMAM G4, están protonados ($-\text{NH}_3^+$, $\text{pK}_a = 9.8$).

Los resultados obtenidos para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1 mM se muestran en la figura 4.7

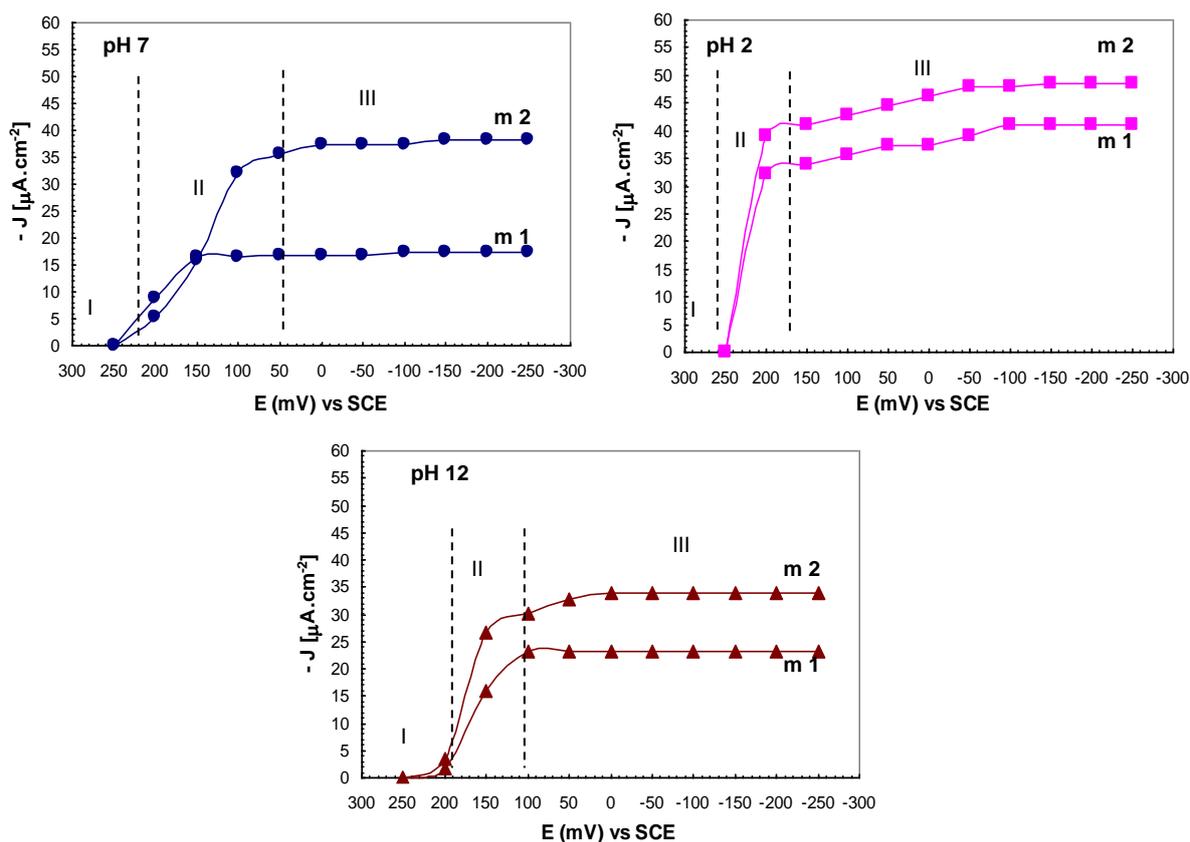


Figura 4.7 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM, en buffer de fosfatos pH 7, 2 y 12 ($I = 0.1$), en presencia de membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM. Donde m1 es una membrana modificada con PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC (Membrana catiónica) y m2 es una membrana modificada con PEAM ($-\text{COOH}$) + EDC + PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$) (Membrana aniónica).

De acuerdo a los voltamperogramas a corriente muestreada del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (figura 4.7), el transporte se ve favorecido en la membrana aniónica a pH 2 y 7, cuando los grupos funcionales terminales del dendrímero PAMAM G4 se encuentran protonados ($-\text{NH}_3^+$). Y de forma opuesta, existe bloqueo de la molécula sonda con la membrana catiónica a un pH de 7 y 12, es decir, los grupos funcionales periféricos del dendrímero PAMAM G3.5 se encuentran deprotonados ($-\text{COO}^-$).

Estos resultados sugieren que la permeabilidad del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, obedece a la oposición o complementariedad de cargas entre dichas especies reversibles y los grupos funcionales terminales de los polímeros dendríticos (COOH y NH_2).

4.2.1 EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO DE ACETATO DE CELULOSA EN PRESENCIA DE ESPECIES ELECTROACTIVAS A DIFERENTES VALORES DE PH: MODIFICACIÓN AL MÉTODO DE SÍNTESIS 3

En esta sección se muestran las voltamperometrías a corriente muestreada, resultado de los cronoamperogramas obtenidos para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM, utilizando membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM de acuerdo al protocolo descrito en el capítulo 2, sección 2.3.6, *Modificación al método de síntesis 3* donde la concentración de los polímeros lineales (PALA y PEAM) se aumentó a 0.1mM y la concentración de EDC es de 0.1M. Bajo estas condiciones la capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas es 0.3329 mmoles.g⁻¹ para la membrana catiónica [PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC] y de 0.6563 mmoles.g⁻¹ para la membrana aniónica [PEAM ($-\text{COOH}$) + EDC + PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$)].

Las gráficas muestran la comparación con los resultados que se obtienen al utilizar membranas modificadas siguiendo el *método de síntesis 2* (Capítulo 2, sección 2.3.4) donde la capacidad de intercambio iónico es de 0.21 mmoles.g⁻¹ para la membrana catiónica y 0.182 mmoles.g⁻¹ para la membrana aniónica.

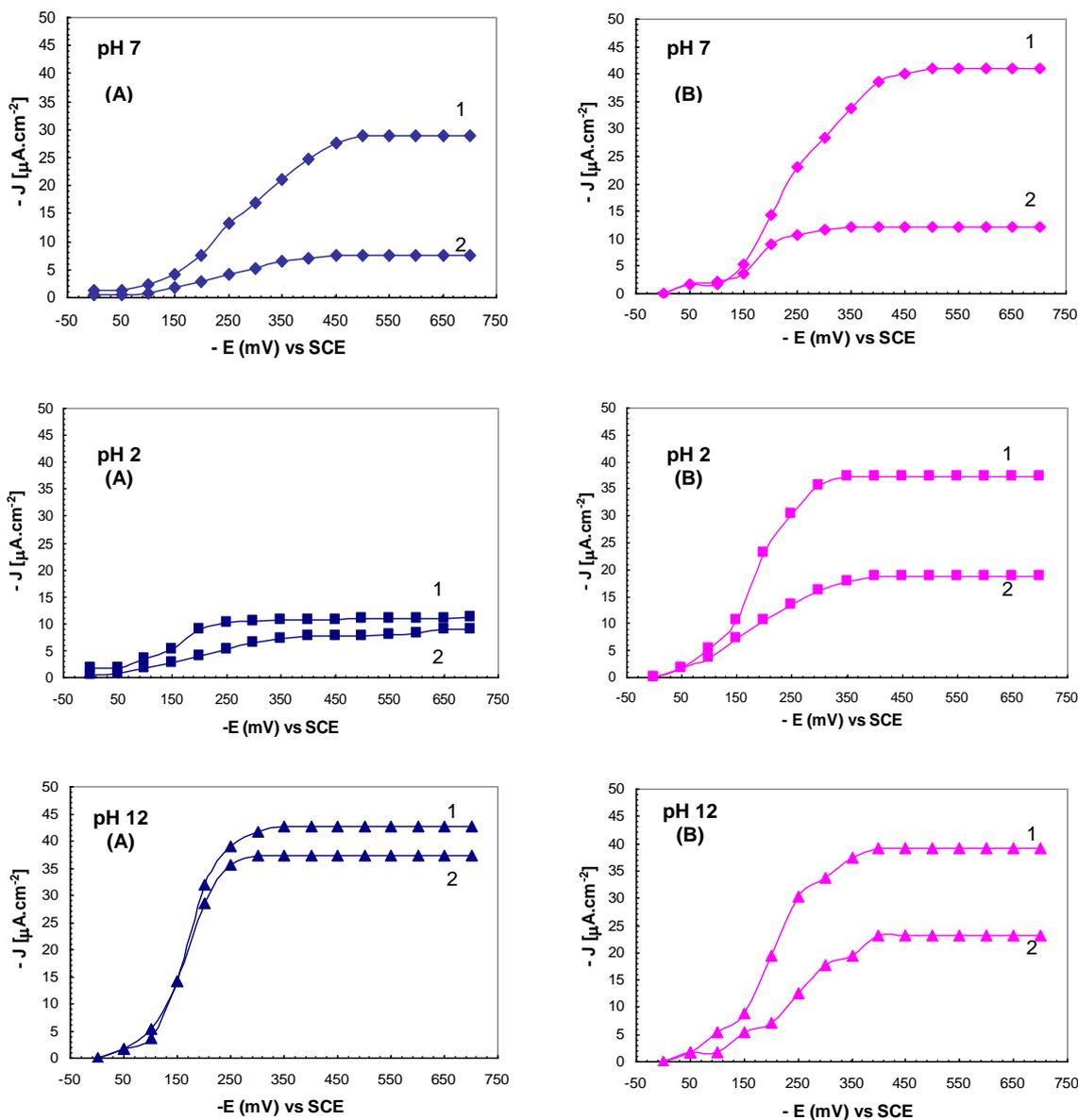


Figura 4.8 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.1mM, en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12, obtenidos en presencia de: (A) Membranas modificadas con capacidad de intercambio iónico de 0.21 y 0.182 mmoles. g^{-1} para la membrana catiónica y para la membrana aniónica respectivamente (*método de síntesis 2*, Cap.2, sección 2.3.4) y (B) Membranas modificadas con capacidad de intercambio iónico de es 0.3329 y 0.6563 mmoles. g^{-1} para la membrana catiónica y para la membrana aniónica respectivamente (*modificación al método de síntesis 3* Cap.2, sección 2.3.6). Donde 1 corresponde a las membranas catiónicas [PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC] y 2 son las membranas aniónicas [PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)].

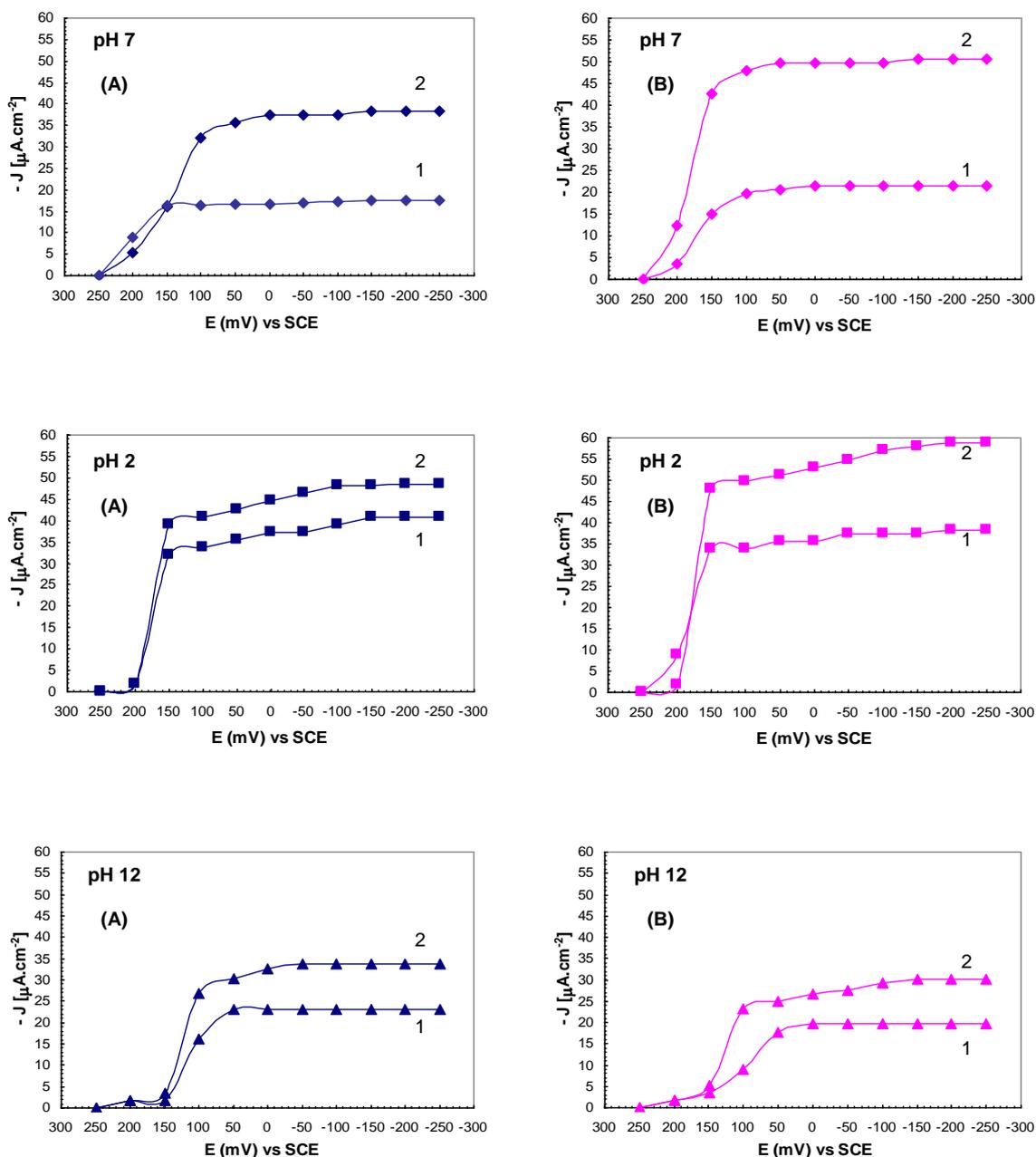


Figura 4.9 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1mM en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12, obtenidos en presencia de: (A) membranas modificadas con capacidad de intercambio iónico de 0.21 y 0.182 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$ para la membrana catiónica y para la membrana aniónica respectivamente (*método de síntesis 2*, Cap.2, sección 2.3.4) y (B) membranas modificadas con capacidad de intercambio iónico de es 0.3329 y 0.6563 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$ para la membrana catiónica y para la membrana aniónica respectivamente (*modificación del método de síntesis 3* Cap.2, sección 2.3.6). Donde 1 corresponde a las membranas catiónicas [PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC] y 2 son las membranas aniónicas [PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)].

Existen diferencias entre las curvas de voltamperometría a corriente muestreada (A) y (B), de la figuras 4.8 y 4.9, las cuales han sido obtenidas con membranas de acetato de celulosa modificadas con distinta capacidad de intercambio.

Para los tres valores de pH 7, 2 y 12, los resultados obtenidos en presencia de las membranas modificadas con mayor capacidad de intercambio iónico (B) revelan un mejor transporte de la molécula sonda correspondiente (incremento en la corriente), en un caso $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y en otro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; análogamente las membranas modificadas con grupos funcionales cuya carga es similar a la de la molécula sonda muestran un mayor bloqueo, respecto a las membranas empleadas en (A).

En estos resultados es muy importante tomar cuenta la abertura entre las curvas voltamperométricas obtenidas en presencia de una membrana catiónica y una membrana aniónica, pues esta característica revela información respecto a la selectividad de una membrana catiónica respecto a una membrana aniónica o viceversa^{4,9,137}, es decir, del transporte preferente del ión de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ o de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, lo que se sugiere que a mayor abertura entre una membrana catiónica y una membrana aniónica o viceversa, la selectividad es mayor.

De este modo, para el caso del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ la mayor abertura se presenta a pH 7, donde se utilizan membranas de acetato de celulosa modificadas con capacidad de intercambio iónico mayor (Figura 4.8 B) que en el caso (A) de la figura 4.8 (grupos COO^- del dendrímero PAMAM G3.5 deprotonados y grupos NH_3^+ del dendrímero PAMAM G4 protonados). De manera análoga para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ la mayor abertura se presenta en la figura 4.9 B, a pH 7 (grupos NH_3^+ del dendrímero PAMAM G4 protonados y COO^- deprotonados para el caso del dendrímero PAMAM G3.5).

Sin embargo, se recordará que en la sección 2.3.7 del capítulo 2, se realizaron pruebas en las cuales se varió la concentración de EDC en la modificación de las membranas catiónicas [PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC], encontrando que 0.5M de EDC optimiza la capacidad de intercambio iónico de dichas membranas (de 0.3329 hasta 0.7044 mmoles.g⁻¹) por lo cual, en la siguiente sección

se muestran los resultados de voltamperometría a corriente muestreada de los iones $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ utilizando membranas catiónicas sintetizadas bajo estas condiciones.

4.2.2 EVALUACIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO DE ACETATO DE CELULOSA EN PRESENCIA DE ESPECIES ELECTROACTIVAS A DIFERENTES VALORES DE pH: CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE 0.7044 mmoles.g⁻¹ PARA LAS MEMBRANAS CATIÓNICAS

Empleando la nueva condición de síntesis de las membranas modificadas con PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC (membranas catiónicas), la cual consiste en aumentar la concentración de EDC de 0.1M hasta 0.5M logrando una capacidad de intercambio iónico de 0.7044 mmoles.g⁻¹ (sección 2.3.7 capítulo 2), se realizaron nuevamente experimentos de cronoamperometría para comparar con los resultados de la sección anterior.

Los experimentos se realizaron a tres diferentes valores de pH, utilizando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como moléculas sonda. La abertura entre las curvas voltamperométricas es comparada, manteniendo constantes las curvas que se obtienen en presencia de una membrana aniónica, es decir una membrana de acetato de celulosa modificada con [PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)] con capacidad de intercambio iónico de 0.6563 mmoles.g⁻¹ (presentadas en la sección anterior). Por lo tanto la membrana que varía, en este caso, es la membrana catiónica [PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC], ya que se presentan los resultados obtenidos empleando una membrana catiónica de 0.3329 mmoles.g⁻¹ y otra con 0.7044 mmoles.g⁻¹ de capacidad de intercambio iónico.

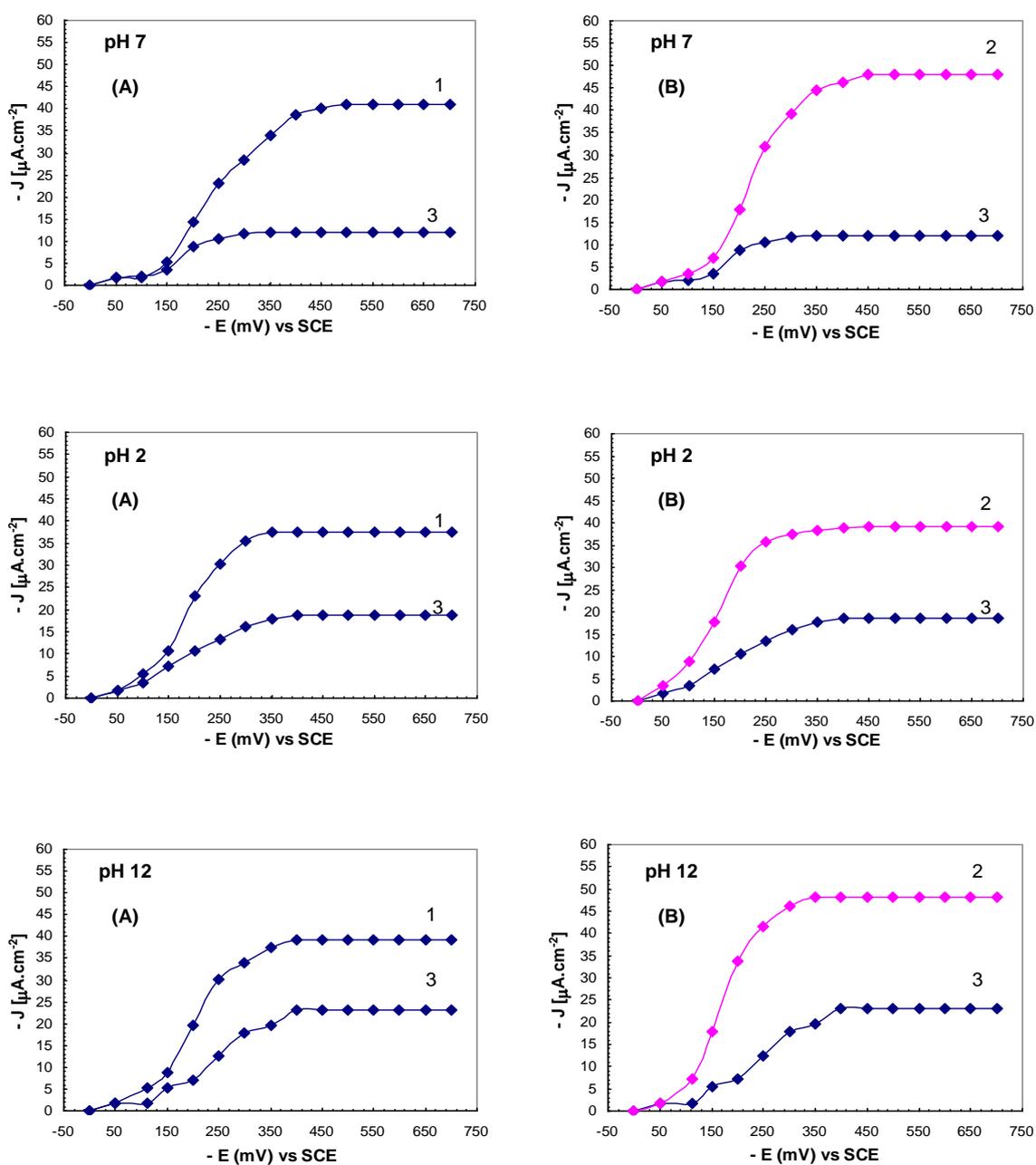


Figura 4.10 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 0.1 mM, en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12, en presencia de: 1 y 2 membranas modificadas con PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC (membranas catiónicas) con capacidad de intercambio iónico de 0.3329 y 0.7044 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente, y 3 es una membrana modificada con PEAM ($-\text{COOH}$) + EDC + PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$) (membrana aniónica) con capacidad de intercambio iónico de 0.6563 $\text{mmoles}\cdot\text{g}^{-1}$.

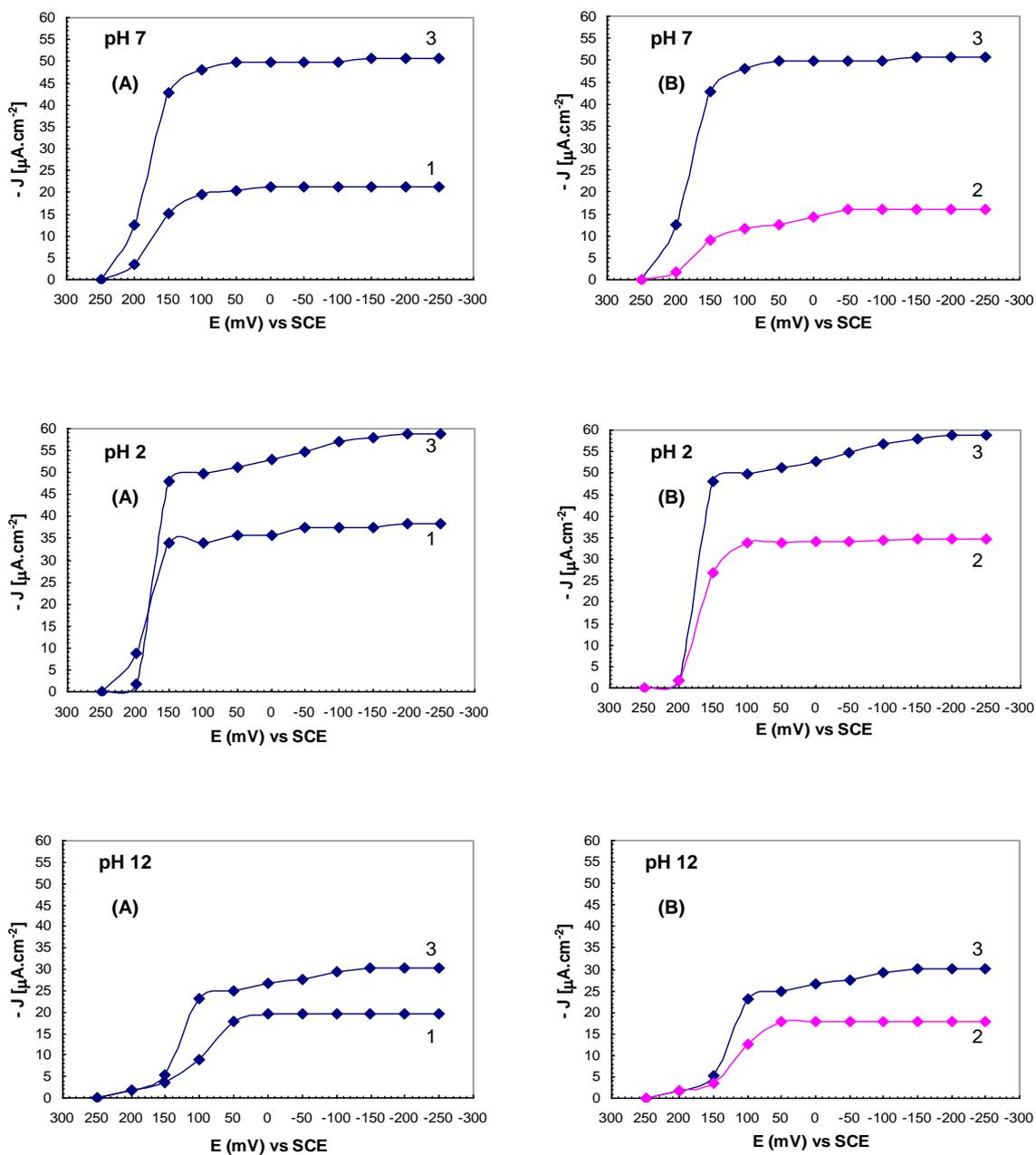


Figura 4.11 Voltamperogramas a corriente muestreada de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 0.1 mM, en buffer de fosfatos a pH 7, 2 y 12 en presencia de: 1 y 2 membranas modificadas con PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC (membranas catiónicas) con capacidad de intercambio iónico de 0.7044 y 0.3329 mmoles. g^{-1} respectivamente, y 3 es una membrana modificada con PEAM ($-\text{COOH}$) + EDC + PAMAM G4 ($-\text{NH}_2$) (membrana aniónica) con capacidad de intercambio iónico de 0.6563 mmoles. g^{-1} .

En las figuras 4.10 y 4.11 se observa el efecto de la capacidad de intercambio iónico en el desempeño de la membrana catiónica, pues al aumentar el valor de este parámetro (de 0.3329 hasta 0.7044 mmoles.g⁻¹), se mejora el transporte del [Ru(NH₃)₆]³⁺ y bloquea de manera más efectiva al [Fe(CN)₆]³⁻.

Es importante mencionar que hay una relación directa entre la abertura que hay entre las curvas de las membranas con grupos de intercambio de carga opuesta (aniónicas y catiónicas) y la selectividad, es decir, mientras la abertura aumenta, aumentará la selectividad de las membranas. En las figuras anteriores se muestra que al aumentar la capacidad de intercambio de la membrana catiónica, aumenta la abertura entre membranas modificadas aniónicas y catiónicas (y viceversa), por lo tanto la selectividad del sistema.

4.2.3 CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA m_0 DE [Ru(NH₃)₆]³⁺ Y [Fe(CN)₆]³⁻ EN PRESENCIA DE MEMBRANAS MODIFICADAS, SIN MODIFICAR Y SIN MEMBRANA.

A partir de las curvas de voltamperometría a corriente muestreada 4.10 y 4.11, bajo condiciones de corriente límite, es posible estimar los valores del coeficiente de transferencia de masa m_0 de los iones estudiados [Ru(NH₃)₆]³⁺ Y [Fe(CN)₆]³⁻, en presencia de membranas de intercambio iónico modificadas con dendrímeros PAMAM, membranas de acetato de celulosa sin modificar y en ausencia de membrana, a partir de la siguiente relación:

$$i_l = nFAm_0C_0 \text{ ----- Ecuación 1}^{133, 165}$$

Donde:

i_l es la corriente límite

n es el número de electrones transferidos,

A es el área geométrica del electrodo,

m_0 es el coeficiente de transferencia de masa (cm.s⁻¹) y

C_0 es la concentración de la especie O en el seno de la disolución.

Sin embargo, se desconoce el valor de la concentración de la molécula sonda ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y/o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) dentro del compartimiento de trabajo, en el cual se ha colocado la membrana en la parte inferior (figura 4.1); además tomando en cuenta que la distancia real entre la membrana y electrodo es un valor desconocido y de acuerdo a la ecuación 1, n , F y A son constantes, se sugiere que el comportamiento de las curvas de voltamperometría a corriente muestreada obtenidas para las moléculas sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en presencia de las membranas de acetato de celulosa modificadas y sin modificar, obedecen tanto a una diferencia de concentración ΔC de las especies electroactivas en el compartimiento de trabajo, respecto al resto de la disolución, como a una diferencia en el coeficiente de transferencia de masa Δm_0 en la fase acuosa respecto a la fase de la membrana.

Por esta razón, se decidió determinar el producto $m_0 C_0$ a partir de la ecuación 1, para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en presencia de las membranas catiónica [PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC], aniónica [PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)], membrana sin modificar y sin membrana.

Tabla 4.1 Valores de densidad de corriente límite y producto del coeficiente de transferencia de masa por la concentración de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, en presencia de diferentes membranas.

Membrana	$-J_l (A \text{cm}^{-2})$	$m_0 C_0$
Sin membrana	11.5658×10^{-5}	1.19872×10^{-9}
AC sin modificar	5.69395×10^{-5}	5.90141×10^{-10}
Catiónica		
PALA (-NH ₂) + PAMAM G3.5 (-COOH)	4.80427×10^{-5}	4.97931×10^{-10}
Aniónica		
PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH ₂)	1.20996×10^{-5}	1.25405×10^{-10}

Tabla 4.2 Valores de densidad de corriente límite y producto del coeficiente de transferencia de masa por la concentración de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, en presencia de diferentes membranas.

Membrana	$-J_l (\text{A.cm}^{-2})$	$m_0 C_0$
Sin membrana	17.7936×10^{-5}	1.84419×10^{-9}
AC sin modificar	7.65125×10^{-5}	7.93002×10^{-10}
Aniónica		
PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH ₂)	5.87189×10^{-5}	6.08583×10^{-10}
Catiónica		
PALA (-NH ₂) + PAMAM G3.5 (-COOH)	3.45196×10^{-5}	3.57773×10^{-10}

De acuerdo a los resultados mostrados en las tablas 4.1 y 4.2, el valor del producto $m_0 C_0$ para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en ausencia de membrana es aproximadamente 2 veces mayor que el producto $m_0 C_0$ en presencia de acetato de celulosa sin modificar. Además, es importante hacer notar que $m_0 C_0$ para el caso del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en presencia de las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM G3.5 (-COOH) (membranas catiónicas) es casi 4 veces mayor que el $m_0 C_0$ en presencia de membranas aniónicas (modificadas con dendrímeros PAMAM G4). El caso opuesto para el $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, donde $m_0 C_0$ es 2 veces mayor cuando se utiliza una membrana modificada aniónica (PAMAM G4) que cuando se emplea una membrana catiónica (PAMAM G3.5).

Por lo que en esta parte se concluye que la corriente límite es mayor cuando los grupos intercambiadores de la membrana tienen signo contrario al ión transportado, por lo tanto el producto $m_0 C_0$ será también mayor. Además es claro que el acetato de celulosa sin modificar deja pasar los iones con mayor facilidad que las membranas modificadas.

4.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LAS MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO: ESTUDIOS DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La impedancia electroquímica es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar las propiedades eléctricas de diversos tipos de polímeros como conductores¹³⁸⁻¹⁴⁰, películas poliméricas sobre superficies de electrodos¹⁴¹⁻¹⁴³ y membranas de intercambio iónico¹⁴⁴⁻¹⁴⁷.

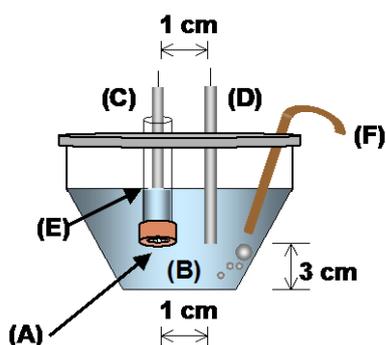
Por esta razón se ha decidido utilizar esta técnica (Ver anexo II) para determinar la resistencia a la transferencia de carga de los materiales preparados en este trabajo. Para dicho objetivo se utilizaron iones de distinta valencia (mono, di y trivalentes) mostrados en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Iones empleados en la determinación de la resistencia, mediante impedancia electroquímica, de las membranas de intercambio iónico (orden ascendente de radio iónico)¹⁶.

Membrana utilizada para su estudio	Iones		
	Monovalentes	Divalentes	Trivalentes
PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH ₂)	Cl ⁻	(CO ₃) ²⁻	Citrato ³⁻
	Br ⁻	(SO ₄) ²⁻	[Fe(CN) ₆] ³⁻
	I ⁻	(S ₂ O ₃) ²⁻	
PALA (-NH ₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC	Li ⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺
	Na ⁺	Cu ²⁺	[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺
	K ⁺	Fe ²⁺	

Los resultados obtenidos se compararon con membranas de intercambio iónico comerciales de Sybron Chemicals INC[®] (Ver anexo III), así como con acetato de celulosa sin modificar.

El arreglo experimental que se utiliza en estas pruebas es similar al que se expuso en la figura 4.1, únicamente que en este caso se utilizan dos electrodos de trabajo, así como un estricto control de su posición (Figura 4.12)



Donde:

- (A) Membrana
- (B) Solución electrolítica con el ion de interés
- (C) Electrodo de trabajo de oro policristalino
- (D) Contraelectrodo de platino
- (E) Compartimiento donde se fija la membrana
- (F) Burbujeo de N₂

Figura 4.12 Esquema representativo de la celda electroquímica utilizada en los estudios de impedancia electroquímica.

El circuito equivalente propuesto para arreglo experimental de la figura 4.12 se muestra en la figura 4.13:

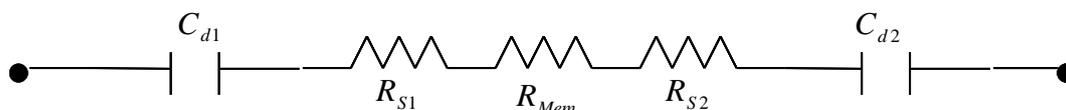


Figura 4.13 Circuito equivalente para el arreglo de la celda de la figura 4.13.

De acuerdo a la figura 4.13 C_{d1} y C_{d2} corresponden la capacitancia de la doble capa en el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, respectivamente; R_{S1} y R_{S2} es la resistencia en la disolución en el compartimiento y en el resto de la celda, y R_{Mem} es la resistencia de la membrana fija en la parte inferior del compartimiento de la figura 4.12.

Las soluciones electrolíticas se prepararon en agua deionizada a una concentración de 0.1 M. El pH de las soluciones se controla de tal modo que, cuando se hacen pruebas con la membrana catiónica [PALA (-NH₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC]

se mantiene en un intervalo de 8-9 y con la membrana aniónica [PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH₂)] se trabaja en un intervalo de 4-5.

Antes de realizar cualquier experimento las membranas se dejan sumergidas en la disolución electrolítica de interés durante al menos 12 hrs. Cabe aclarar que la concentración de la disolución en el compartimiento donde se encuentra fija la membrana es la misma que en el resto de la celda electroquímica (figura 4.12).

La manera de llevar a cabo el experimento consiste en determinar el potencial de equilibrio del sistema para cada ion estudiado, posteriormente realizar las mediciones con una amplitud de 10 mV y los valores de impedancia son determinados a 10 frecuencias por década. El intervalo de frecuencias aplicado fue de 100 kHz a 100 Hz.

La determinación de la resistencia de la membrana se realiza mediante la relación:

$$R_{Mem} = R_{Sol+Mem} - R_{Sol-Mem} \quad \text{-----} \quad \text{Ecuación 2}^{143, 146}$$

Donde R_{Mem} es la resistencia de la membrana, $R_{Sol+Mem}$ y $R_{Sol-Mem}$ es la resistencia de la disolución en presencia y en ausencia de la membrana respectivamente^{9,146,148}.

De este modo se realiza la medición con la membrana y posteriormente se retira del compartimiento y se realiza la medición sin ella. Así se obtienen cada uno de los espectros de impedancia electroquímica para cada ión de la tabla 4.3 en presencia de una membrana modificada aniónica o catiónica, membrana comercial aniónica o catiónica, acetato de celulosa sin modificar y sin membrana.

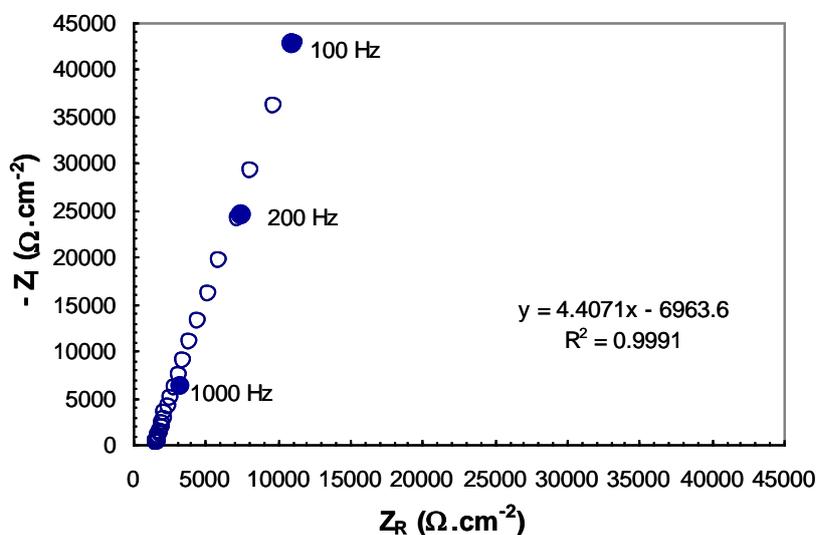


Figura 4.14 Espectro de Impedancia electroquímica (Componente real vs. Imaginaria) para Li^+ 0.1M en presencia de una membrana modificada con PALA ($-\text{NH}_2$) + PAMAM G3.5 ($-\text{COOH}$) + EDC.

A partir de la intersección de la recta con el eje de la componente real, a altas frecuencias, se determina $X = R_{\text{Sol+Mem}}$.

Posteriormente se retira la membrana y se realiza el experimento en ausencia de la misma para proceder así, mediante la aplicación de la ecuación 2, obtener R_{Mem} .

En las figuras 4.15 y 4.16 se muestran las gráficas de resistencia vs. tipo de membrana (modificadas con dendrímeros PAMAM, membranas comerciales y acetato de celulosa sin modificar) para iones de distinta valencia.

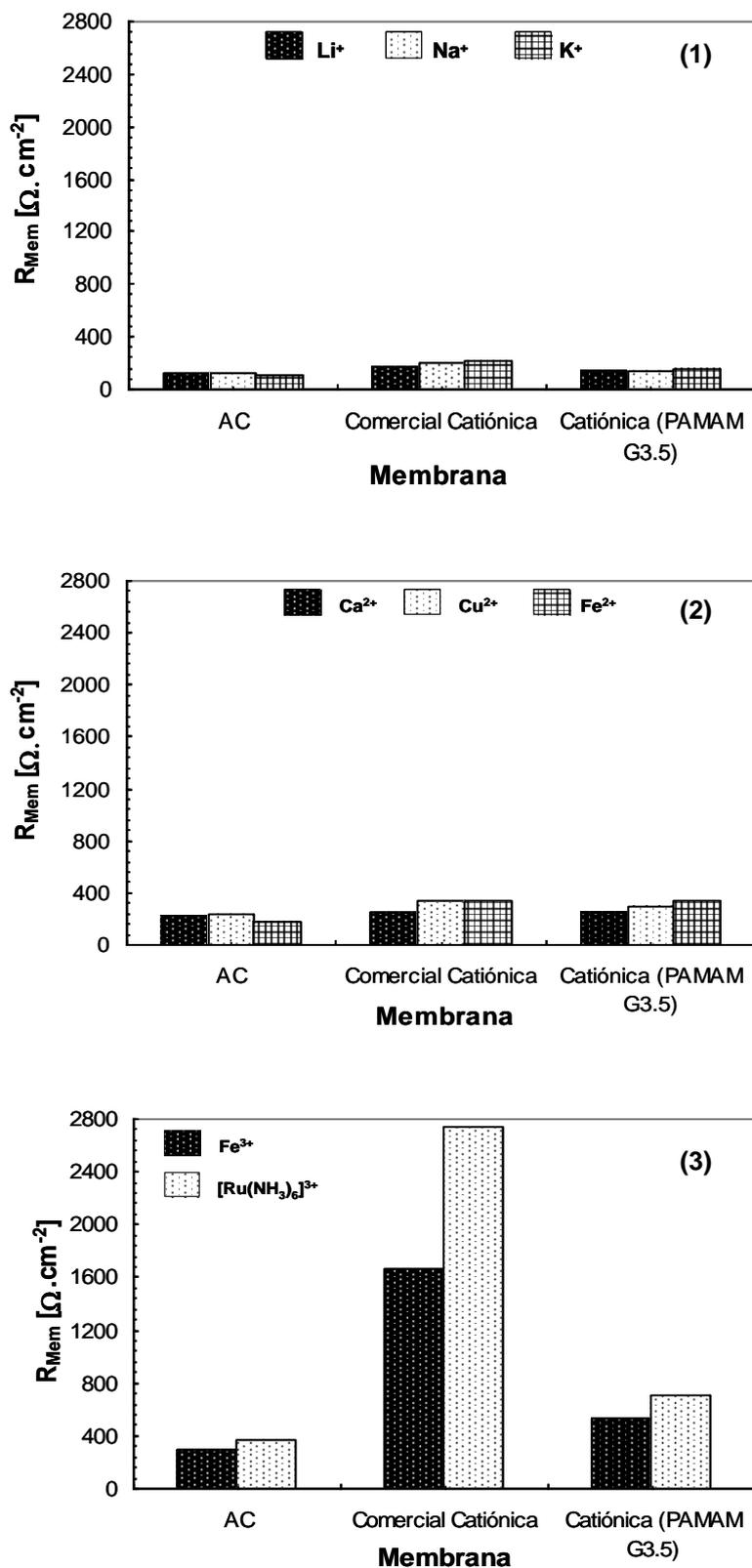


Figura 4.15 Resistencia a la transferencia de carga obtenida para acetato de celulosa sin modificar, membranas catiónicas comerciales Sybron® y membranas modificadas con dendrímeros PAMAM G3.5 (catiónicas) en presencia de cationes: (1) monovalentes, (2) divalentes y (3) trivalentes.

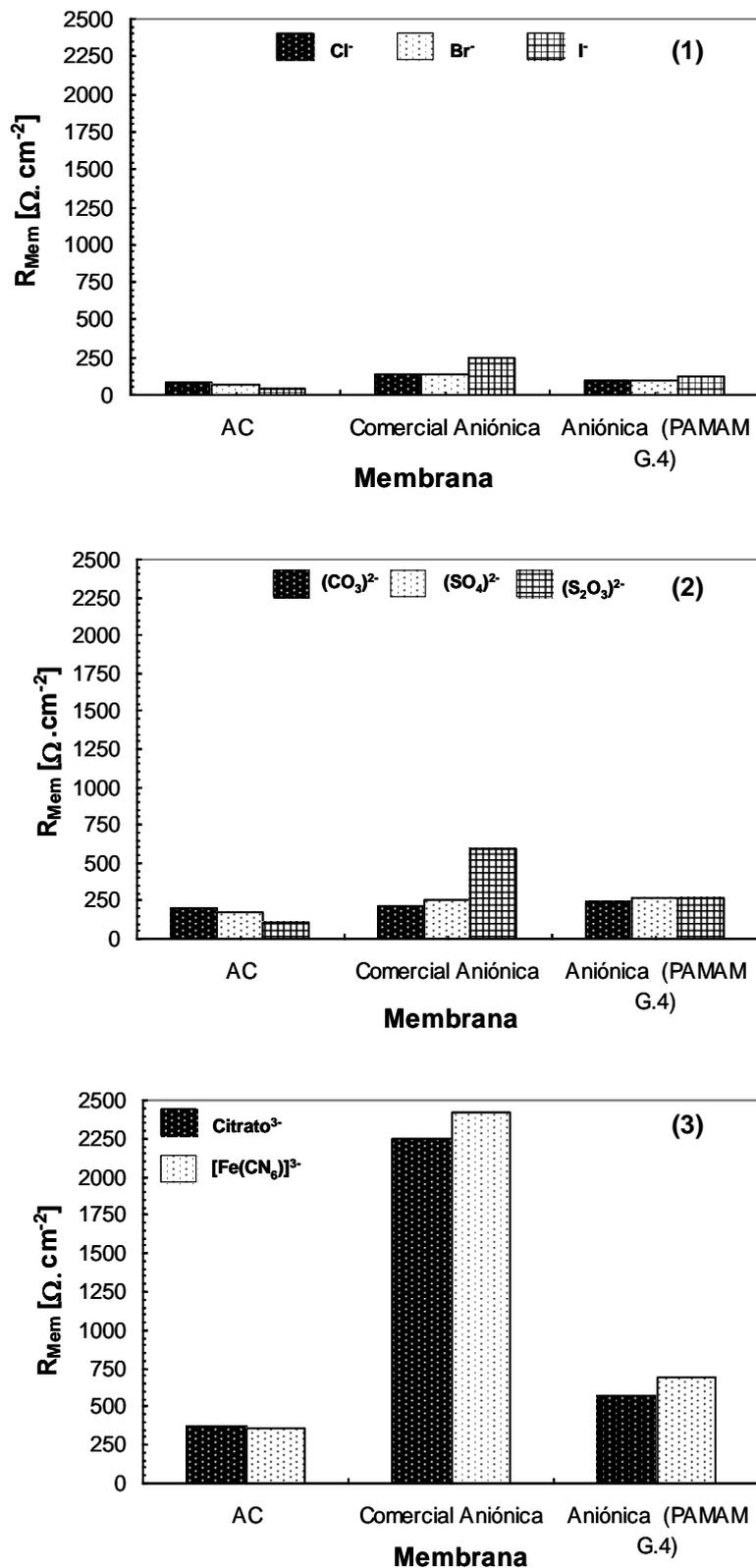


Figura 4.16 Resistencia a la transferencia de carga obtenida para acetato de celulosa sin modificar, membranas aniónicas comerciales Sybron® y membranas modificadas con dendrímeros PAMAM G4 (aniónicas) en presencia de aniones: (1) monovalentes, (2) divalentes y (3) trivalentes.

De acuerdo a los resultados, en el acetato de celulosa donde hay ausencia de grupos de intercambio iónico, únicamente se observa un efecto de la movilidad de los iones estudiados, es decir, cuando el ión tiene mayor densidad de carga, por lo tanto su esfera de solvatación tendrá radio mayor ^{134,149-150}, lo cual afecta significativamente su movimiento, haciendolo más lento; este efecto es reflejado directamente en la resistencia de la membrana. El efecto se observa tanto para aniones como para cationes.

En el caso de las membranas de intercambio iónico comerciales la tendencia es diferente que para el acetato de celulosa, pues conforme aumenta la densidad de carga del ión aumenta su resistencia a cruzar la membrana, esto sugiere un efecto de complejación entre los sitios iónicos fijos de la membrana (distribuidos de manera regular en toda la estructura) y el ión con carga opuesta; por lo que complejará con más fuerza al ión con mayor densidad de carga permitiendo migrar a través de ella con mayor resistencia que los iones de menor densidad de carga. Lo más interesante de esta prueba es observar el incremento dramático de la resistencia durante el paso de iones trivalentes lo que sugiere que prácticamente bloquean los sitios iónicos de la membrana. Por lo que su uso queda restringido al transporte de iones monovalentes y divalentes solamente.

En las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM no se observa una diferencia significativa para iones monovalentes y divalentes, ya que la resistencia entre los iones (aniones o cationes) no muestra una tendencia clara (resultados similares al acetato de celulosa sin modificar). Sin embargo, para los iones trivalentes la resistencia es mucho menor comparada con las membranas comerciales. En este caso se sugiere una interacción fuerte entre los sitios cargados del dendrímero y el ion de carga opuesta, pero la distribución de cargas en la membrana es lo suficientemente densa como para favorecer el paso de los iones de mayor densidad de carga de forma efectiva, lo cual se que refleja en una resistencia substancialmente menor.

En base a los resultados anteriores, así como a los resultados obtenidos en las pruebas de voltamperometría a corriente muestreada, se sugiere que las

membranas modificadas con dendrímeros PAMAM además de selectividad, muestran baja resistencia al paso de iones trivalentes. Todo esto tiene base en las propiedades de los dendrímeros, que se caracterizan por una gran cantidad de grupos funcionales terminales ionizados, los cuales interaccionan con especies provenientes del medio⁶³⁻⁶⁸.

Por otro lado, con los valores de resistencia de las membranas comerciales, membranas modificadas y acetato de celulosa sin modificar, es posible determinar la resistividad de la membrana y por lo tanto, su conductividad, mediante la ecuación 3:

$$R_{Sol+Mem} - R_{Sol-Mem} = \frac{\rho l}{S} \text{ ----- Ecuación 3}^{171}$$

Donde:

$R_{Sol+Mem}$ es la resistencia de la disolución en presencia de la membrana (Ω)^{9,146,148}

$R_{Sol-Mem}$ es la resistencia de la disolución en ausencia de la membrana (Ω)^{9,146,148}

ρ es la resistividad de la membrana ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)

l es el espesor de la membrana (cm) y

S el área geométrica de la membrana (cm^2)

Y finalmente:

$$\kappa = \rho^{-1}$$

donde κ es la conductividad de la membrana ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ equivalente a S m^{-1})¹⁷²

Los datos de los espesores de las membranas húmedas fueron determinados mediante perfilometría (anexo I), los resultados se muestran en la tabla 4.4:

Tabla 4.4 Espesores de las membranas secas y húmedas, determinados mediante perfilometría.

Membrana	Espesor en seco [cm]	Espesor húmedo [cm]	% Hidratación
Acetato de celulosa	0.012	0.016	25
Catiónica comercial Sybron®	0.017	0.018	5.5
Aniónica comercial Sybron®	0.018	0.0185	3

Como se puede observar en la tabla anterior, las membranas comerciales son más gruesas y toman menor cantidad de agua a diferencia del acetato de celulosa que se hidrata hasta en un 25 %, esto se debe a la naturaleza del polímero base, así como su grado de entrecruzamiento, el cual limita directamente el contenido de agua en la fase de la membrana^{4, 9}.

Cabe mencionar que se asume que el espesor de las membranas de AC modificadas con dendrímeros PAMAM es igual al espesor del AC sin modificar, sugiriendo que la presencia de los compuestos que modifican la estructura de la membrana no aumentan significativamente su espesor. Los valores de resistividad y conductividad de las membranas en presencia de los iones trivalentes (diferencia más significativa entre las membranas modificadas y las membranas comerciales) se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 4.5 Conductividad en $S.m^{-1}$ de las membranas de intercambio iónico en presencia de iones trivalentes 0.1M

Ion	Membrana				
	AC	Aniónicas		Catiónicas	
		PEAM (-COOH) + EDC + PAMAM G4 (-NH ₂)	Sybron®	PALA (-NH ₂) + PAMAM G3.5 (-COOH) + EDC	Sybron®
Citrato ³⁻	4.40×10^{-3}	2.85×10^{-3}	7.23×10^{-4}		
[Fe(CN) ₆] ³⁻	4.54×10^{-3}	2.37×10^{-3}	6.71×10^{-4}		
Fe ³⁺	5.59×10^{-3}			3.08×10^{-3}	1.10×10^{-3}
[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺	4.33×10^{-3}			2.30×10^{-3}	6.67×10^{-4}

Los resultados de la tabla 4.5 muestran que efectivamente la conductividad en las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM es aproximadamente 3 veces mayor para los iones trivalentes que en el caso de las membranas de intercambio iónico comerciales.

Estos datos soportan la discusión realizada en párrafos anteriores donde se atribuyen los resultados a la presencia de los dendrímeros PAMAM en la base de acetato de celulosa, dispuestos de manera irregular pero con alta densidad de carga, abriendo la posibilidad potencialmente importante para el desarrollo de nuevos materiales de membrana.

CONCLUSIONES

1. Se estableció un método adecuado para la preparación de membranas de intercambio iónico a partir de acetato de celulosa, polímeros lineales PEAM y PALA y dendrímeros PAMAM G4 y G3.5. A partir de éste método se obtienen valores de capacidad de intercambio iónico de 0.6599 y 0.7044 mmoles.g⁻¹ para las membranas aniónicas y las membranas catiónicas respectivamente. Estos valores permiten competir con membranas de intercambio iónico comerciales.

2. Los valores de pK_a obtenidos a partir de las curvas de titulación ácido-base, 9.8 y 3.7 para las membranas aniónicas y para las membranas catiónicas respectivamente, muestran que los dendrímeros PAMAM son las especies que participan mayoritariamente en el intercambio iónico.

3. La presencia de la carbodiimida (EDC) en la reacción de modificación de las membranas de acetato de celulosa, permite un anclaje efectivo del dendrímero PAMAM en la estructura polimérica de la celulosa, pues juega un importante papel en la formación del enlace peptídico entre el dendrímero PAMAM y el polímero lineal (PALA y/o PEAM).

4. Los estudios de espectroscopía RAMAN muestran que efectivamente hay presencia de enlaces peptídicos en la estructura de la membrana de acetato de celulosa modificada con dendrímeros PAMAM.

5. La permeabilidad de [Ru(NH₃)₆]³⁺ y [Fe(CN)₆]³⁻ obedece a la oposición de cargas entre cada especie reversible y los grupos funcionales del polímero dendrítico. Para el caso del [Ru(NH₃)₆]³⁺ el mejor transporte se presenta en la membrana catiónica a pH 7 y 12 [Grupos funcionales del dendrímero PAMAM G3.5 deprotonados (-COO⁻)] y un mayor bloqueo en la membrana aniónica a pH 2 [Grupos funcionales del dendrímero PAMAM G4 protonados (NH₃⁺)].

Para el [Fe(CN)₆]³⁻ el mejor transporte se presenta en la membrana aniónica a pH 2 y 7 ([Grupos funcionales del dendrímero PAMAM G4 protonados (NH₃⁺)] y el mayor bloqueo en la membrana catiónica a pH 12 [Grupos funcionales del dendrímero PAMAM G3.5 deprotonados (-COO⁻)]

6. Las membranas de acetato de celulosa modificadas con dendrímeros PAMAM muestran una mejor selectividad para iones multivalentes ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ etc.) en comparación con las membranas comerciales Ionac[®] de Sybron Chemicals INC. en los estudios de impedancia electroquímica.

Dicho resultado es atribuido a la alta densidad de carga proporcionada por los dendrímeros PAMAM, especies participantes en el intercambio iónico.

REFERENCIAS

- (1) Baker R. W., Cussler E. L., Eykamp W., Koros W. J, Riley R. L., Strathmann H., *"Membrane Separation Systems, Recent Developments and Future Directions"*, U.S.A (1991) 3, pp. 30-50.
- (2) Mulder M., *"Basic Principles of Membrane Technology"*, The Netherlands (1991), pp. 60-120.
- (3) Osada Y., Nakasawa T., *"Membrane Science and Technology"*, Dekker Press, U.S.A (1992).
- (4) Ochoa J. R. *"Electrosíntesis y Electrodialisis"*, Mc.Graw Hill, España (1996).
- (5) Lindstrand V., Sundström G., Jönsson A., *Desalination* **128** (2000) 91-102.
- (6) Strathmann H., *J. Membr. Sci.*, **9** (1981) 121.
- (7) Pfromm P., *Sep. Sci. Technology* **32** (1997) 18.
- (8) Rapp, H., Pfromm P., *J. Membr. Sci.* **146** (1998) 249.
- (9) Davis T., Genders D., Pletcher D., *"A First Course in Ion Permeable Membranes"*, Alresford Press, England (1997).
- (10) Zemand L., Zidney A., *"Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications"*, Marcel Dekker, U.S.A. (1996), pp. 430-445.
- (11) Koryta, J., *"Ions, Electrodes and Membranes"*, Wiley & Sons, Czechoslovakia (1991).
- (12) Sherman I. W., Sherman V. G., *"Biología, Perspectiva humana"*, McGraw-Hill/ Interamericana, México (1987)
- (13) <http://www.arrakis.es/~lluengo/membrana.html>
- (14) Sata T., *J. Membr. Sci.* **167** (2000) 1-31.
- (15) Sata T., Mizutani Y., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17** (1979) 1199-1213
- (16) Harris D., *"Análisis Químico Cuantitativo"*, 2ª ed., Reverté, España (2001).
- (17) Skoog D., West D., Holler J., *"Analytical Chemistry"*, 6ª ed., Saunders College Publishing, USA (1994)
- (18) Rajeshwar, K., Ibañez J., *"Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement"*, Academic Press, U.S. A. (1997).
- (19) Walsh F. C., *"A First Course in Electrochemical Engineering"*. The Electrochemical Consultancy, Ramsey, England (1993).
- (20) *"An International Report on Membranes Science and Technology Perspectives and Needs"*, International Conference On Membranes (ICOM 2002), Toulouse (2002).

- (21) Gallone P., Giuffrè L., and Modica G., *Electrochim. Acta* **28** (1983) 1299.
- (22) Meisel D., and Matheson M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6577.
- (23) Lee P. C., and Meisel D., *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5477.
- (24) Prieto N., and Martin C. R., *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 751.
- (25) Hsieh H. P., *AIChE Symposium Series: New Membrane Materials and Processes for Separation* **84** (1988) 261.
- (26) Noble D. R., Douglas Way J., and Powers L. A., *AIChE Symposium Series: Industrial Membrane Processes* **82** (1986) 248.
- (27) Popov S., in Volkov A., Deamer D. (eds.), *"Liquid-liquid interfaces, theory and methods"*, CRC Press, U.S.A. (1996).
- (28) Meldon J., Paboojian A., and Rajangam G., *AIChE Symposium Series: Industrial Membrane Processes* **82** (1986) 248.
- (29) Burton L., *"Electrochemistry with Dupont's Nafion® Membranes"*.
- (30) Strathmann H., in Turner M. K. (ed.), *"Effective Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities"*, England (1991).
- (31) Cheryan M., in Turner M. K. (ed.), *"Effective Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities"*, England (1991).
- (32) Strathmann H., in W. S. Ho. Winston and K. Kamalesk, Sirkar (eds.), *"Membrane Handbook"*, Van Nostrand-Reinhold, U.S.A (1992).
- (33) Buck R. P., *Electrochim Acta* **35** (1990) 1609.
- (34) Samms S. R., Wasmus S, Savinell R. F., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1498.
- (35) <http://www.advantecmfs.com/filtration/membranes/ChemCompMB.shtml>
- (36) García Brage A. (ed), *"Tratamiento del Agua por Procesos de Membrana, Principios, Procesos y Aplicaciones"*, Mc. Graw. Hill, España (1998).
- (37) Arnold C. Jr., Assink R. A., *AIChE Symposium Series: Industrial Membrane Processes* **82** (1986) 248.
- (38) Cotton F. A., Wilkinson G., *"Química Inorgánica Avanzada"*, Limusa Editores, México (1997)
- (39) Lee S. Y., Minhas B. S., *AIChE Symposium Series: New Membrane Materials and Processes for Separation* **84** (1988) 261.
- (40) Slater C. S., Zielinski J. M., and Wendel R. G., *AIChE Symposium Series: Industrial Membrane Processes* **82** (1986) 248.

- (41) Sata T., Ishii Y., Kawamura K., Matsusaki K., *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2
- (42) Sata T., Yoshida T., Matsusaki K., *J. Membr. Sci.* **120** (1996) 101-110.
- (43) Ogumi Z., Uchimoto Y., Tsujikawa M., Takehara Z., *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 4.
- (44) Koros W. J., Ma Y. H., Shimidzu T., “*Terminology for Membranes and Membranes Proceses*”, IUPAC, Austin, Texas, U.S.A (1996).
- (45) Madaeni S. S., *Wat. Res.* **33** (1999) 2.
- (46) Sata T., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16** (1978) 1063-1080.
- (47) Sata T., Kawamura K., Higa M., Matsusaki K., *J. Membr. Sci.* **183** (2001) 201-212.
- (48) Szejtli J., *Chem. Rev.* **98** (1998) 1743.
- (49) Kaifer A. E., Gómez-Kaifer M., “*Supramolecular Electrochemistry*”, Wiley-VCH, U.S.A 1999.
- (50) Schweigart H., *Desalination* **2** (1967) 154.
- (51) Sata T., Teshima K., Yamaguchi T., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **37** (1999) 1773.
- (52) Bard J. A., “*Integrated Chemical Approach to Nanotechnology*”, Wiley & Sons, Inc., U.S.A 1994.
- (53) Bok S. L., Martin C. R., *Chem. Mater.* **13** (2001) 3236-3244.
- (54) Ulman A., *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533-1554
- (55) Ulman A., “*An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*”, Academic Press, U.S.A **1993**
- (56) Ulman A., Evans S., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1499
- (57) Pyrasch M., Toutianoush A., Jin W., Schnepf J., Tieke B., *Chem. Mater.* **15** (2003), 245-254.
- (58) Pyrasch M., Tieke B., *Langmuir* **17** (2001) 7706.
- (59) Liu Y., Zhao M., Bergbreiter D., Crooks R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 8720-8721.
- (60) Newkome G. R., Moorefield C. N., Vögtle F., “*Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*”, VCH, Weinheim, Germany, **1996**.
- (61) Kovvali A. S., Chen H., Sirkar K., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), 7594-7595.
- (62) Kovvali A. S. Sirkar K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001), 2502-2511.

- (63) Fréchet J., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **99** (2002), 8,4782–4787
- (64) Vögtle F., Gestermann S., Hesse R., Schwierz B., Windisch B., *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000), 987-1041.
- (65) Tully D., Fréchet J., *Chem. Commun.* (2001) 1229-1239.
- (66) Bliznyuk V., Rinderspacher F., Tsukruk V., *Polymer* **39** (1998) 21.
- (67) Ledesma-García J., Manríquez J., Gutiérrez-Granados S., Godínez L. A., *Electroanalysis* **15** (2003) 7.
- (68) Oosterom E., Reek J., Kamer P., van Leeuwen P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 1828-1849.
- (69) <http://www.dekker.com/servlet/product/DOI/101081EEPT120011981>
- (70) <http://www.dendritech.com/pamam.html>
- (71) Tomalia D., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Smith P., *Polym. J.* **17** (1985) 117.
- (72) Newkome G., Yao Z, Baker R, Gupta V., *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2003.
- (73) Hawker J., Fréchet J., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7638.
- (74) Perez G., Crooks R., *Interface* **2001**, 34-38.
- (75) Dvornic P., Tomalia D., “*Polymer Data Handbook*”, Oxford University Press, **1999**.
- (76) McMurry J., “*Organic Chemistry*”, Brooks/Cole Press, 3ra ed., USA (1992)
- (77) Fréchet J., *Science* **1994**, 263.
- (78) <http://www.chemistry.wustl.edu/~wooley/dendrimer.jpg>
- (79) <http://www.mpip-mainz.mpg.de/.../full/tree-of-dendrimers.jpg>
- (80) <http://www.foresight.org/Conferences/MNT7/Papers/Cagin3/imprint.jp>
- (81) Zhao M., Sun L., Crooks R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4877.
- (82) Crooks R. M., Zhao M., Sun L., Chechik V., Yueng K., *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 181.
- (83) Vögtle F. (ed), “*Dendrimers: Design, Dimension, Function*”, Springer Press, **2001**.
- (84) Crooks R. M., Zhao M., Tokuhisa H., *Electrochemical Soc. Proc.* **98-26**, 195-207.
- (85) Tokuhisa H., Zhao M., Baker L., Phan V., Dermody D., Gracia M., Peez R., Crooks R. M., Mayer T. M., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4492-4501.
- (86) Niu Y., Sun L., Crooks R. M., *Macromolecules* **36** (2003) 5725-5731.

- (87) Manríquez J., Juaristi E., Muñoz-Muñiz O., Godínez Luis A., *Langmuir* **19** (2003) 7315-7323.
- (88) Schoer J., Crooks R. M., *Langmuir* **13** (1997) 2323.
- (89) Crooks R. M., Ricco A., *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 219-227.
- (90) Godínez L. A., *Ciencia* **51** (2000) 2.
- (91) Crooks R. M., Zamborini P., *Langmuir* **13** (1997) 122.
- (92) Zhao M., Liu Y., Crooks R. M., Bergbreiter D., *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 923-930.
- (93) Chapman R., Ostuni E., Takayama S., Holmlin R., Yan L., Whitesides G., *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8303.
- (94) Liu Y., Bruening M., Bergbreiter D., Crooks R. M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 2114.
- (95) McMurry J., "Organic Chemistry", Brooks/Cole Press, 3ra ed., USA (1992)
- (96) Collinson M., Bowden E., *Langmuir* **8** (1992) 5.
- (97) Zayats M., Katz E., Willner I., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10.
- (98) <http://www.psrc.usm.edu/spanish/early.htm>
- (99) http://www.coiim.es/enla/Industria/plasticos_general.htm
- (100) Smith S. T. (ed), "Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes" in *Surfactant Sciences Series*, **79**, Marcel Dekker, Inc., U.S.A (1999).
- (101) Singh H. N. (ed), "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers", John Wiley & Sons, England (1997)
- (102) Ulman A., "An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett Self-Assembly", Academic Press, U.S.A 1991
- (103) Fisher S., Kunin R., *Anal. Chem.* **7** (1955) 27
- (104) Lee W-J., Kim Y-J., Kaang S., *Synthetic Metals* **113** (2000) 237-243
- (105) Ayres G. H., "Análisis Químico Cuantitativo", Oxford University Press, México (1968)
- (106) Kleinman M., Flory J., Tomalia D., Turro N., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11472-11479
- (107) <http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distri.../frmCatalogSearchPost?Brand=ALDRICH&ProdNo=41242>
- (108) <http://www.sigmaaldrich.com>

- (109) Tomalia D., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., *Polym. J.* **17** (1985) 117-132
- (110) Miura N., Dubin P., Moorefield C., Newkome G.R., *Langmuir* **15** (1999) 4245-4250
- (111) <http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distri.../frmCatalogSearchPost?Brand=ALDRICH&ProdNo=18805>
- (112) <http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Distri.../frmCatalogSearchPost?Brand=ALDRICH&ProdNo=47914>
- (113) <http://www.advantecmfs.com/filtration/membranes/ChemompMB.htm>
- (114) <http://www.servitel.es/need/SARTO/ingles/f66i.htm>
- (115) Kaifer A., Gómez-Kaifer M., “*Supramolecular Electrochemistry*”, Wiley-VCH Press, Germany 1999
- (116) Umland J., Bellama J., “*Química General*”, 3ª ed., ED. Thomson, 1999
- (117) Hernandez A., Calvo J., Prádanos P., Palacio L., in “*Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*”, surfactant science series, volume 79, editor. Sorensen Smith T., Marcel Dekker, Inc. **1999** USA
- (118) Hermann R., Müller M., *Scanning* **19** (1997) 337-342
- (119) <http://www.nrel.gov/measurements/scanning.html>
- (120) Shui Wai L. H., “*Membrane Fabrication and Characterization Workshop*”, Centro de Graduados e Investigación, Instituto Tecnológico de Tijuana, Tijuana, B. C. México, Abril 2002
- (121) Jiménez-Sandoval S., *Microelectronics Journal* **31** (2000) 419-427
- (122) Gregoriou G. V., Rodman E. S., in “*Handbook of Vibrational Spectroscopy*”, vol. 4., John Wiley and Sons, **2002**
- (123) Ge J., Xue G., Li F., McCreight K., Wang S-Y., Harris F., Cheng S., Zhuang X., Hong S-C., Shen Y., *Macromol. Rapid Commun.* **19** (1998) 619-623
- (124) Balss K., The Electrochemical Society *Interface* (2001)
- (125) Lindfors T., Kvarnström C., Ivaska A., *J. Electroanal. Chem.* **518** (2002) 131-138
- (126) Zheng J., Zhou Q., Zhou Y., Lu T., Cotton T., Chumanov G., *J. Electroanal. Chem.* **530** (2002) 75-81
- (127) Schoenfish M., Pemberton J., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4502-4513
- (128) Cintra E., Córdoba de Torresi S., *J. Electroanal. Chem.* **518** (2002) 33-40

- (129) Xiao Y., Sun S., Yao J., Wu Q., Tian Z., *Langmuir* **18** (2002) 6274-6279
- (130) Mattsson B., Ericson H., Torell L. M., Sundholm F., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 1405-1408
- (131) Ewing G. W. (ed)., “*Analytical Instrumentation Handbook*”, Marcel Dekker INC., U.S.A (1990)
- (132) Koryta J., “*Ions, Electrodes and Membranes*”, John Wiley & Sons, 2da ed., (1991)
- (133) Bard A. J. and Faulkner L. R., “*Electrochemical Methods, fundamentals and applications*”, John Wiley & Sons, U.S.A. (1980)
- (134) Oldham K. B., Myland J. C., “*Fundamentals of Electrochemical Science*”, Academic Press INC., U.S.A (1994)
- (135) Gosser D. K., “*Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanism*”, Wiley & Sons-VCH, U.S.A. (1993)
- (136) Scholz F. (ed), “*Electroanalytical Methods, Guide to experiments and applications*”, Springer Ed., Germany (2002)
- (137) Wilson G.S. (ed) in “Bard–Stratmann *Encyclopedia of Electrochemistry*“, Vol. 9, Wiley-VCH, Germany (2002)
- (138) Ferloni P., Mastragostino M., Meneghello L., *Electrochimica Acta* **41** (1996) 27-33
- (139) Roßberg K., Dunsch L., *Electrochimica Acta* **44** (1999) 2061-2071
- (140) Bott A., *Current Separations* **19** (2001)
- (141) Tokuhisa H., Zhao M., Baker L., Phan V., Dermody D., Garcia M., Peez R., Crooks R. M., Mayer T., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4492-4501
- (142) Lindholm-Sethson B., Tjärnhage T., Sharp M., *Electrochimica Acta* **11** (1995) 1675-1679
- (143) Láng G., Bácskai J., Inzelt G., *Electrochimica Acta* **6** (1993) 773-780
- (144) Zhang W., Spichiger U., *Electrochimica Acta* **45** (2000) 2259-2266
- (145) Poucelly G., Oikonomou A., Gavach C., Hurwitz H. D., *J. Electroanal. Chem.* **287** (1990) 43
- (146) Arnold C. Jr., Assink R. A., *AIChE Symposium Series: Industrial Membrane Processes*” **82** (1986) 248
- (147) Deyang Qu, *Electrochimica Acta* **48** (2003) 1675-1684
- (148) Richard P. Buck, *Electrochimica Acta* **35** (1990) 1609-1617

- (149) Bockris J., Reddy A., *“Modern Electrochemistry”*, Plenum/Rosetta Press, U.S.A. (1973)
- (150) Robbins J. in Atkins P., Holker J., Holliday A. (eds.), *“Ions in Solution: An Introduction to Electrochemistry”*, Oxford University Press, U.S.A 1972
- (151) Hamann C. H., Hamnett A., Vielstich W., *“Electrochemistry”*, Wiley –VCH, Republic Federal of Germany (1998)
- (152) Kissinger P. T., Heineman W. R. (eds) in *“Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry”*, Marcel Dekker INC., U. S. A. (1996)
- (153) Christensen P. A., Hamnett A., *“Techniques and Mechanisms in Electrochemistry”*, Chapman & Hall, Great Britain (1994)
- (154) Sawyer D. T., Sobkowiak A., Roberts J., *“Electrochemistry for Chemists”*, John Wiley & Sons INC., U.S.A. (1995)
- (155) Crow D. R., *“Principles and Applications of Electrochemistry”*, Blackie Academic & Professional, Great Britain (1994)
- (156) Bockris J. O’M., *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 265-268
- (157) Maloy J. T., *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 285-289
- (158) Oropeza G. T., Ponce de León A. C., González M. I., *“Principios y Aplicaciones de los Procesos Electroquímicos”*, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México (2000)
- (159) Costa J. M., *“Fundamentos de Electrónica, Cinética Electroquímica y su Aplicaciones”*, Alhambra, España (1981)
- (160) Ivaska A., Lewenstam A., Sara R. (eds) in *“Contemporary Electroanalytical Chemistry”*, Plenum Press, U.S.A (1990)
- (161) Macdonald R. J. (ed) in *“Impedance Spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems”*, John Wiley & Sons, U.S.A (1987)
- (162) Torben, Smith and Sorensen, *“Surface chemistry and Electrochemistry of membranes”*, Vol. 79 of the Surfactant Science Series, 1999.
- (163) Veloz M. A., Gonzalez I., *Electrochimica. Acta* **48** (2002) 135-144
- (164) <http://www.ionexchange.com>
- (165) Oldham K. B., Myland J. C., *“Fundamentals of Electrochemical Science”*, Academic Press, INC., U. S. A. (1994)
- (166) Heyrovsky J., Kuta J., *“Principles of Polarography”*, Academic Press, INC., U. S. A. (1966)

- (167) Oslovitch J., Li Y-J., Donner C., Krischer K., *J. Electroanal. Chem.* **541** (2003) 163-174
- (168) Goldstein E., Van De Mark M., *Electrochimica Acta* **27** (1982) 8
- (169) Kulesza P., Jedral T., Galuz Z., *J. Electroanal. Chem.* **109** (1980) 141-149
- (170) Faulkner L., *J. Chem. Edu.* **60** (1983) 4.
- (171) Morrison R. T., Boyd R. N., "Química Orgánica", 5ta ed., Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V., México (1998).

ANEXOS

ANEXO I

PARTE EXPERIMENTAL

(1) Materiales y Reactivos

La base polimérica de Acetato de Celulosa se obtuvo de OSMONICS® INC., disponibles en láminas circulares de 90 mm de diámetro y tamaño de poro de 0.22, 0.45 y 0.65 μm .

Las membranas comerciales son Ionac® de Sybron Chemicals INC. (Anexo III)

Los polímeros lineales utilizados para la modificación de la membrana de acetato de celulosa fueron Poli(etilen-*alt*-anhídrido maleíco) e Hidrocloruro de poli(alil-amina) grado analítico de Aldrich.

Los dendrímeros utilizados son Starbust® PAMAM Generación 3.5 y PAMAM Generación 4 al 20% en peso en metanol (con 64 grupos periféricos, carboxilo y amino primarios respectivamente), obtenidos de Aldrich.

Hidrocloruro de 1-[3-(Dimetilamino)propil]-3-etilcarbodiimida (EDC) se obtuvo de Aldrich, al 98% de pureza.

Los iones utilizados para la caracterización de las membranas modificadas son: Cloruro de Hexa-amin-rutenio (III) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ al 99% de Strem Chemicals; Ferricianuro de Potasio $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ al 99% se obtuvo de Merk®; KCl al 99.6% de pureza, KI al 99.7%, KBr al 99.6%, NaCl al 99.6 %, CaCO_3 al 99.6%, Na_2SO_4 99.5%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.8%, FeCl_3 al 99.8%, Na_2CO_3 al 99.4% de pureza todos de J. T. Baker; LiCl al 90% de Fluka Chimie, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 99.999% de Strem Chemicals, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ grado analítico de Aldrich y el ácido cítrico al 99.5% también de Aldrich.

El indicador usado en las curvas de titulación fue Azul de Bromotimol de Hycel de México S. A. de C.V.

Los electrolitos soporte empleados en los experimentos de cronoamperometría consistieron soluciones amortiguadoras a pH 2, 7 y 12 ($I=0.1$), preparados con fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), fosfato de sodio dibásico (Na_2HPO_4) y Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) todos obtenidos de J. T. Baker.

Para la determinación de la capacidad de intercambio iónico mediante el método de Fisher y Kunin se utilizó NaOH (98.2% pureza de J. T. Baker) y HCl (concentrado de J. T. Baker) a partir de los cuales se prepararon soluciones 0.1M y 1mM.

El agua utilizada para la preparación de las disoluciones fue agua deionizada ($\rho \geq 18$ M Ω .cm).

En los experimentos de cronoamperometría e Impedancia Electroquímica el O₂ de la celda fue desplazado mediante burbujeo continuo de N₂ grado 5.0 de Praxair, y durante el experimento se trabajó bajo atmósfera de dicho gas.

Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron.

(2) Equipo

A continuación se describen algunas características y marcas de los equipos con los cuales se realizaron las pruebas experimentales en este trabajo:

- (i) Para las titulaciones ácido-base utilizadas en la determinación de la capacidad de intercambio iónico de las membranas modificadas con dendrímeros PAMAM (Capítulo 2) se empleó un conductímetro / pH metro Check Mate Meter II[®] de Corning, modelo 001274, calibrado con soluciones amortiguadas a pH 4, 7 y 10 a 25°C.
- (ii) El equipo utilizado para la caracterización espectroscópica de las membranas de acetato modificadas es un espectrofotómetro Raman marca Renishaw acoplado a un Microscopio Olympus $\lambda = 785$ nm y un detector CCD.
- (iii) Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido fueron obtenidas con un equipo marca JEOL, modelo JSM-5400LV scanning microscope.
- (iv) Los experimentos de cronoamperometría se realizaron en un potenciostato/galvanostato de EG&G Princeton Applied Research, modelo 263 A, acoplado a un programa de adquisición de datos EG&G PAR Model 270/250, Research Electrochemistry Software 4.40, el cual fue instalado en una PC Hewlett Packard Pentium I.

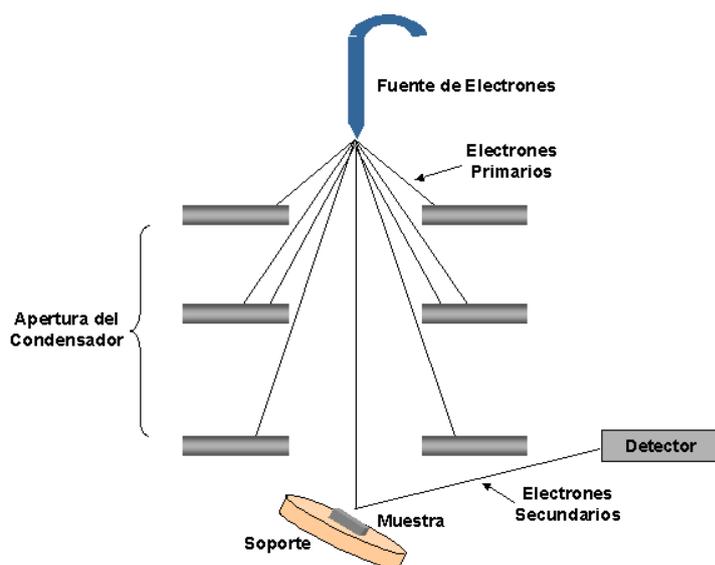
- (v) Las pruebas de Impedancia Electroquímica se obtuvieron con un potenciostato/galvanostato VoltaLab[®] Radiometer acoplado a una interfase PGZ 301 y un programa de adquisición de datos Volta Master 4.0 versión 1.2.

ANEXO II

FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS MODIFICADAS

(1) Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

Cuando un sólido es bombardeado con electrones de alta energía existe un número significativo de interacciones entre el material sólido y la emisión electrónica, las cuales pueden ser usadas para identificar el espécimen y los elementos presentes en él, así como características físicas de la superficie (Defectos, porosidad, etc.)¹¹⁷ Este es el principio de la microscopía de barrido electrónico cuyo diagrama básico se muestra en la figura 3.3¹¹⁸.



Cuando el haz de electrones incide en la muestra ocurren una serie de interacciones que dan como resultado la producción de electrones secundarios convertidos en voltaje y amplificados. La imagen obtenida en SEM consiste en miles de puntos que corresponden a la topografía de la muestra¹¹⁸⁻¹¹⁹.

Figura I. Diagrama general de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Como se ha mencionado es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para el estudio de la morfología de membranas¹²⁰, pues provee de información detallada de la distribución del tamaño, forma y topografía de los poros. Sin embargo, es una

técnica que analiza únicamente muestras conductoras o semiconductoras, de modo que, para el examen de estructuras poliméricas porosas se recurre a la aplicación de un revestimiento metálico o conductor, generalmente de grafito^{117,102}.

(2) Espectroscopía de Micro-Raman

En 1928 Sir Chandrasekhra Venkata Raman, físico hindú, observó que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas es muy diferente a la longitud de onda del haz incidente¹⁰². Los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión¹²¹⁻¹²². De modo que si un fotón colisiona con una molécula, pueden observarse dos efectos: colisión inelástica o elástica, en la primera será alterada la dirección del fotón (Fotón dispersado) y su energía (Efecto Raman), mientras que en la segunda el fotón cambiará su dirección pero no la energía (Efecto Rayleigh).¹²¹

Así, la técnica de espectroscopía Raman se basa en captar la forma vibracional particular que ocurre únicamente si cambia la polarizabilidad de una molécula durante la vibración molecular¹²¹.

En la figura II se muestra un diagrama de los componentes principales de un espectrofotómetro Raman.

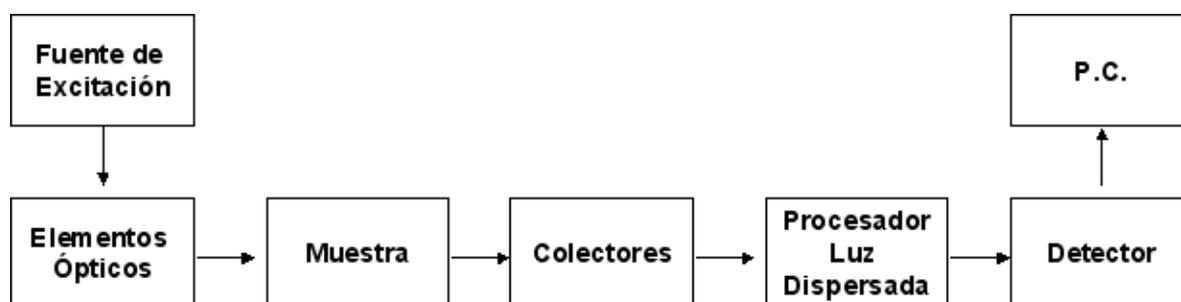


Figura II Diagrama general de los componentes de un espectrofotómetro Raman¹²¹.

La técnica de espectroscópica de Raman ha sido ampliamente utilizada para analizar una gran variedad de materiales, entre ellos, películas orgánicas¹²³⁻¹²⁴, membranas^{125, 130}, superficies modificadas¹²⁶⁻¹²⁹, etc.

Sin embargo en la última década ha alcanzado un gran desarrollo la espectroscopía Micro-Raman¹²¹, la cual se caracteriza por tener mayor sensibilidad que la tradicional espectroscopía Raman, ya que permite enfocar, en el orden de μm , el área de interés; de modo que se ha aplicado al estudio de semiconductores, películas delgadas, membranas^{130,125}, biomateriales y otros substratos que se consideran de gran importancia para el desarrollo de la ciencia y la tecnología¹²¹.

(3) Cronoamperometría

La cronoamperometría consiste en la aplicación de un pulso de potencial al electrodo y el registro de la corriente resultante en función del tiempo¹⁵¹⁻¹⁵⁵. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica¹⁵⁶, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye, de acuerdo a la variación de concentración de la especie electroactiva junto al electrodo¹⁵⁷.

La figura III (A) muestra la perturbación efectuada al electrodo de trabajo con este método.

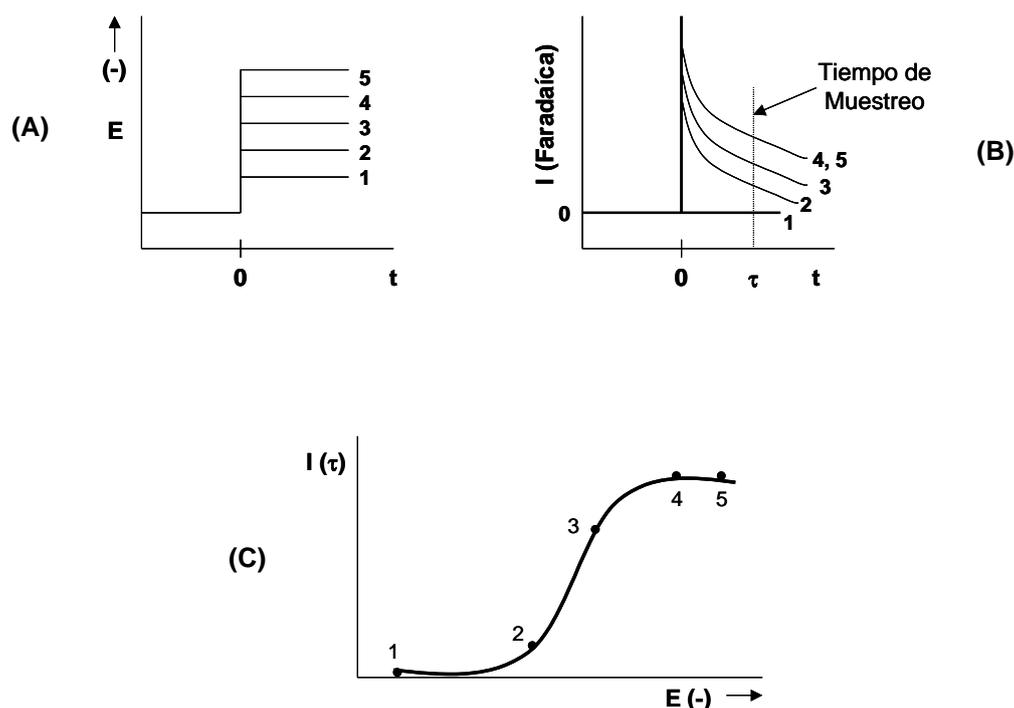


Figura III Cronoamperometría. (A) Tipo de perturbación. (B) Curvas de corriente – tiempo resultantes de los pulsos y (C) Voltamperogramas a corriente muestreada.

Según la figura III (A) el pulso 1 involucra el potencial al cual la especie aún no es electroactiva; los experimentos 2 y 3 involucran potenciales a los cuales la especie es reducida. Los pulsos 4 y 5 son los potenciales correspondientes a la región limitada por la transferencia de masa. Obviamente en el experimento 1 no existe corriente faradaica. En 4 y 5 la concentración en la superficie es cero; es decir, la especie oxidada llega a la superficie con una velocidad controlada por difusión^{133, 158}. De acuerdo a la ecuación de difusión $J = nFD_{Ox} \left(\frac{dC_{Ox}}{dx} \right)_{x=0}$ es posible predecir que la densidad de corriente al electrodo disminuye conforme el tiempo de la perturbación aumenta, ya que el flujo de masa se reduce. De modo que es posible determinar la dependencia de la corriente con el tiempo mediante la ecuación de Cottrell:

$$J = \frac{nFD^{1/2}C_{Ox}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Es decir, la densidad de corriente disminuye con $t^{-1/2}$. Generalmente, una gráfica de J vs. $t^{-1/2}$ debe presentar un comportamiento lineal. Esto se utiliza como una prueba de que la reacción electroquímica, bajo la perturbación de potencial, está controlada por la difusión¹⁵⁸.

Finalmente en (B) se muestra la respuesta en corriente vs. tiempo de dicho programa de perturbación, en el cual se elige un tiempo arbitrario " τ " del cual se toma el valor de corriente registrada para construir en (C) un voltamperograma a corriente muestreada¹³³.

La cronoamperometría es una técnica de gran utilidad analítica, además proporciona información sobre coeficientes transferencia de masa, velocidad de procesos de electrodo, parámetros de adsorción y velocidad de reacciones químicas acopladas¹⁵².

(4) Impedancia Electroquímica

Al aplicar al electrodo en equilibrio un voltaje sinusoidal, la respuesta de corriente obtenida es también sinusoidal. Como la curva de polarización es prácticamente lineal en la zona de potencial próxima al potencial de equilibrio, si la amplitud del voltaje aplicado es suficientemente pequeña, para estar dentro del intervalo lineal de dicha curva, la corriente resultante es también sinusoidal y de igual frecuencia que el voltaje aplicado¹⁵⁹⁻¹⁶¹.

El método de impedancia faradaica se basa en la impedancia que presenta la reacción de electrodo a la señal de corriente alterna impuesta. La impedancia del sistema electródico está constituida por la resistencia de la disolución en serie con la impedancia del electrodo, y esta última está formada por la capacidad de la doble capa en paralelo con la impedancia que presenta la reacción de electrodo, conocida como impedancia faradaica¹⁵⁹.

De este modo, el principio básico de la Impedancia electroquímica se basa en el uso de conceptos eléctricos (Circuitos equivalentes) como son capacitores, inductores, resistores, entre otros, que nos permiten explicar los fenómenos que ocurren en la interfase entre el material y el medio¹⁶⁰.

Un ejemplo de circuito equivalente es mostrado en la figura IV.

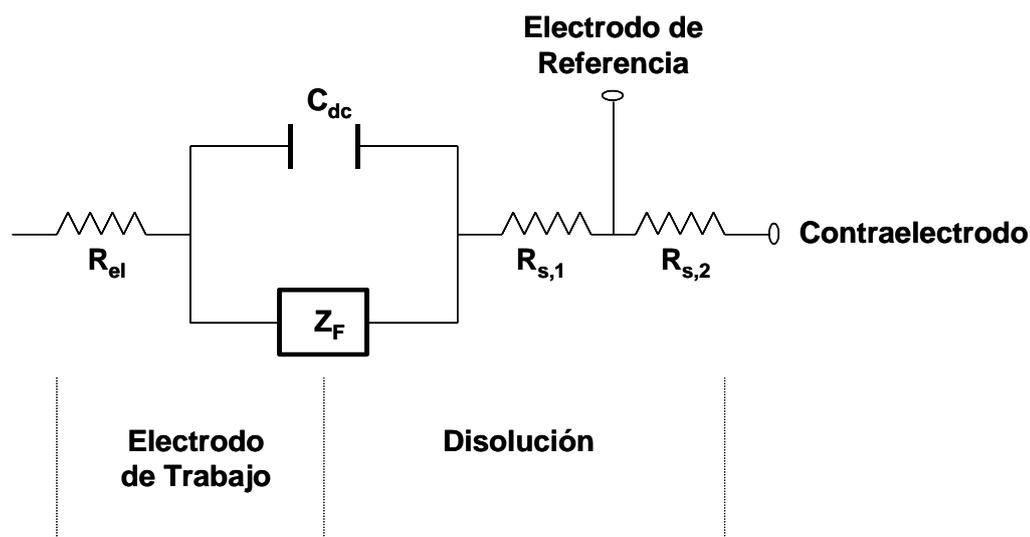


Figura IV Circuito equivalente de un sistema electroquímico.

De acuerdo a la figura IV C_{dc} representa la capacitancia de la doble capa electroquímica, Z_F la impedancia de la reacción electroquímica, y R_{el} , $R_{s,1}$ y $R_{s,2}$ las resistencias del electrodo, de la disolución entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, y del resto de la disolución, respectivamente. Al abrir el circuito, la diferencia de potencial a través de C_{dc} es la misma que un instante antes, debido a la carga del condensador, y la corriente a través de Z_F también es la misma que un instante antes, pues al interrumpir el circuito se descarga el condensador, mientras que la caída óhmica de potencial desaparece instantáneamente al cortar el paso de corriente. Por lo tanto, la diferencia de potencial mediada inmediatamente después de abrir el circuito es equivalente a la correspondiente al estado estacionario, exenta de caída óhmica de potencial¹⁵⁹⁻¹⁶⁰.

Si por el electrodo pasa una corriente I de amplitud I_m expresada por la relación

$$I = I_m \text{sen}(\omega t) \text{ ----- (1)}$$

para una impedancia Z determinada, se tiene

$$V = V_m \text{sen}(\omega t - \varphi) \text{ ----- (2)}$$

donde V_m es la amplitud y φ es la diferencia de fase (ángulo de fase). Definiendo la impedancia como un vector de módulo

$$Z = \frac{V_m}{I_m} \text{ ----- (3)}$$

y el argumento φ , la ecuación (2) se puede escribir

$$V = I_m |Z| (\text{sen}(\omega t) \cos \varphi - \cos(\omega t) \text{sen} \varphi) \text{ ----- (4)}$$

$$= I_m (Z' \text{sen}(\omega t) - Z'' \cos(\omega t)) \text{ ----- (5)}$$

donde

$$Z' = |Z| \cos \varphi \text{ ----- (6)}$$

y

$$Z'' = |Z| \text{sen} \varphi \text{ ----- (7)}$$

que son las dos componentes del vector impedancia¹⁵⁹⁻¹⁶².

Un ejemplo de la representación de los espectros de impedancia para un proceso arbitrario se muestra en la figura V.

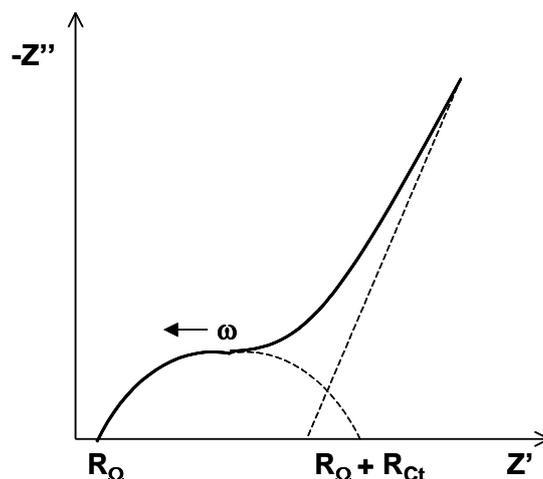


Figura V Representación de las componentes real vs. imaginaria de la impedancia en el plano complejo para un proceso arbitrario. Donde R_Ω es la resistencia del electrolito, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga y ω es la frecuencia.

La impedancia electroquímica permite obtener información valiosa sobre los procesos con comportamientos resistivos, ya que mediante el estudio de la corriente alterna, es posible obtener un valor de resistencia de la solución, la transferencia de carga y el valor de la capacitancia o inductancia en diversos sistemas. Así como procesos capacitivos o de difusión, procesos con características inductivas, etapas de corrosión entre otros¹⁶³.

ANEXO III

PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS COMERCIALES IONAC® DE SYBRON CHEMICALS INC

Las membranas Ionac® son membranas heterogéneas cuyos grupos intercambiadores de iones, para el caso de las catiónicas son grupos ácidos fuertes y para el caso de las aniónicas son grupos básicos fuertes¹⁶⁴.

Las características más importantes de las membranas comerciales utilizadas se describen en la tabla I.

Tabla I. Principales propiedades de las membranas de intercambio iónico Ionac®

Propiedad	Membrana Catiónica	Membrana Aniónica
Capacidad de Intercambio (meq.g ⁻¹)	1.4	0.9
Temperatura máxima de estabilidad (°C)	80	80
Estabilidad Química, pH	1 a 10	1 a 10
Densidad de Corriente máxima (A.ft ⁻²)	50	50

Pre-tratamiento importante:

Antes de cualquier uso, las membranas Ionac® deben ser sumergidas en la disolución de estudio por lo menos durante 3 hrs. para asegurar la completa hidratación.