



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
POLÍMEROS Y MATERIALES**

**Preparación, caracterización y evaluación de membranas
electroconductoras de acetato de celulosa y polímeros
electroconductores en procesos de separación**

TESIS

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Por

M.C. IRELA SANTOS SAUCEDA

Hermosillo, Sonora

Junio 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado designado para revisar la Tesis Doctoral de **Irela Santos Saucedá**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de Doctor en Ciencia de Materiales.

Dra. María Mónica Castillo Ortega
Presidente

Dra. Teresa del Castillo Castro
Secretario

Dra. María Elisa Martínez Barbosa
Sinodal

Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Sinodal

Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega
Sinodal externo

Dr. José Carmelo Encinas Encinas
Suplente

A Dios por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

A mis padres, Cruz y Martín, por todo su apoyo, confianza y amor, porque les debo todo lo que soy.

A mis hermanos, por brindarme su cariño, su apoyo, por ser un buen ejemplo para mí.

AGRADECIMIENTOS

- Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por brindarme la oportunidad de estudiar en su programa de doctorado.
- A mi directora de tesis, Dra. María Mónica Castillo Ortega, por todo el apoyo, su paciencia y por compartir sus conocimientos.
- A mis sinodales y maestros, Dr. Manuel Aguilar, Dr. Martín Encinas, Dr. Carmelo Encinas, Dra. Teresa del Castillo, Dra. D. Evelia Rodríguez, Dra. Elisa Martínez por su valiosa colaboración en el desarrollo de esta tesis, porque de alguna u otra manera han contribuido a que este trabajo quedara lo mejor posible.
- Agradezco al Dr. Tomás Jesús Madera Santana, Dr. Vera Graziano y Dr. Manuel Quevedo López por permitirme trabajar en sus laboratorios, lo que facilitaron la realización de las pruebas de exposición a la intemperie y de filtración, así como la caracterización por SEM, TGA, FTIR-ATR y Raman de mis materiales.
- A la Dra. Erika Fuentes, QFB Damaris Cabrero Palomino, Dr. Omar Novelo, M.C. Lucia Medrano, M.C. A. Gabriela Montaña Figueroa y Dra. Silvia Burruel, por la colaboración en la realización de la caracterización de mis materiales.
- Al Programa: apoyos complementarios para la actualización de equipos científicos 2013, por el apoyo económico otorgado para adquirir los equipos térmicos, proyecto número INFR-2013-01-204864.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico otorgado dentro del Programa de Becas Nacionales así como dentro del Proyecto número CB-2008-01 105003 y de Becas Mixtas.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE ABREVIATURAS	<i>ix</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>xi</i>
LISTA DE TABLAS	<i>xiii</i>
RESUMEN	<i>xiv</i>
ABSTRACT	<i>xvi</i>
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	7
1. Antecedentes	9
1.1 Procesos de extracción de metales	9
1.2 Polímeros electroconductores	13
1.3 Preparación de materiales compuestos con polímeros electroconductores	14
1.4 Propiedades de intercambio iónico de polímeros electroconductores	16
1.5 Aplicaciones de polímeros electroconductores para la recuperación de metales	20
1.6 Materiales compuestos de acetato de celulosa con polímeros electroconductores	24
2. Metodología	26
2.1 Materiales y reactivos	26
2.2 Preparación de las membranas	26
2.2.1 Preparación de las membranas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico	26
2.2.2 Preparación de las membranas compuestas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico recubiertas con polianilina o polipirrol	27

	Pág.
2.2.3 Preparación de membranas electrohiladas de acetato de celulosa y recubiertas con polipirrol	28
2.3 Estudios de adsorción y desorción de complejos metálicos	28
2.3.1 Cinética de adsorción de complejos metálicos de cobre	28
2.3.2 Efecto de la relación membrana/solución	29
2.3.3 Isotermas de adsorción	30
2.3.4 Desorción de complejos metálicos de cobre	30
2.3.5 Cinética de adsorción selectiva de complejos metálicos de oro y cobre	30
2.4 Caracterización	31
2.4.1 Microscopia electrónica de barrido	31
2.4.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	31
2.4.3 Espectroscopía raman	31
2.4.4 Espectroscopía de fotoloelectrones emitidos por rayos-X	32
2.4.5 Análisis termogravimétrico	32
2.4.6 Propiedades eléctricas	33
2.4.7 Estudios de degradación por exposición a la intemperie	33
3. Resultados y discusiones	36
3.1 Membranas de acetato de celulosa modificadas con trifeníl fosfato y poliácido acrílico	36
3.1.1 Microscopia electrónica de barrido	36
3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	39
3.1.3 Espectroscopía raman	45
3.1.4 Análisis térmico	46
3.2 Membranas compuestas de acetato de celulosa con trifeníl fosfato y poliácido acrílico recubiertas con polianilina o polipirrol	49
3.2.1 Espectroscopía de fotoloelectrones emitidos por rayos-X	49

	Pág.	
3.2.2	Análisis térmico	53
3.2.3	Estudios de degradación por exposición al intemperismo	56
3.2.3.1	Análisis FTIR	56
3.2.3.2	Análisis térmico	58
3.2.4	Evaluación de aplicación potencial de membranas en procesos de intercambio iónico	60
3.2.4.1	Diagrama de distribución de especies químicas de cobre-yoduro	60
3.2.4.2	Estudios de adsorción y desorción de complejos metálicos	62
3.2.4.2.1	Cinética de adsorción de complejos metálicos de cobre	62
3.2.4.2.2	Efecto de la relación membrana/solución	63
3.2.4.2.3	Desorción de complejos metálicos de cobre	64
3.2.4.2.4	Isotermas de adsorción	65
3.2.4.3	Cinética de adsorción selectiva de complejos metálicos de oro y cobre	66
3.3	Membranas electrohiladas de acetato de celulosa recubiertas con polipirrol	70
3.3.1	Propiedades eléctricas	70
3.3.2	Microscopia electrónica de barrido	70
3.3.3	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier	72
3.3.4	Análisis termogravimétrico	75
3.3.5	Evaluación de aplicación potencial de las membranas en procesos de separación	77
4.	Conclusiones	78
4.1	Membranas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico	78
4.2	Membranas compuestas de acetato de celulosa con trifenil fosfato y poliácido acrílico recubiertas con polianilina o polipirrol	79
4.3	Membranas electrohiladas de acetato de celulosa recubiertas con polipirrol	80

	Pág.
CONCLUSIONES GENERALES	82
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	83
BIBLIOGRAFÍA	84
ANEXO 1	90
ANEXOS 2	94

LISTA DE ABREVIATURAS

Cu	Cobre
Zn	Zinc
Ag	Plata
Pb	Plomo
Au	Oro
Fe	Hierro
PEC's	Polímeros electroconductores
PAni	Polianilina
PPy	Polipirrol
CA	Acetato de celulosa
[Au(I) ₂] ⁻	Complejo oro-yoduro
TPP	Trifenil fosfato
PAA	Poliácido acrílico
Cl ⁻	Ión cloruro
Br ⁻	Anión bromuro
I ⁻	Ión yoduro
[Au(III)(Cl) ₄] ⁻	Complejo tetracloroaurato
HCl	Ácido clorhídrico
[Au(I)(CN) ₂] ⁻	Iones dicianoaurato
FeCl ₃	Cloruro férrico
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de amonio
PEDT	Poli (3, 4 – etilendioxitiofeno)
EQCM	Microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica
DBS ⁻	Ión dodecil bencensulfonato
PTS ⁻	Ión <i>p</i> -toluensulfonato
DS ⁻	Ión dodecil sulfonato
ClO ₄ ⁻	Ión perclorato
NO ₃ ⁻	Ión nitrato

PAN	Poliacrilonitrilo
Cr	Cromo
PEG	Polietilenglicol
Hg	Mercurio
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
SEM-EDX	Microscopia electrónica de barrido con detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X
Cu-I	Complejos metálicos de cobre-yoduro
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
ATR	Reflectancia total atenuada
XPS	Espectroscopía de fotoloelectrones emitidos por rayos-X
TGA	Análisis termogravimétrico
CIAD	Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo
HSO ₄ ⁻	Anión hidrógenosulfato

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
1	Estructuras ideales propuestas para (a) PANi y (b) PPy al nivel máximo de dopaje, 0.5 y 0.3, respectivamente.	16
1.1	Imágenes de SEM de la superficie superior e inferior de (a) y (b) M1, (c) y (d) M2, (f) y (g) M3, (e) y (h) M4, respectivamente.	37
1.2	Imágenes transversales de (a) M, (b) M1, (c) M2 y (d) M3.	38
1.3	Espectros de FTIR-ATR de (a) CA 100%, (b) y (c) superficie superior e inferior de M1, respectivamente.	40
1.4	Espectros de FTIR-ATR de (a) CA 100%, (b) PAA, (c) TPP, (d) y (e) superficie superior e inferior de M2, respectivamente.	41
1.5	Espectros de FTIR-ATR de la superficie superior e inferior de (a) y (b) M2, (c) y (d) M3, (e) y (f) M4, respectivamente.	43
1.6	Espectros raman de la superficie superior de (a) M1, (b) M1, (c) M2 y (d) M3.	45
1.7	Termogramas de TGA para (a) CA 100%, (b) TPP, (c) PAA, (d) M1, (e) M2, (f) M3 y (g) M4.	46
1.8	Curvas de DTG para (a) M1, (b) M2, (c) M3 y (d) M4.	48
2.1	Espectros de XPS para el N 1s de (A) M-PANi y (B) M-PPy.	52
2.2	Termogramas para de TGA para A: (a) M, (b) PANi, y (c) M-PANi, y B: (a) M, (b) PPy, (c) M-PPy bajo atmósfera de nitrógeno, en A: (d) M, (e) M-PANi y en B: (d) M y (e) M-PPy bajo atmósfera de aire.	54
2.3	Espectros FTIR de (a) y (b) M-PANi y (c) y (d) M-PPy antes y después de ser expuestas a la intemperie, respectivamente.	57
2.4	Curvas de TGA de (a) y (b) M-PANi y (c) y (d) M-PPy antes y después de ser expuestas a la degradación a la intemperie, respectivamente.	58
2.5	Especiación de iones Cu como función de la concentración total de yodo.	61

	Pág.
2.6	Cinética de adsorción de Cu-I sobre M-PAni y M-PPy, razón sólido/líquido = 10, $[Cu]_{inicial} = 10 \text{ mg L}^{-1}$. 62
2.7	Efecto de la razón g de membrana/L de solución sobre el porcentaje de adsorción de Cu-I en M-PAni, $[Cu]_{inicial} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, tiempo 720 min. 63
2.8	Isoterma de adsorción de (A) y (C) Langmuir y (B) y (D) Freundlich para Cu-I sobre M-PAni y M-PPy, respectivamente. 66
2.9	Cinética de adsorción del complejo yoduro de Cu y Au sobre (A) M-PAni y (B) M-PPy, razón sólido/líquido = 10, $[Cu]_{inicial} = [Au]_{inicial} = 10 \text{ mg L}^{-1}$. 67
2.10	Modelos moleculares de (a) $Cu(I)_2^-$ y su interacción con las cadenas de (b) y (c) PAni, (d) y (e) PPy, respectivamente. Círculos: azul = átomo de nitrógeno, gris = átomo de carbono, blanco = átomo de hidrogeno, morado = átomo de yodo, y amarillo = átomo de cobre. 69
3.1	Micrografías de SEM de la superficie de las membranas electrohiladas de (a) y (b) CA, y (c) y (d) recubiertas con PPy a una magnificación de x1000 y x5000, respectivamente. 71
3.2	Micrografías de SEM de la sección transversal de la membrana electrohilada de (e) y (f) CA recubierta con PPy a una magnificación de x75 y x1000, respectivamente. 72
3.3	Espectros de FTIR para (a) CA 100%, (b) las membranas electrohiladas de CA y (b) recubiertas con PPy. 73
3.4	Termogramas de TGA de (a) sustancia CA, (b) membrana electrohilada de CA, (c) sustancia PPy y (d) membrana electrohilada de CA recubierta con PPy. 75

LISTA DE TABLAS

	Pág.
1	19
2	35
1.1	44
1.2	48
2.1	50
2.2	53
2.3	55
2.4	60
3.1	70
3.2	74

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se prepararon membranas de acetato de celulosa modificadas con polímeros electroconductores mediante la combinación de técnicas de inversión de fases o electrohilado con la polimerización in situ de anilina o pirrol.

Las membranas se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo, raman, espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X, termogravimetría, y medición de propiedades eléctricas por la técnica de dos puntos. Así como, se realizó el análisis de degradación por exposición a la intemperie y las pruebas de adsorción selectiva de complejos metálicos de oro y cobre.

Membranas porosas de acetato de celulosa fueron obtenidas debido a la disolución del poliácido acrílico en el baño de coagulación mediante el proceso de inversión de fases, como lo muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido. También se observó que el tamaño de poro es más grande en la superficie inferior de las membranas con el aumento de poliácido acrílico en la solución polimérica. Los espectros de infrarrojo y raman mostraron la presencia de poliácido acrílico y/o trifeníl fosfato en las membranas obtenidas. El análisis térmico sugirió que la degradación térmica de las membranas compuestas de acetato de celulosa modificadas con trifeníl fosfato y poliácido acrílico ocurre a 173 °C.

Mediante el análisis espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X se encontró que las membranas compuestas recubiertas con polianilina o polipirrol mostraron un nivel de dopaje 0.48 y 0.29, respectivamente. Los resultados obtenidos por espectroscopía de

infrarrojo y termogravimetría indicaron que ambos materiales no sufren degradación significativa con el tratamiento.

En soluciones acuosas de yodo-yoduro con solo cobre, las membranas compuestas con polianilina o polipirrol presentaron el 51.6 % y 7.2 % de adsorción de cobre, respectivamente. En presencia del complejo oro-yoduro, la membrana compuesta con polianilina mostró el 47.4% de adsorción de cobre, seis veces más alta que la membrana compuesta con polipirrol, 7.2%.

Membranas fibrosas de acetato de celulosa se obtuvieron mediante la técnica de electrohilado. Las membranas muestran una morfología fibrosa antes del recubrimiento con el polipirrol, posterior a ello se observa en las imágenes de microscopía electrónica de barrido una capa superficial de partículas de polipirrol en las membranas. La incorporación de polipirrol en las membranas fibrosas muestra un efecto negativo en la estabilidad térmica; sin embargo, le provee propiedades de intercambio iónico útiles para su aplicación potencial en procesos de separación.

ABSTRACT

The preparation of membrane composites of cellulose acetate modified with electroconducting polymers was developed by combination of phase inversion or electrospinning methods with the polymerization *in situ* of aniline or pyrrole.

The membranes were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, raman, X-ray photoelectron spectroscopy, termogravimetry, and electrical conductivity measurements by two points method. Furthermore, degradation analysis by weathering exposition and the test of selective adsorption of metallic complexes of gold and copper were performed.

The porous membranes of cellulose acetate were obtained by the dissolution of polyacrylic acid in the coagulation bath using the phase inversion method as shown the images of scanning electron microscopy. Also, it is observed that the pore size is bigger in the top bottom of the membranes with the increase of the polyacrylic acid in the polymeric solution. The analysis of infrared spectroscopy and raman showed the presence of triphenyl phosphate and polyacrylic acid in the membranes. The thermal analysis suggested that the degradation temperature of the composite membrane of cellulose acetate with triphenyl phosphate and polyacrylic acid is 173 °C.

By mean of X-ray photoelectron spectroscopy was found that the doping level is 0.48 and 0.29 for the polyaniline and polypyrrole membranes, respectively. The infrared spectroscopy and thermal analysis indicated that both materials did not suffer significant degradation with the treatment.

In aqueous solutions from iodine-iodide with alone copper, the membrane coated with polyaniline and polypyrrole presented 51.6 % and 10.7 % of copper adsorption, respectively. In the presence of gold iodide complex, the composite membrane with polyaniline shows 47.4% of copper adsorption, six times higher than the composite membrane with polypyrrole, 7.2%.

Finally, membranes of cellulose acetate were obtained by the electrospinning technique. The images of scanning electron microscopy showed a fibrous morphology and surface layer of particles before and after of the coating with polypyrrole, respectively. The incorporation of polypyrrole in the fibrous membranes produced a negative effect in the thermal stability; however, it provides useful ion exchange properties for potential application in separation processes.

INTRODUCCIÓN

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, que contribuye en gran medida con el desarrollo económico del país, se dedica principalmente a la producción de cobre (Cu), zinc (Zn), plata (Ag) y plomo (Pb).

En particular, el estado de Sonora es uno de los principales productores de Cu, el único productor de molibdeno, grafito, wollastonita y carbón antracítico. Aportó el 26.7% de producción de oro (Au) a nivel nacional (en el 2014) y es un importante productor de Ag, hierro (Fe), y de minerales no metálicos ¹.

Debido al desarrollo en los procesos de extracción y procesamiento de los recursos minerales, así como la generación de grandes cantidades de residuos provenientes de sus procesos, la industria minera en México ha generado por décadas una gran cantidad de desechos y sitios contaminados a lo largo de todo el país.

Un caso reciente, es la contaminación del río Sonora por el derrame de desechos peligrosos en Sonora de la empresa Buena Vista del Cobre de Grupo México, provocando la contaminación de pozos, además de personas intoxicadas. Se suspendió el suministro de agua debido a que presentaba concentraciones de metales pesados por encima de la norma permitida para consumo humano.

Además, la remoción y recuperación de metales preciosos a partir de desechos para su reciclado y reuso, ha sido de gran interés, en los últimos años. Esto debido al creciente aumento del precio de los metales preciosos, impulsado por el crecimiento de la demanda y el aumento en la escasez, como consecuencia de sus aplicaciones en muchas áreas

tecnológicas, tales como la electrónica, energía y salud ²⁻⁷.

Por lo tanto, hay una necesidad continua de desarrollar métodos más eficientes y amigables al medio ambiente para la extracción y recuperación de metales a partir de minerales y materiales de desechos.

De hecho, los materiales de desechos contienen metales preciosos (como Au y platino) con metales comunes (por ejemplo, Cu, Fe) y metales pesados (como níquel, cadmio). También, se han encontrado cantidades significantes de metales preciosos en aguas residuales, principalmente de la industria minera ^{8,9}.

Las técnicas para el tratamiento de materiales de desechos conteniendo metales son usualmente basadas en la combinación de etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia. Sin embargo, el proceso hidrometalúrgico es la técnica predominante para la extracción de metales de varias fuentes ¹⁰⁻¹³.

En general, el método hidrometalúrgico involucra dos pasos: 1) Disolución selectiva del metal de interés de un mineral, proceso conocido como lixiviación, y 2) Recuperación selectiva del metal de interés de la solución, operación que implica un método de precipitación.

Algunas veces la operación de purificación/concentración es llevada a cabo antes que la operación de precipitación. Estos procesos tienen como objetivo obtener una solución pura y concentrada de la cual el metal de interés puede ser precipitado. Los métodos utilizados son: adsorción sobre el carbón activado, sorción en resinas de intercambio iónico, y extracción por solventes.

El método de extracción por solventes, es una técnica propuesta para utilizarse; sin embargo, su aplicación industrial está limitada principalmente por la baja habilidad para concentrar y la dificultad en la separación de las fases, lo que genera múltiples extracciones y ciclos de extracción repetidos ^{8, 14, 15}.

Si bien, el mecanismo de adsorción mediante la técnica de carbón activado, ha sido comúnmente utilizado para recuperar Au de soluciones lixiviadas que contienen altas concentraciones de Au, ha habido un gran interés en la utilización de resinas de intercambio iónico en lugar de carbón activado ^{14,16}. Este interés se debe a la falta de selectividad del carbón activado en presencia de mezclas de otros cianuros de metal. Las resinas ofrecen excelente potencial en sistemas de extracción de Au ⁹; sin embargo, las resinas disponibles comercialmente han sido incapaces de competir con el carbón activado en la mayoría de los sistemas de minerales debido a la complejidad de procesos de elución y regeneración.

La necesidad de resolver los problemas mencionados ha propiciado el estudio de nuevos materiales poliméricos adsorbentes. Entre estos materiales, los polímeros electroconductores (PEC's) tales como polianilina (PAni) y polipirrol (PPy), son de gran interés. Esto se debe a las propiedades de intercambio iónico que estos materiales poseen al encontrarse en el estado dopado ¹⁷⁻²¹, las cuales podrían ser utilizadas para aumentar la habilidad de separación.

Los PEC's son estructuras altamente conjugadas en sus cadenas, por lo que presentan propiedades electrónicas inusuales: transiciones ópticas de baja energía, bajos potenciales de ionización y alta afinidad electrónica. La PAni y el PPy se encuentran entre los

PEC's muy conocidos que presentan estabilidad ambiental y también resultan entre los más investigados debido a la alta conductividad eléctrica y facilidad de preparación ²².

Sin embargo, las aplicaciones de los PEC's son restringidas por su intratabilidad e infusibilidad, y consecuentemente por sus propiedades mecánicas pobres como, baja resistencia y alta fragilidad, esto es debido a su naturaleza altamente aromática, los enlaces por puente de hidrógeno intercadena y los efectos de deslocalización de la carga que presentan.

Una posible solución, a lo anteriormente mencionado, es el desarrollo de materiales compuestos, donde la fase del PEC actúe como un componente activo y la matriz proporcione las propiedades mecánicas deseables. La preparación de este tipo de materiales incluye la síntesis de PEC's dentro de matrices de polímeros convencionales, utilizando tanto el método de polimerización química como electroquímica ^{23,24}.

En ambos métodos, el PEC obtenido posee cargas, es decir, el átomo de nitrógeno en la PANi y PPy tiene carga positiva. Para mantener la neutralidad del sistema, contra-aniones intercambiables presentes en la solución de polimerización se incorporan durante el crecimiento del polímero en la polimerización ^{25, 26}. La existencia de los átomos de nitrógeno cargados positivamente en el polímero proporciona una buena perspectiva para sus aplicaciones en la adsorción de aniones.

La tendencia de los PEC's de aglomerarse, genera una mala dispersión en la matriz del material compuesto, una reducción en el área superficial, y por lo tanto una disminución en su eficiencia en su posibles aplicaciones.

El sistema de membranas porosas es una excelente alternativa para evitar estos problemas, donde el PEC es depositado en los poros de la membrana logrando una distribución del polímero más homogénea en la matriz. Las membranas pueden ser utilizadas en forma de una columna empaquetada, es decir, hojas de membranas colocadas paralelamente, permitiendo un mejor contacto entre la solución y el material adsorbente ^{25, 26}.

El acetato de celulosa (CA) es un material polimérico de uso común en la preparación de membranas debido a sus características naturales y renovables, así como la capacidad superior de formación de película. Además de presentar una buena resistencia mecánica para la fabricación de membranas, éstas son reproducibles, biodegradables, biocompatibles y relativamente de bajo costo, porque se deriva de la celulosa de origen natural. Sin embargo, las membranas de CA tienen una desventaja, que es la falta de grupos funcionales reactivos en la cadena principal del polímero para mejorar la eficiencia de separación de las membranas ²⁷. Para obtener un óptimo rendimiento de separación, es decir, mayor selectividad y alto flujo, modificaciones de las membranas de CA se requieren.

F. Rodríguez y colaboradores obtuvieron diferentes membranas de CA modificada con PAA, utilizando varios plastificantes y recubiertas con PANi, obteniendo buenos resultados de conductividad eléctrica y un buen comportamiento mecánico. Estos materiales compuestos fueron probados en procesos de adsorción para la recuperación del complejo oro-yoduro ($[Au(I)_2]^-$) a partir de soluciones acuosas mediante el mecanismo de intercambio iónico ^{28, 29}.

En trabajos más recientes, M. M. Castillo y colaboradores reportaron un estudio comparativo entre membranas de CA recubiertas con PEC's como la PANi y PPy, con su aplicación potencial en procesos de intercambio iónico para la adsorción y desorción de Au en su forma $[Au(I)_2]^-$ ²⁵.

Con el objetivo de contribuir a la mejora en los sistemas de separación ya establecidos, específicamente para la recuperación de metales a partir de residuos conteniendo metales generados del procesamiento de la mena se plantea la preparación y caracterización de membranas compuestas de CA modificadas con trifenil fosfato (TPP) y poliácido acrílico (PAA) recubiertas con PANi o PPy, y su evaluación en su potencial aplicación en la recuperación de metales, Au y Cu, a partir de soluciones acuosas de yodo-yoduro. Además, el tratamiento de residuos no solo es importante para la eliminación de metales valiosos, sino también para la protección del medio ambiente.

El contenido de la presente investigación consiste en la sección de los antecedentes y metodología experimental. La sección de resultados y discusiones así como la de conclusiones se dividieron en tres subsecciones. En las subsecciones 3.1 y 4.1 se encuentra la información relacionada con las membranas de CA modificadas con TPP y diferentes cantidades de PAA obtenidas por la técnica de inversión de fases. En las subsecciones 3.2 y 4.2 se incluye la información sobre las membranas de CA con TPP y PAA recubiertas con PANi o PPy. Finalmente, en las subsecciones 3.3 y 4.3 se describe la información relacionada con las membranas de CA obtenidas por la técnica de electrohilado, modificadas con PPy.

OBJETIVOS

GENERAL:

Preparar, caracterizar y evaluar la aplicación potencial de membranas de acetato de celulosa con polianilina o polipirrol en procesos de intercambio iónico para la recuperación de cobre y oro.

PARTICULARES:

- Preparar membranas porosas compuestas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico por el método de inversión de fases, variando la cantidad de poliácido acrílico.
- Preparar membranas compuestas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico obtenidas por la técnica de inversión de fases y recubrirlas con polianilina o polipirrol mediante polimerización *in situ*.
- Caracterizar las membranas compuestas obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo, raman y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X, así como sus propiedades térmicas y eléctricas mediante el método de dos puntos.
- Estudiar la degradación por exposición a la intemperie de las membranas compuestas recubiertas con polianilina o polipirrol.
- Evaluar la adsorción del complejo cobre-yoduro sobre las membranas compuestas con polianilina o polipirrol, variando el tiempo de contacto entre la membrana y la solución acuosa del complejo metálico, así como también, variar

la relación membrana/solución.

- Estudiar la adsorción selectiva de ambos complejos metálicos, yoduro de cobre y yoduro de oro, sobre las membranas compuestas recubiertas con polianilina o polipirrol.
- Preparar y caracterizar membranas fibrosas de acetato de celulosa por la técnica de electrohilado y recubrirlas con polipirrol mediante polimerización *in situ*.

1. Antecedentes

1.1 Procesos de extracción de metales

En México, como en la mayoría de los países, soluciones diluidas de cianuro son utilizadas como medio de lixiviación para la extracción de Au y Ag a partir de sus minerales. Algunos minerales y concentrados requieren más altas concentraciones de cianuro debido a la presencia de especies solubles de Cu lo que ocasiona alto consumo de cianuro y la presencia de complejos de cianuro de cobre en la solución acuosa. Esto ocasiona la contaminación del Dore obtenido, el ensuciamiento del carbón activado cuando es utilizado y la imposibilidad del reciclaje de la solución al proceso provocando acumulación del metal en los desechos del proceso ^{7,9,30}. Por lo tanto, cantidades significativas de metales de valor están presentes en los efluentes de las minas.

El cloro se ha utilizado para disolver el Au a partir de minerales y concentrados durante la segunda mitad del siglo diecinueve. Este proceso fue posteriormente sustituido por la lixiviación de cianuro alcalino más económico ³¹. Actualmente, debido a los problemas ambientales, hay una necesidad de encontrar alternativas viables al cianuro.

J.B. Hiskey y V.P. Atluri, revisaron la química de disolución de Au y Ag en diferentes lixiviantes. Los haluros demostraron tener propiedades especiales para el procesamiento de minerales y concentrados de Au y Ag. Las formas del Au tanto complejos de Au (I) y Au (III) con cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻) y yoduro (I⁻) dependen de las condiciones de la solución química. En solución acuosa, la estabilidad de los complejos de Au y de halogenuros aumenta en el orden Cl⁻<Br⁻<I⁻ mostrando una preferencia por el Au para enlazarse con grandes ligandos polarizables ³².

N.P. Finkelstein, R.D. Hancock han analizado la estabilidad de diversos complejos de Au en términos de diagramas de potencial estándar para complejos auroso y áuricos. Ellos demostraron que con Cl^- la especie estable es el complejo tetracloroaurato ($[\text{Au(III)(Cl)}_4]^-$). Por otro lado, con los I^- la especie preferida es el $[\text{Au(I)}_2]^-$. Este comportamiento refleja el hecho de que Au (I) tiene una mayor afinidad por ligandos polarizables “suaves” que el Au (III)³³.

P.H. Qi y J.B. Hiskey concluyeron que la oxidación anódica de Au produce notablemente densidades de corriente más altas en presencia de I^- que con Br^- o Cl^- con una concentración de 10^{-2} M. Esta observación confirma la fuerte capacidad complejante de $[\text{Au(I)}_2]^-$. También encontraron que a bajas concentraciones de yoduro de sodio, la especie predominante es Au (III), y a altas concentraciones de yoduro de sodio ($> 5 \times 10^{-2}$ M), una película sólida de yodo en la superficie de Au podría inhibir la disolución de Au³⁴.

T.N. Angelidis y colaboradores determinaron que el yodo disuelve al Au espontáneamente después de una adecuada concentración de yodo y I^- . Los resultados obtenidos indicaron que la velocidad de disolución de Au es considerablemente mayor que la obtenida con lixiviantes cianuro y tiourea³⁵.

Con respecto a la velocidad de disolución de Au concluyeron que es controlada químicamente incluso bajo condiciones relativamente pobres de la mezcla y que depende de la concentración de yodo y los I^- , así como de la fuerza iónica. Además, los valores de pH altos tienen un efecto negativo sobre la velocidad de disolución, así como bajo valores de pH bajo en atmósfera de aire. También encontraron que el Fe (III), arsénico, Zn y

manganeso no afectaban la velocidad de disolución; mientras que el Cu, Zn y Ag tuvieron un efecto negativo.

M. Baghalha estudió la lixiviación de dos tipos de minerales de Au utilizando soluciones yodo/I⁻ a temperatura ambiente. Investigó los efectos de tres factores, incluyendo el tipo de mineral (mineral carbonoso y un óxido de Au), concentración de I⁻/yodo, y la presencia de oxígeno en solución sobre el rendimiento de lixiviación de Au. El mineral carbonoso mostró solamente la extracción de Au de 20%, ya que los [Au(I)₂]⁻ se adsorben fácilmente en materia orgánica. En contraste, la extracción de Au desde el mineral de óxido en una solución que contiene 20 g L⁻¹ de I⁻ y 4 g L⁻¹ de yodo alcanzó 77% en 6 h y 89% en 24 h. Con yodato como oxidante, el Au no fue lixiviado en 48 h. Cuando el yodato se convirtió parcialmente al yodo mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl) a la solución, comenzó la lixiviación de Au ³⁶.

El proceso para recuperar Au de soluciones acuosas involucra un proceso de adsorción por ejemplo de [Au(III)(Cl)₄]⁻ en solución ácida, o iones dicianoaurato ([Au(I)(CN)₂]⁻) en solución alcalina, se adsorben típicamente en un adsorbente en forma de polvo, como el carbón activado y resinas de intercambio iónico.

Las resinas de intercambio iónico que se han evaluado para la recuperación de [Au(I)(CN)₂]⁻, se encuentran resinas de intercambio aniónico de base fuerte y de base débil. Generalmente, estos materiales están basados en polímeros tales como poliacrilamida, poliestireno, poliamida epoxi, poliacrílico y poliamina ³⁷⁻⁴². Donde se ha encontrado que las resinas son sustratos más versátiles que el carbón activado debido a que grupos funcionales específicos pueden ser introducidos en la matriz de la resina durante la síntesis

para alterar sus propiedades de sorción, las cuales pueden ser beneficiadas para mejorar la selectividad por el complejo metálico de Au⁹, sin embargo, las resinas disponibles comercialmente han sido incapaces de competir con el carbón activado en la mayoría de los sistemas de minerales debido a la complejidad de procesos de elución y regeneración.

P.A.M. Teirlinck y F.W. Petersen estudiaron la naturaleza del Au adsorbido a partir de soluciones yodo/I⁻ sobre la superficie de un carbón activado tipo coco. Los resultados experimentales indicaron que el oxígeno disuelto y el pH son los principales factores que influyen en la naturaleza del Au en la superficie del carbón. El [Au(I)₂]⁻ se puede encontrar en carbón activado en dos estados principales, una en forma iónica y la otra en estado elemental. El oxígeno disuelto se adsorbe sobre la superficie del carbón activado y oxida ciertos sitios activos sobre el carbón, induciendo de este modo mayor adsorción que conduce a la reducción del complejo de Au a Au elemental, incluso a niveles bajos de pH a partir de 1.89 hasta más altos⁴³.

Cuando el nivel de pH es bajo, las principales especies en la solución son [Au(I)₂]⁻ y tri-yoduro. Por lo tanto, cualquier oro reducido por el oxígeno se disuelve de nuevo por especies tri-yoduro. Cuando el nivel de pH se eleva, el potencial de la solución cae, y la especie de Au predominante en la solución tiende a cambiar hacia el Au elemental mientras que las especies de yodo tienden hacia I⁻. Por lo tanto, el complejo de Au se reduce fácilmente sobre la superficie de carbono a Au natural. A niveles altos de pH, el tri-yoduro no está presente en la solución, y el Au no se vuelve a disolver desde la superficie de carbono.

H. Zhang y colaboradores evaluaron la recuperación de Au a partir de soluciones de yodo-yoduro utilizando resina de intercambio aniónico de base fuerte, conocida como Purolite A500/2788. Ellos concluyeron que el $[\text{Au}(\text{I})_2]^-$ se puede cargar eficazmente en la resina, pero también el I^- se carga en la resina, sin embargo, es mucho más débil que el $[\text{Au}(\text{I})_2]^-$ y tri-yoduro, pero más fuerte que el Cl^- . La carga del tri-yoduro se encontró que es extremadamente fuerte debido a la disociación del tri-yoduro cargado a I^- y yodo, siendo este último depositado sobre la resina mediante fisisorción sobre la superficie. Esto puede ser potencialmente perjudicial para el proceso de recuperación de Au, donde la película de yodo sobre la superficie puede ensuciar la resina, y por lo tanto, el bloqueo de la carga o elución de otras especies. Sin embargo, ellos proponen un proceso de elución y reducción para eliminar la mayor parte del tri-yoduro antes de la carga o el yodo de la resina utilizando una solución que contiene 2 M y 0.3 M de cloruro de sodio y sulfito de sodio (Na_2SO_3), respectivamente. Se encontró que es altamente eficaz para la elución de Au y yodo. El Au se eluyó y fue estable en la solución que contenía sulfito ⁴⁴.

1.2 Polímeros electroconductores

El descubrimiento de PEC's tuvo un gran impacto, debido a sus propiedades eléctricas antes no vistas en polímeros convencionales. Además, sus propiedades conductoras muy similares a los metales se combinan con características intrínsecas de los polímeros orgánicos les confiere un sinnúmero de posibles aplicaciones, tales como matrices de descarga antiestática para la encapsulación de dispositivos microelectrónicos, protección contra la corrosión, liberación controlada de sustancias químicas incluyendo fármacos terapéuticos,

pesticidas, fungicidas y muchos otros, así mismo en baterías recargables, biosensores, como andamios en ingeniería de tejidos y membranas inteligentes ⁴⁵⁻⁴⁹.

Sin embargo, el uso comercial de estos materiales se vio afectado por las malas propiedades mecánicas y su difícil procesamiento. Por ejemplo, se ha reportado la preparación de películas de PANi o PPy mediante el método electroquímico, las cuales presentaron ser altamente porosas y como consecuencia muestran baja resistencia mecánica ⁴⁸, por lo que, la preparación de materiales compuestos es una excelente alternativa para superar este problema, donde soportes como películas microporosas de polietileno se utilizaron para obtener una capa de PANi en la superficie y los compuestos resultantes tenían alta conductividad y buenas propiedades mecánicas ⁵⁰.

1.3 Preparación de materiales compuestos con polímeros electroconductores

Los métodos para preparar materiales compuestos con PEC's incluyen la síntesis de PEC's dentro de matrices de polímeros convencionales, utilizando tanto el método de polimerización química *in situ* como la técnica electroquímica ^{23, 24}.

La polimerización electroquímica conduce generalmente a la deposición de películas del PEC sobre la superficie de una matriz situada sobre el ánodo por oxidación anódica (electropolimerización) del monómero correspondiente, mientras que el método de oxidación química *in situ* produce el PEC en forma de polvo.

Sin embargo, mediante ambos métodos, el polímero obtenido posee cargas, es decir, el átomo de nitrógeno en el caso de la PANi y PPy, tiene carga positiva. Para mantener la

neutralidad del sistema, contra-aniones intercambiables presentes en la solución de polimerización se incorporan en las cadenas del polímero durante la polimerización^{23,24}.

Aunque los polímeros poli-heterocíclicos preparados químicamente son de mala calidad y presentan baja electroconductividad en comparación con polímeros poli-heterocíclicos preparados electroquímicamente, las ventajas de la polimerización química oxidativa son procedimientos sencillos de preparación, tiempos de reacción cortos, y producción en masa.

El PPy también es uno de los pocos PEC's que pueden ser sintetizados tanto químicamente como electroquímicamente en solventes acuosos como no acuosos⁵¹⁻⁵⁶. La síntesis química de PPy es muy importante debido a que es la ruta más factible para producir PPy a gran escala. Este es un requisito para sus posibles aplicaciones. Durante la polimerización química del pirrol, las propiedades físicas, químicas o eléctricas de PPy pueden ser cambiadas mediante el dopaje del PPy con varios dopantes o agentes oxidantes. Por ejemplo, cuando el cloruro férrico (FeCl_3) es utilizado como oxidante, el Cl^- son incorporados como el contra-ión en la matriz del polímero.

Los oxidantes químicos más utilizados han sido persulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) y FeCl_3 , aunque el peróxido de hidrógeno y una gama de sales de metales de transición (por ejemplo, de Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+}) también se han empleado⁴⁸.

La polimerización de pirrol tiene una ventaja significativa sobre la síntesis de la PANi en que puede llevarse a cabo en solución acuosa neutra (es decir, no se requiere ácido). Varios disolventes orgánicos también se pueden emplear, siendo la limitación el requisito para disolver tanto el monómero de pirrol como el oxidante. El hecho de que el pirrol puede ser

polimerizado a partir acuosa soluciones permite que una amplia gama de contra-iones puedan incluirse en la estructura del polímero ⁴⁸. En la Figura 1, se muestran las estructuras ideales propuestas para la PAni o PPy.

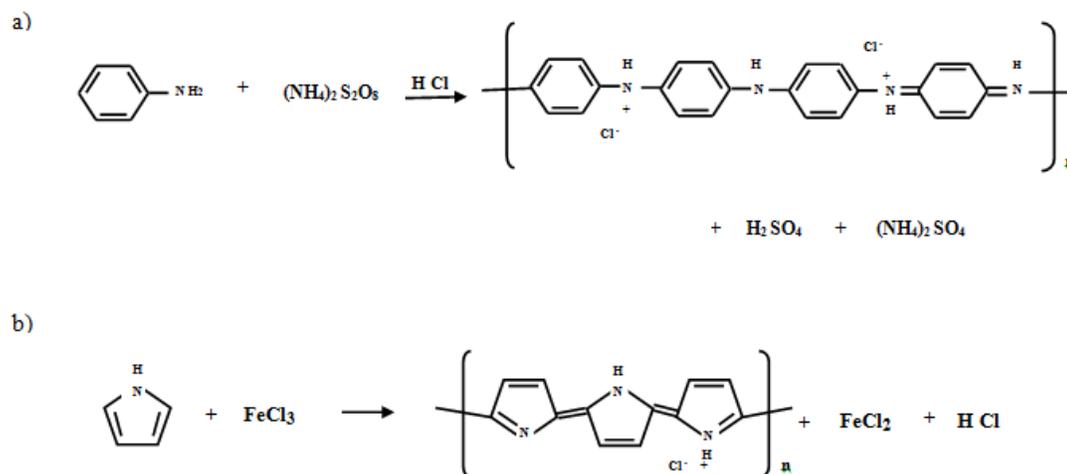


Fig. 1. Estructuras ideales propuestas para (a) PAni y (b) PPy al nivel máximo de dopaje, 0.5 y 0.3, respectivamente.

1.4 Propiedades de intercambio iónico de polímeros electroconductores

El comportamiento de intercambio iónico durante el proceso de carga y descarga de PEC's ha sido ampliamente estudiado en los últimos años.

Los PEC's intercambian ambos, aniones y cationes, dependiendo de las condiciones de polimerización, el tipo y el tamaño de los contra-iones incorporados durante el proceso de polimerización, así como de los iones presentes en el electrolito, el espesor de la película y el grado de degradación del polímero.

F. B. Diniz y colaboradores prepararon mezclas de PANi con diferentes materiales poliméricos en forma de membranas para obtener matrices mecánicamente estables. Los resultados en este trabajo indicaron que las matrices que contienen PANi presentan propiedades de intercambio iónico, siendo selectivas para aniones. Las mediciones potenciométricas se llevaron a cabo en soluciones acuosas que contenían sales o ácidos de varios aniones. Estas mediciones indicaron que las matrices eran más permeables a los aniones que a los cationes. Los resultados dependieron de los radios y la carga de los aniones investigados. Además, la movilidad iónica dentro de las matrices pareció ser mayor para los protones que para los otros cationes ²¹.

Por otra parte, J. Wang estudió la naturaleza de intercambio aniónico de la emeraldina base, concluyendo que la emeraldina base es una mezcla de emeraldina desdopada con emeraldina dopada, en donde el contra-ión es el ión hidróxido, por lo tanto la emeraldina base de PANi es un intercambiador aniónico ¹⁹.

W. Paik y colaboradores estudiaron las propiedades de transporte y estabilidad de las especies iónicas en las películas de PEC's de PPy y poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDT) por microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica (EQCM). La movilidad de los iones en estos polímeros se ve afectada en gran medida por el método de polimerización utilizado para la obtención de la película de polímero, así como por la naturaleza de los iones. Cuando los PEC's fueron dopados con aniones macrocíclicos, ftalocianina y derivados de porfirina con grupos aniónicos sulfonatos, estos aniones no fueron expulsados de las películas de PPy o PEDT por potenciales cíclicos ⁵⁷.

Por otra parte, K.P. Vidanapathirana y colaboradores reportaron el efecto del solvente en la determinación de las especies móviles y la cantidad de solvente transportado en películas de PPy preparadas en presencia de grandes aniones inmóviles, como el dodecilbencensulfonato (DBS⁻). Ellos concluyeron que las especies iónicas móviles en películas de PPy/DBS dependen del tipo de disolvente utilizado ⁵⁸.

Posteriormente, R. A. Khalkhali y colaboradores evaluaron el efecto de la temperatura de la solución en las propiedades de transporte de masa de PEC's, el PPy con diferentes dopantes tales como *p*-toluen-sulfonato (PTS⁻), dodecil sulfato (DS⁻) y DBS⁻. Se empleó la técnica EQCM para investigar las propiedades de intercambio iónico de los polímeros a diferentes temperaturas de la solución. Se encontró que el tamaño del contra-ión empleado durante la síntesis tuvo un efecto determinante sobre las propiedades de intercambio iónico de PPy. Las propiedades de intercambio iónico de PPy también se ven afectadas por la temperatura de la solución ⁵⁹.

C. Weidlich y colaboradores estudiaron la dependencia del comportamiento de intercambio iónico de PPy con el contra-ión incorporado durante la síntesis y los iones en la solución de electrolito utilizando una EQCM y voltametría cíclica. Los resultados revelaron que el comportamiento de intercambio iónico de PPy no sólo se rige por la movilidad del contra-ión en el polímero, sino también por la valencia del contra-ión y las valencias de los iones en la solución de electrolito; su combinación presenta una fuerte influencia en las propiedades de intercambio iónico. Por ejemplo, el PPy con un contra-ión monovalente intercambia exclusivamente cationes univalentes en presencia de aniones divalentes en la solución de electrolito. Independientemente de la composición de la solución de electrolito,

solamente el intercambio catiónico se consigue mediante la incorporación de contra-iones inmóviles, como poliestireno sulfonado en el polímero ⁶⁰.

De manera general se ha reportado que el PPy sintetizado en soluciones con pequeños dopantes tales como Cl⁻, iones perclorato (ClO₄⁻), iones nitrato (NO₃⁻), etc., el comportamiento intercambiador aniónico principalmente se exhibe debido a la gran movilidad de estos iones en la matriz polimérica. Mientras que bajo ciertas condiciones también se encontró el intercambio catiónico que da lugar con grandes dopantes como poli (vinil sulfonato) y poliestireno sulfonado, debido a la inmovilidad de estos iones en la matriz polimérica.

Un impacto dramático en las propiedades químicas se consigue mediante la adecuada elección del contra-ión. El contra-ión empleado durante la síntesis puede tener un efecto importante sobre la selectividad de intercambio de aniones de PEC's ^{48, 61}. La Tabla 1 muestra la serie de selectividad de intercambio aniónico obtenido tanto para el cloruro de PPy (PPy⁺/Cl⁻) y perclorato de PPy (PPy⁺/ClO₄⁻). Como se ilustra, las sales de PPy no se comportan como las resinas de intercambio iónico convencionales ⁴⁸.

Tabla 1. Secuencia de intercambio iónico.

Composición del polímero	Secuencia de Intercambio Iónico
PPy ⁺ / Cl ⁻	Br ⁻ > SCN ⁻ > SO ₄ ²⁻ > I ⁻ > CrO ₄ ²⁻
PPy ⁺ / ClO ₄ ⁻	SCN ⁻ > Br ⁻ > I ⁻ > SO ₄ ²⁻ > CrO ₄ ²⁻
Resina convencional	SO ₄ ²⁻ > I ⁻ > CrO ₄ ²⁻ > Br ⁻ = SCN ⁻ > Cl ⁻

1.5 Aplicaciones de polímeros electroconductores para la recuperación de metales

J. Wang y colaboradores prepararon nanofibras de estructura núcleo/coraza de poliacrilonitrilo (PAN)/PPy por la técnica de electrohilado seguida por la polimerización *in situ* del monómero pirrol para la remoción de cromo (Cr) de soluciones acuosas. Ellos dedujeron que la presencia de Cr (VI) sobre la superficie de PAN/PPy fue debido al intercambio aniónico de PPy reemplazando los iones dopantes Cl^- ⁶².

M. R. Samani y colaboradores estudiaron la adsorción de compuestos de Cr a partir de soluciones mediante el uso del material compuesto PANi/polietilenglicol (PEG), donde el átomo de nitrógeno en el sistema polimérico puede hacer un enlace coordinado con la carga positiva de los metales, debido a la presencia del par de electrones desapareados del nitrógeno. Este enlace coordinado es el mecanismo plausible para la adsorción de Cr(VI) en solución. Además, bajo condiciones ácidas, los átomos de nitrógeno del sistema PANi/PEG son protonados debido a la naturaleza de la PANi. La forma protonada de los átomos de nitrógeno en el sistema PANi/PEG permiten la formación de enlaces con soluciones aniónicas por atracción electrostática ⁶³.

R.K. Gupta y colaboradores, prepararon un material compuesto de PANi y poliestireno para la remoción de mercurio (Hg) a partir de soluciones acuosas. Este estudio reveló que al aumentar la concentración de adsorbente y temperatura (293–333 K), aumenta la remoción de iones Hg(II) . Los átomos de nitrógeno en la PANi actúan como sitios de adsorción para los iones Hg(II) ⁶⁴.

P. A. Kumar y colaboradores estudiaron la remoción y recuperación de Cr(VI) de aguas residuales mediante el uso de cadenas cortas de PANi sintetizadas sobre fibras de yute. Se

observó la adsorción máxima de Cr total Cr(VI), Cr(III) y sus otras formas a un pH de reacción de 3, mediante atracción electrostática de iones cromato con grupos amino protonados del sistema PANi-yute. El equilibrio de adsorción se logró dentro de 40 a 120 min para concentraciones iniciales de Cr(VI) de 50 a 500 mg L⁻¹ ⁶⁵.

Q. Li y colaboradores se enfocaron en la adsorción de Hg (II) y Cr(VI) en sistemas compuestos de PANi/ácido húmico. El sistema compuesto PANi/ácido húmico se preparó por adición del ácido húmico en el proceso de polimerización química de monómeros de anilina. En el intervalo de pH de 3.0 a 7.0, la eliminación óptima de Hg (II) observada ocurrió de pH 5.0 a 7.0, mientras que la eficiencia de eliminación de Cr(VI) fue relativamente independiente del pH. El material compuesto presentó adsorción preferencial tanto de Hg (II) y Cr(VI) al mismo tiempo ⁶⁶.

A. Gul y colaboradores realizaron un estudio comparativo de adsorción de Cr(VI) de soluciones acuosas sobre un material compuesto de PANi sustituida por grupos alquilo y quitosano. El material se obtuvo por síntesis química, el porcentaje máximo de remoción fue de 90% para Cr(VI). La adsorción de Cr(VI) sobre el material compuesto fue confirmada por análisis de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y microscopio electrónico de barrido con un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDX) ⁶⁷.

A. Shyaa y colaboradores sintetizaron y caracterizaron un material compuesto de PANi/zeolitas para la eliminación de Cr(VI) de soluciones acuosas. La zeolita fue modificada con PANi en su forma conductora mediante la polimerización oxidativa del catión anilinio sobre el interior y en la superficie de la estructura de la zeolita. Se encontró

que la adsorción máxima de Cr(VI) se presentó en el rango de pH de 2-6, y se redujo a valores de pH más altos ⁶⁸.

Y. Zheng y colaboradores prepararon un material compuesto de fibras Kapok con PANi para la remoción de Cr(VI). Las fibras Kapok se combinaron con PANi para obtener un absorbente a través de la polimerización de anilina vía *in situ* ⁶⁹.

R. Ansari y colaboradores reportaron la aplicación de aserrín de madera recubierto con PPy para la eliminación del ión Cr(VI) de soluciones acuosas, donde el PPy se polimerizó por síntesis química sobre la superficie del aserrín que ya se había empapado con una solución de monómero (pirrol). El FeCl₃ fue utilizado como oxidante químico para la oxidación del pirrol en polímero (PPy⁺/Cl⁻). Ellos encontraron que la preparación del compuesto PPy/aserrín de madera es muy fácil y simple. La remoción de Cr(VI) se atribuye principalmente a las propiedades de intercambio aniónico del polímero en su forma dopada, PPy⁺/Cl⁻ ⁷⁰.

S. Sönmez y colaboradores, estudiaron el uso del cloruro de PPy como un nuevo sorbente para la concentración de Cu. El sorbente mostró una selectividad muy alta hacia Cu (II) como un quelato aniónico, es decir, [Cu(violeta de pirocatecol)₂]⁻² en el rango de pH de 4-7 ⁷¹.

M. Ghorbani y colaboradores prepararon un material compuesto de PPy y PANi para el tratamiento de aguas residuales de la fábrica de papel. Este trabajo trata de una nueva aplicación de PANi y PPy sintetizado químicamente. Se realizó el recubrimiento de aserrín mediante el método *casting* y los materiales resultantes, el PPy/ aserrín y PANi/ aserrín, se

utilizaron como adsorbentes para la eliminación de metales pesados, aniones, color y demanda química de oxígeno de aguas residuales de la fábrica de papel ⁷².

M. Karthikeyan y colaboradores reportaron la adsorción en *batch* para la remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas utilizando materiales compuestos de PEC's y biopolímeros amigables al medio ambiente como PANi/quitosano o PPy/quitosano. A una temperatura de 50°C y concentraciones de 10 mg L⁻¹ de fluoruro en la solución, se encontró que las cantidades de iones fluoruro adsorbidos por unidad de masa de los adsorbentes fueron de 5.9 mg g⁻¹ y 6.7 mg g⁻¹ para PANi/quitosano y PPy/quitosano, respectivamente. Los espectros de FTIR, rayos-X, SEM-EDX de los materiales compuestos de polímeros antes y después de la exposición a iones fluoruro sugirieron que la desfluorización se produce mediante el mecanismo de intercambio de dopantes en los átomos de nitrógeno presentes en estos polímeros constituyentes ⁷³.

M. Omraei y colaboradores estudiaron la eliminación de Zn(II) de soluciones acuosas mediante nanocompuestos de PPy. Se encontró que las condiciones óptimas de adsorción son una dosis de PPy/ aserrín de 0.5 g en 100 ml de Zn(II), tiempo de contacto de 14 min., el pH y la temperatura de 3 y 40 °C, respectivamente. Se encontró que la temperatura tiene un efecto positivo en la remoción ⁷⁴.

N. Ballav y colaboradores estudiaron la eliminación de Cr(VI) de soluciones acuosas utilizando como adsorbente PPy dopado con glicina. La adsorción de Cr(VI) sobre el adsorbente fue altamente dependiente del pH y la remoción por el material compuesto, PPy-glicina, fue mucho más alta comparado con el homopolímero PPy ⁷⁵.

M. Bhaumik y colaboradores prepararon nanofibras de PANi y PPy para su aplicación en la eliminación de Cr (VI) de soluciones acuosas. Las nanofibras PANi y PPy como adsorbente de Cr(VI) se prepararon sin plantilla a través de la propagación de acoplamiento de los radicales libres PPy^{•+} y PANi^{•+} por polimerización simultánea de monómeros de pirrol y anilina en presencia del oxidante, FeCl₃. La adsorción de Cr(VI) en la superficie de nanofibras fue altamente dependiente del pH. La remoción de Cr(VI) se rige principalmente por un proceso físico-químico, que incluye intercambio iónico seguido de la reducción de Cr(VI) por las nanofibras de polímeros ricas en electrones para formar Cr(III) ⁷⁶.

1.6 Materiales compuestos de acetato de celulosa con polímeros electroconductores

A. Pron y colaboradores estudiaron la preparación de películas de CA con PANi. Las películas de CA plastificadas formadas a partir de solución *m*-cresol exhibieron un umbral de percolación por debajo de 0.5% en peso y excelentes propiedades mecánicas ⁷⁷.

A. J. M. Valente y colaboradores prepararon membranas de CA-PANi por *casting* a partir de una suspensión. Se encontró que la presencia de PANi dispersa en la matriz de CA cambió las propiedades del soporte de material polimérico. Dichas alteraciones se observaron por SEM, difracción de rayos-X y calorimetría diferencial de barrido. Estas alteraciones también cambiaron las propiedades de transporte de agua de las mezclas de polímeros. Los autores concluyeron que las propiedades de transporte de agua y dodecil sulfato de sodio dependen tanto de la densidad del polímero a granel como del contenido de PANi ⁷⁸.

D. A. Cerqueira y colaboradores prepararon membranas de mezclas de CA y PANi producidos a partir de bagazo de caña de azúcar con diferentes grados de sustitución. Los resultados mostraron que la incorporación de PANi en las matrices de CA provoca alteraciones significativas en la morfología de la matriz, observándose separación de fases en la mezcla ⁷⁹.

Por otra parte, Ch. H. Hong y colaboradores desarrollaron un biomaterial compuesto electroactivo con aplicación como actuador a partir de CA y PANi como nano-aditivo ⁸⁰.

R. Li y colaboradores propusieron un método novedoso y “verde” para la preparación de membranas compuestas de CA y PANi. El proceso de polimerización de anilina en solución de CA y seguido por el proceso de inversión de fase simplifica la preparación de membranas compuestas con PANi. En comparación con las membranas compuestas PA/CA, las PANi-PA /CA obtenidas con este método poseen mayor volumen de poro y área superficial. El pH óptimo para la adsorción de Hg (II) y Cr (VI) fue de 5.0 y 2.0, respectivamente, debido al mecanismo diferente de eliminación. La membrana compuesta PANi-PA/CA, considerando la propiedad de adsorción de la PANi, posee mayor aplicabilidad práctica, control y remediación de la contaminación de Hg y Cr ⁸¹.

2. Metodología

2.1 Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron obtenidos de la compañía Sigma-Aldrich; acetato de celulosa, M_n promedio $\sim 50,000$; poli(ácido acrílico, sal de sodio), solución 35 % en peso en agua, M_w 15000; trifenil fosfato, ≥ 99 % de pureza; anilina, 99%; pirrol 98 %. Oro en polvo 99.99 % de pureza; cobre, polvo, esférico, < 10 micras, 99%.

El ácido acético glacial A.C.S.; ácido clorhídrico A.C.S.; yoduro de potasio A.C.S.; yodo sublimado, 99.99 % de pureza, fueron de la marca Meyer; mientras que el persulfato de amonio, cristal, fue de la marca J.T. Baker, el cloruro férrico A.C.S., de la marca Fermont, y acetona de la marca Faga Lab.

Los reactivos de anilina y pirrol fueron destilados a vacío antes de ser usados. Todas las demás sustancias fueron utilizadas sin recibir algún tratamiento previo.

2.2 Preparación de las membranas

2.2.1 Preparación de membranas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico

Para la preparación de las membranas de CA, PAA y TPP se utilizó el método previamente reportado ²⁵. Se pesaron 4 g de CA y se disolvieron en 50 mL de ácido acético con agitación constante durante 8 h. Posteriormente, se agregaron 5 mL PAA, dejándose agitar 3 h más y finalmente se adicionó 1 g de TPP en ácido acético, manteniéndose en agitación durante 2 h. Seguidamente, la solución permaneció en reposo durante 24 h. También, se

prepararon membranas modificadas con diferentes cantidades de PAA de 2.5, 5 y 10 mL, con la finalidad de observar el efecto en la formación de poros en la membrana.

Las membranas se obtuvieron por el método de Inversión de Fases, para lo cual, la solución se dispersó utilizando un aplicador (elcometer 3600) sobre una base de vidrio de aproximadamente 15 x 25 cm. Después la base de vidrio se colocó sobre un baño de coagulación (mezcla de agua destilada con hielo) dejándola reposar 5 min. Enseguida se sumergió en el baño de agua destilada con hielo. Por último, la membrana fue lavada y secada a temperatura ambiente sobre papel filtro durante un tiempo de 24 h.

2.2.2 Preparación de membranas compuestas de acetato de celulosa con trifenil fosfato y poliácido acrílico recubiertas con polianilina o polipirrol

Para el recubrimiento de membranas con PANi, se preparó una solución de anilina 0.5 M. La anilina se disolvió en una solución acuosa de HCl 0.02 M. Las membranas se sumergieron durante 5 min en la solución de anilina. Posteriormente se introdujeron durante 15 min en una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.5 M, el cual se utilizó como agente oxidante para la polimerización *in situ* de la anilina. Finalmente se secaron a temperatura ambiente durante 24 h.

Para el recubrimiento de las membranas con PPy, se utilizó un procedimiento similar descrito para el recubrimiento con PANi, para lo cual se prepararon soluciones acuosas de pirrol y FeCl_3 como agente oxidante empleando las mismas condiciones (concentraciones y tiempo de contacto) que se utilizaron con la PANi.

2.2.3 Preparación de membranas electrohiladas de acetato de celulosa recubiertas con polipirrol

La técnica de electrohilado se utilizó para obtener membranas fibrosas de CA con la finalidad de aumentar el área superficial y los sitios donde se lleve a cabo la polimerización de pirrol, y por lo tanto, mejorar la adsorción de metales.

Primero, se preparó una solución de CA en una mezcla de solventes. Una porción de 1.43 g de CA se disolvió en una mezcla de solventes que consistía en 16.7 mL de acetona y 3.3 mL de agua. Una vez preparada la solución de CA se prosiguió a obtener la membrana fibrosa mediante la técnica de electrohilado.

Las membranas fibrosas fueron obtenidas bajo las siguientes condiciones: flujo de 2.2 mL h⁻¹, la distancia entre la placa colectora y la punta de la aguja fue de 15 cm, con un voltaje de 15 kV. Posteriormente, se llevó a cabo el recubrimiento de las membranas con PPy. Se utilizó el mismo procedimiento descrito en la sección 2.2.2.

2.3 Estudios de adsorción y desorción de complejos metálicos

2.3.1 Cinética de adsorción de complejos metálicos de cobre

Para evaluar la aplicación de las membranas en la adsorción de metales, primero se llevó a cabo la preparación de la solución lixivante, yodo-yoduro, donde se pesaron 10.4647 g de yoduro de potasio y se molieron en un mortero hasta disolverse, utilizando pequeñas cantidades de agua. Una vez disuelto se mezcló con 4 g de yodo, añadiéndose lentamente hasta homogenizar y disolver los cristales. Esta mezcla se transfirió a un matraz volumétrico de 1 L y por último se aforó con agua ²⁵.

Las soluciones de complejos metálicos de cobre-yoduro (Cu-I), se prepararon usando la solución lixivante, a la que se le agregó el Cu en polvo para obtener la concentración deseada, posteriormente la concentración de Cu se midió mediante espectroscopía de absorción atómica. Después, se utilizaron las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy para las pruebas de adsorción del complejo metálico. Todas las pruebas de intercambio iónico se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Las membranas se recortaron en piezas de 1 cm^2 aproximadamente. Enseguida se colocaron en un matraz Erlenmeyer y se sumergieron en la solución del complejo, utilizando agitación magnética constante de 155 rpm. Al terminar el experimento, las membranas se retiraron del matraz y se determinó la concentración final del metal en la solución mediante espectroscopía de absorción atómica.

El tiempo de contacto de la membrana con la solución de complejo metálico fue variado en un intervalo de 0 a 720 min. Se realizaron experimentos individuales para cada tiempo de contacto. En todos los experimentos la concentración inicial de Cu fue de 10 mg L^{-1} . La relación sólido/líquido usada fue de 10 g L^{-1} (gramos de membrana/litro de solución).

2.3.2 Efecto de la relación membrana/solución

Se estudió el efecto de la relación sólido/líquido sobre el porcentaje de Cu adsorbido. Para estos experimentos las membranas se recortaron en piezas de 1 cm^2 . Diferentes masas de membrana se sumergieron en la solución del complejo metálico para tener relaciones sólido/líquido en un intervalo de 0 a 30 g L^{-1} . Se utilizó agitación magnética constante de

155 rpm. Al finalizar el tiempo de exposición las membranas se retiraron de la solución y la concentración de metal final se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica.

2.3.3 Isotermas de adsorción

Se realizaron pruebas de adsorción a diferentes concentraciones de metal en la solución de 1 a 15 mg L⁻¹ de Cu, utilizando una relación sólido/líquido de 2 g L⁻¹ a 10 g L⁻¹ para las membranas con PANi o PPy, a un tiempo de contacto entre la membrana y la solución fue de 720 min y la velocidad de agitación de 155 rpm.

2.3.4 Desorción de complejos metálicos de cobre

Las membranas compuestas recubiertas con PANi, cargadas con complejos metálicos de cobre-yoduro se utilizaron para las pruebas de desorción. Se preparó una solución 3 M de hidróxido de amonio (NH₄OH), posteriormente, la membrana compuesta se colocó en dicha solución durante un tiempo de contacto de 13 horas con agitación magnética constante de 155 rpm. Finalmente, la concentración de los metales en solución se midió con espectroscopía de absorción atómica.

2.3.5 Cinética de adsorción selectiva de complejos metálicos de oro y cobre

Se estudió la selectividad sobre las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy utilizando un sistema de dos metales presentes en la solución, Au y Cu en su forma complejo con soluciones yodo-yoduro. Para ello, se utilizó un procedimiento idéntico al descrito para las pruebas de cinética de adsorción de Cu en la sección 2.3.1 donde, la concentración inicial de ambos metales, Au y Cu, en solución fue de 10 mg L⁻¹.

2.4 Caracterización

2.4.1 Microscopia electrónica de barrido

Para estudiar la morfología de las membranas se utilizó un SEM JEOL JSM-5410LV, equipado con un sistema INCA y un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (Oxford Instrument), operado a un voltaje de 15 kV. Las muestras fueron recortadas a un tamaño adecuado y fueron pegadas a un portamuestras de Cu usando cinta de carbono. Finalmente, fueron recubiertas con Au antes de ser observadas al alto vacío utilizando un detector de electrones secundarios.

2.4.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Para conocer la estructura química superficial de las membranas preparadas, se obtuvieron espectros con el equipo espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer modelo Spectrum GX, haciendo un barrido del espectro desde 4000 a 400 cm^{-1} con un promedio de 32 barridos. Las muestras fueron preparadas en pastillas de KBr.

También, se realizó espectroscopía de FTIR medidas por reflectancia total atenuada (ATR) con el equipo Thermo scientific Nicolet Is50 FTIR.

2.4.3 Espectroscopía raman

La espectroscopía raman se realizó utilizando un equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope, con un láser de 532 nm.

2.4.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) de las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy, se llevó a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones Perkin-Elmer vacuum model PHI 5100. El objetivo de este estudio fue conocer la composición superficial de la muestra, y determinar el nivel de dopaje de los PEC's.

2.4.5 Análisis termogravimétrico

Las propiedades térmicas de los componentes individuales y las membranas obtenidas a partir del método de inversión de fases se estudiaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Perkin-Elmer 1 Pyris TGA. Se pesaron 2.52 ± 0.19 mg de cada muestra y se colocaron en un portamuestra cerámico. Posteriormente se calentaron de temperatura ambiente a 900°C , a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno y en aire seco, con un flujo de 20 mL min^{-1} .

Para las membranas obtenidas por la técnica de electrohilado se utilizó un equipo marca TA Instruments, modelo Q500. Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente. Se pesaron 5.01 mg de CA 100%, y 1.18 ± 0.39 mg de sustancia PPy, membranas de CA y recubiertas con PPy. Las muestras se calentaron de temperatura ambiente a 600°C , a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo atmósfera de nitrógeno seco.

2.4.6 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica de las membranas fibrosas se determinó a partir de la medición de su resistencia eléctrica, por el método estándar de dos puntos, utilizando un multímetro digital modelo PROAM 602-040. Para esta medición, se realizaron cortes circulares de las membranas y se colocaron entre dos electrodos de tungsteno de área constante, los electrodos se conectaron a un multímetro y se midió la resistencia eléctrica. Enseguida se midió el espesor de la membrana mediante un micrómetro MITUTOYO 115-25.

La conductividad eléctrica fue obtenida mediante la ecuación (1):

$$\sigma = \frac{E}{RA} \quad (1)$$

donde R es la resistencia eléctrica, en Ohms (Ω); A es el área de contacto de los electrodos = 0.2827 cm^2 y E es el espesor de la membrana en cm. Los valores de conductividad eléctrica se obtuvieron en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La unidad del SI para el recíproco del ohm es el Siemens (S), por lo tanto la σ puede ser expresada en S cm^{-1} .

2.4.7 Estudios de degradación por exposición a la intemperie

Las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy, se utilizaron para los estudios de degradación por exposición a condiciones de intemperismo.

Las membranas compuestas de dimensiones de 1 cm^2 se expusieron al medio ambiente natural durante un mes (Junio del 2013) con la finalidad de evaluar su efecto sobre su resistencia a las condiciones ambientales. Las membranas se colocaron en un panel solar a un ángulo de 35° con respecto al suelo, fijado al techo del edificio de mayor altura (aprox.

12 m) del Centro de Investigación en Alimentos y Desarrollo (CIAD), localizado en Hermosillo, Sonora.

Se utilizó un equipo de registro de datos ambientales HOBO data logger modelo U12, con la capacidad de medir temperatura y humedad relativa *in situ*. Se seleccionó un periodo de 30 minutos entre cada registro de datos. Los valores de irradiancia se tomaron de la Estación de Monitoreo Solar en la Escuela de Agricultura de la Universidad de Sonora. La radiación ultravioleta (290-385 nm) fue estimada utilizando la ecuación (2) propuesta por Al-Aruri, la cual expresa una relación empírica entre la radiación solar (X) y su componente ultravioleta (Y)⁸².

$$Y = 0.048 X - 0.014 \quad (2)$$

Las membranas se retiraron y se caracterizaron por las siguientes técnicas:

- Espectroscopía de infrarrojo, como se describe en la sección 2.4.2.
- Análisis térmico, como se describe en la sección 2.4.5.

En la Tabla 2, se encuentran las condiciones ambientales del período durante el cual se desarrolló el experimento de degradación a la intemperie.

Tabla 2. Condiciones ambientales durante las pruebas de degradación por exposición a la intemperie de M-PAni y M-PPy (2013).

Período de prueba	Estimado de la Irradiación UV acumulada (MJ m ⁻²)	Irradiación acumulada (MJ m ⁻²)	Promedio de la irradiancia máxima diaria (W m ⁻²)	Humedad relativa diaria promedio (%)	Temperatura diaria promedio (°C)
24 de Mayo a 25 de Junio	40.89	851.93	1017.63	33.19	36.07

3. Resultados y discusiones

3.1 Membranas de acetato de celulosa con trifenil fosfato y poliácido acrílico

Se prepararon membranas compuestas de CA con TPP y PAA mediante la técnica de inversión de fases haciendo uso del aplicador elcometer 3600 y se estudió la formación de poros en la membrana y las posibles interacciones entre los componentes.

Las membranas se obtuvieron a partir de soluciones de CA, CA con TPP y diferentes cantidades de PAA de 2.5 mL, 5 mL y 10 mL en ácido acético, nombrándose como M1, M2, M3 y M4, respectivamente.

La formación de las membranas se logró por el intercambio entre el solvente y el no solvente, es decir, el solvente se difunde dentro del baño de coagulación (agua y hielo), mientras que el no solvente se difunde dentro de la película, dando como resultado una inestabilidad termodinámica. La membrana es formada por esta resolución, acompañada por la obligatoria solidificación del polímero^{83,84}.

3.1.1 Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 1.1 (a)-(h), se muestran las imágenes obtenidas por SEM de la superficie de las membranas que quedó expuesta al agua y de la superficie que estuvo adherida al vidrio.

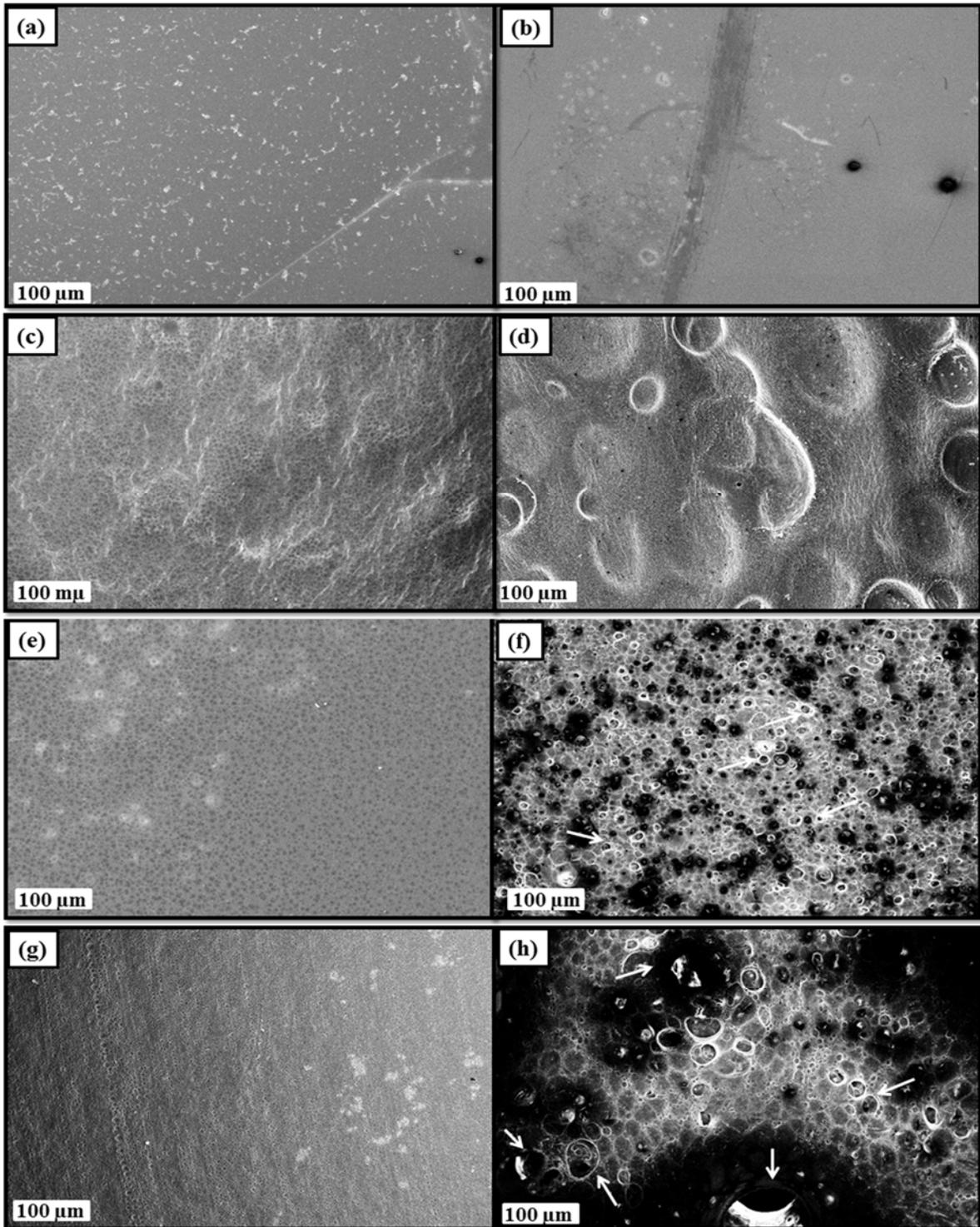


Fig. 1.1 Imágenes de SEM de la superficie superior e inferior de (a) y (b) M1, (c) y (d) M2, (f) y (g) M3, (e) y (h) M4, respectivamente.

Se puede observar que M1 no presenta porosidad (Fig. 1.1 (a) y 1(b)), este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura ²⁹. Sin embargo, la superficie superior e inferior de M2, M3 y M4 presentan porosidad (Fig. 1.1 (c)-(h)). La porosidad puede ser debido a la disolución del PAA, cuando se lleva a cabo la formación de las membranas en el baño de coagulación ²⁹, mientras que las cadenas del polímero CA, solidifican en forma desordenada debido a la rápida congelación en membrana mediante el proceso de coagulación en agua.

Así también, se puede deducir que conforme aumenta la cantidad de PAA en la solución polimérica aumenta el tamaño de poro en la superficie inferior de las membranas, Figura 1.1 (d), (f) y (h). Este comportamiento fue observado en la preparación de membranas de polisulfona con diferentes contenidos de PAA en la solución polimérica ⁸⁵.

En la Figura 1.2 (a)-(d) se muestra la superficie transversal de las membranas.

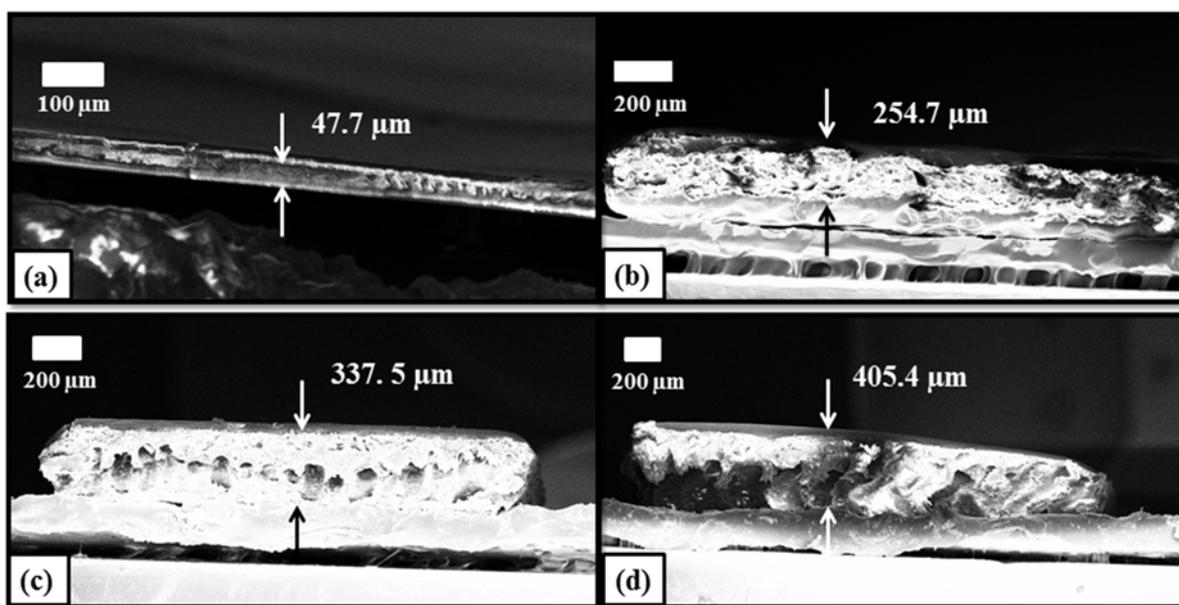


Fig. 1.2 Imágenes transversales de (a) M1, (b) M2, (c) M3 y (d) M4.

En la Figura 1.2 (a) no se aprecia la presencia de poros. Mientras que M2, M3 y M4 presentan porosidad, Figura (b), (c) y (d). Además, se puede observar en la Figura 1.2 (c) y (d) que la morfología de M3 y M4, está compuesta por dos capas: una capa densa que sirve como un soporte mecánico y una capa macroporosa, la forma de los canales son tipo dedos “finger”. Se ha reportado que la estructura de la membrana por este método depende del tiempo de evaporación, polímeros, medio de coagulación ^{84,85}. Este resultado sugiere que al aumentar la cantidad de la sustancia PAA en la solución polimérica induce la formación de una estructura asimétrica.

También, se observa que el espesor varía de 47.81 μm a 405.4 μm , al aumentar la cantidad de PAA en la solución polimérica. Esto se debe a que la viscosidad de la solución aumenta al aumentar la cantidad de PAA.

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Para determinar las posibles interacciones entre los componente se realizó FTIR medida por ATR. En la Figura 1.3 (a), (b) y (c) se muestra el espectro de CA 100%, y superficie superior e inferior de M1.

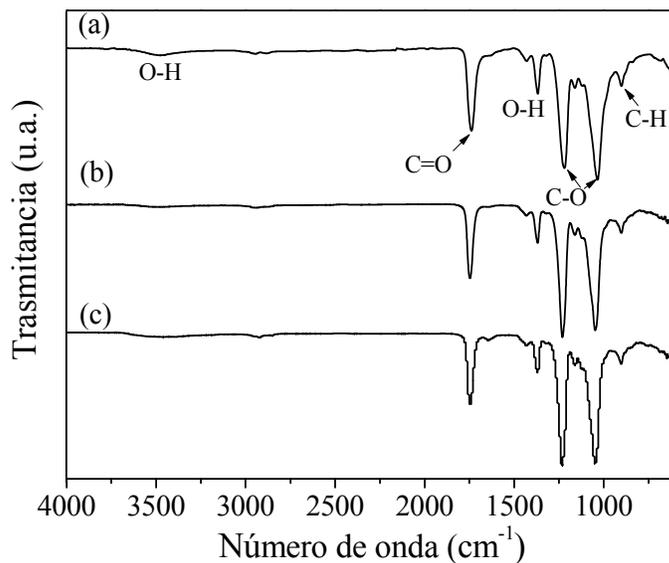


Fig. 1.3 Espectros de FTIR-ATR de (a) CA 100%, (b) y (c) superficie superior e inferior de M1, respectivamente.

En el primer caso, para el CA 100%, (Figura 1.3 (a)), se detecta una banda a 3450 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento O-H libre, un pico a 1752 cm^{-1} , que se atribuyó al modo de estiramiento del enlace del grupo C=O, las señales a 1368 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} y 1033 cm^{-1} corresponden a la vibraciones de deformación de O-H y estiramiento de C-O, respectivamente, y el pico a 900 cm^{-1} representa la vibración deformación del enlace C-H fuera del plano ^{86, 111}. Con respecto al espectro de la superficie superior e inferior de M1 (Figura 1.3(b) y (c)), presenta los picos característicos del CA con pequeños desplazamientos hacia números de onda mayor de acuerdo al espectro del CA 100%, por ejemplo los picos a 3450 cm^{-1} , 1752 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} y 1033 cm^{-1} se desplazaron a 3491 cm^{-1} , 1749 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} y 1042 cm^{-1} , respectivamente. Sugiriendo posibles interacciones entre las cadenas de CA.

Comparando las superficies superior e inferior de las membranas, Figura 1.3 (b) y (c) son muy similares. Este resultado está de acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM para M1 descritas en la sección 3.1.1, la M1 no presenta cambios significativos en la morfología entre las superficies superior e inferior de la membrana.

Por otra parte, en la Figura 1.4 se muestran los espectros de los componentes CA, PAA, TPP, y la superficie superior e inferior de M2.

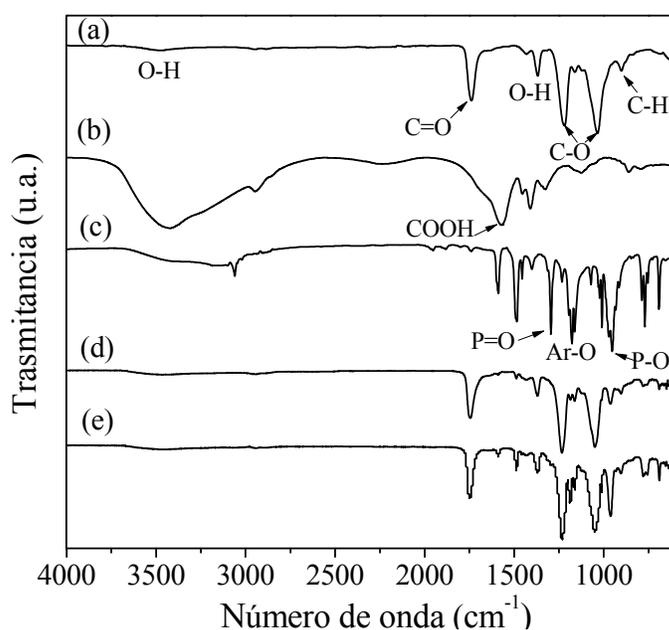


Fig. 1.4 Espectros de FTIR-ATR de (a) CA 100%, (b) PAA, (c) TPP, (d) y (e) superficie superior e inferior de M2, respectivamente.

Para el espectro de la sustancia PAA, Figura 1.4 (b), las bandas características se observan a 3421 cm⁻¹, 2947 cm⁻¹, 1571 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1324 cm⁻¹, 1125 cm⁻¹, 861 cm⁻¹ y 793 cm⁻¹. Las dos bandas centradas en 3421, 2947 y 1454 se atribuyen a la presencia de grupos O-H, al estiramiento y deformación de C-H, respectivamente. Las dos bandas a 1571 cm⁻¹ y 1410 cm⁻¹ son asignadas al estiramiento del enlace C-O asimétrico y simétrico

del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$)^{87, 88}. Mientras que el espectro de la sustancia TPP, Figura 1.4 (c), presenta los picos característicos a 1588 cm^{-1} y 1485 cm^{-1} asignados a la deformación del anillo, la absorción a 1294 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} y 953 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento del $\text{P}=\text{O}$, a los grupos Ar-O y P-O , respectivamente^{89, 90}.

Los espectros obtenidos para la superficie superior e inferior de M2, Figura 1.4 (d) y (e), muestran las bandas características de la sustancia CA a 1744 cm^{-1} , 1233 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} y 901 cm^{-1} , además de nuevas absorbancias a 1589 , 1488 , 1185 , 963 , 780 y 689 cm^{-1} , sugiriendo la presencia del componente TPP en las membranas, de acuerdo al espectro de la sustancia TPP (Figura 1.4 (c)). Comparando los espectros de la superficie superior e inferior de M2, Figura (d) y (e), respectivamente, se puede observar mayor intensidad en los picos atribuidos a la sustancia TPP en la superficie inferior que en la superficie superior de la membrana. Sugiriendo mayor concentración de TPP en la superficie inferior. Mientras que las intensidades de las bandas atribuidas a los grupos funcionales del componente CA no presentan cambios significativos. Este resultado sugiere una distribución no homogénea de los grupos funcionales del TPP.

En la Figura 1.5 se muestran los espectros de la superficie superior e inferior de M2, M3 y M4.

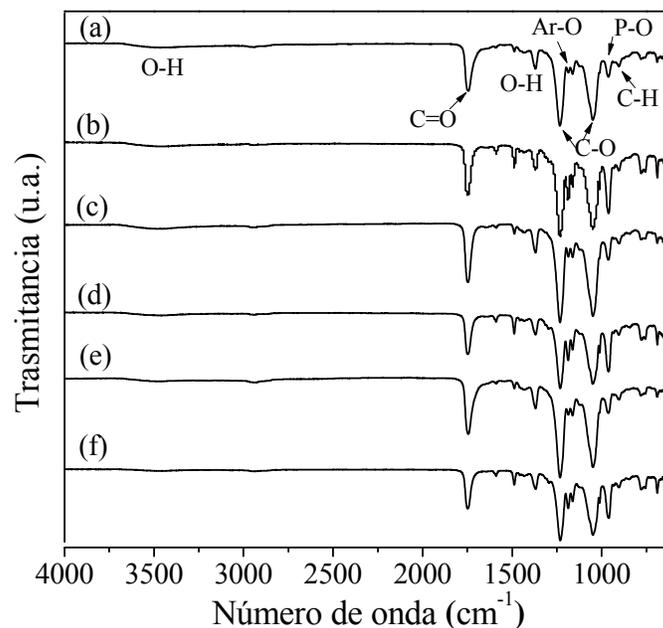


Fig. 1.5 Espectros de FTIR-ATR de la superficie superior e inferior de (a) y (b) M2, (c) y (d) M3, (e) y (f) M4, respectivamente.

En la Figura 1.5 se observan las bandas características principalmente de las sustancias CA y TPP en todas las membranas. Comparando los espectros de la superficie superior e inferior de las membranas, se puede destacar que las bandas asignadas a los grupos funcionales, C=O, y C-O, del componente CA presentan mayor intensidad en la superficie superior que en la superficie inferior para M3 y M4. Contrario a las bandas atribuidas al componente TPP, su presencia es mayor intensidad en la superficie inferior que en la superficie superior para M2, M3 y M4. Estos resultados están de acuerdo con las micrografías obtenidas de las membranas por SEM, descrito en la sección 3.1.1.

Se analizó la banda del grupo carbonilo asignado en el rango de 1800 cm^{-1} a 1660 cm^{-1} , con el objetivo de verificar la presencia de PAA en las membranas. En la superficie superior de M2 y M3 presentan la banda del grupo C=O alrededor de 1744 cm^{-1} y 1747

cm⁻¹, respectivamente, donde la M3 mostró mayor área del grupo carbonilo que la M2, mientras que la banda en M4 es más amplia y la máxima absorción ocurre a 1744 cm⁻¹. Lo anterior sugiere la presencia de PAA en las membranas y con mayor concentración de PAA en M4. Con respecto a la superficie inferior de M3 y M4 son muy similares. Estos resultados están de acuerdo con las imágenes obtenidas por SEM, en la parte inferior el tamaño de poro alcanzado es más grande en M4 que en M3.

Para determinar posibles interacciones intermoleculares entre los componentes se compararon las posiciones de las bandas de los grupos funcionales C=O y O-H, las cuales se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Asignación de los grupos funcionales de la parte superior de M1, M2, M3 y M4.

Grupo funcional	M1	M2	M3	M4
C=O	1749 cm ⁻¹	1744 cm ⁻¹	1747 cm ⁻¹	1744 cm ⁻¹
O-H	3491 cm ⁻¹	3465 cm ⁻¹	3478 cm ⁻¹	3492 cm ⁻¹

La banda asignada al grupo funcional C=O muestra pequeños cambios de desplazamientos alrededor de 2.4 cm⁻¹, sin embargo la posición de la banda del grupo funcional O-H varía alrededor de 3465 cm⁻¹ a 3492 cm⁻¹. Lo anterior sugiere posiblemente la interacción física entre los componentes CA, TPP y PAA.

3.1.3 Espectroscopía raman

En la Figura 1.6, se observan los espectros obtenidos para la superficie superior de M1, M2, M3 y M4.

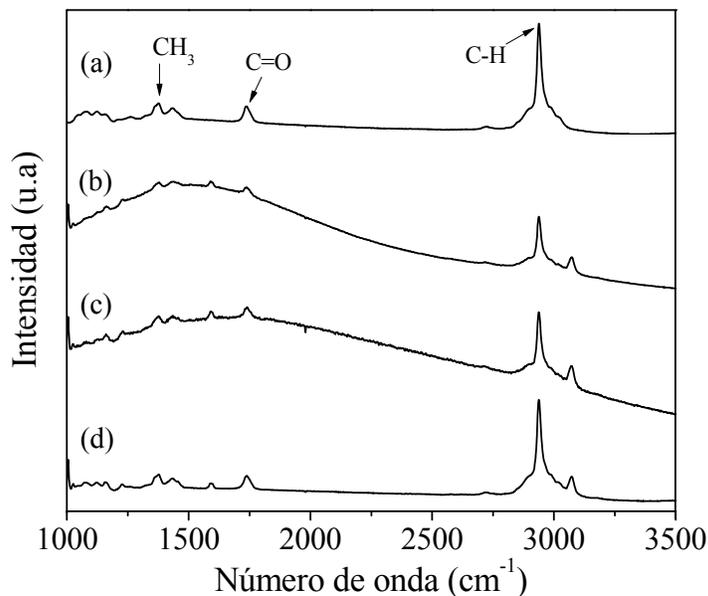


Fig. 1.6. Espectros raman de la superficie superior de (a) M1, (b) M2, (c) M3y (d) M4.

El espectro obtenido para M1 muestra las bandas a 1739 y 1373 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de C=O y vibraciones de deformación anti-simétrica de los grupos metilenos, respectivamente ⁸⁶. Estos picos también se muestran en M2, M3 y M4 como era de esperarse, pero además se muestran bandas a 1589 y 3077 cm^{-1} , los cuales se pueden atribuir a la presencia de TPP y PAA. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por FTIR-ATR.

También, podemos observar que los espectros obtenidos para las membranas de CA, TPP modificadas con PAA no presentan ningún cambio en la posición de las bandas.

3.1.4 Análisis térmico

Para determinar la estabilidad térmica de las membranas se realizaron pruebas por la técnica TGA. La Figura 1.7 muestra el comportamiento de la pérdida de masa para las sustancias individuales (CA, TPP, PAA) y para M1, M2, M3 y M4 como una función de la temperatura bajo atmósfera de nitrógeno.

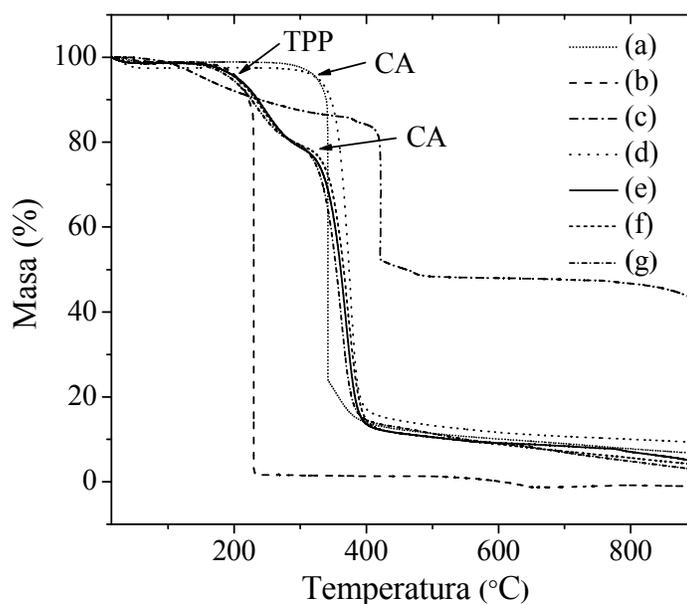


Fig. 1.7 Termogramas de TGA para (a) CA 100%, (b) TPP, (c) PAA, (d) M1, (e) M2, (f) M3 y (g) M4.

Para todas las muestras, la primera etapa de degradación es debido a la remoción de humedad o evaporación de residuos de solventes en la muestra. La segunda etapa de degradación es principalmente debido a la degradación de componentes, por ejemplo, en el caso de CA puro la temperatura de descomposición inicia a 314 °C y para el TPP puro inicia a 179 °C (Figura 1.7 (a) y (b)). Ambos valores son similares a los reportados en la

literatura para CA ^{90, 91} y TPP ^{92, 93}. La degradación térmica de la cadena principal de PAA inició en 363°C ^{94, 95}, Figura 1.7 (c).

La Figura 1.7 (d) muestra el termograma TGA de M1, donde la etapa inicial de degradación comienza a 322 °C, siendo mayor la temperatura de descomposición que del CA 100%. Esto es debido probablemente a las interacciones entre las cadenas del CA generadas por el solvente, ácido acético. Este resultado está de acuerdo a los resultados obtenidos con los espectros FTIR-ATR descritos en la sección 3.1.3, el espectro de M1 presenta desplazamientos en las bandas características del CA.

Mientras que para M2, Figura 1.7 (e), la temperatura de descomposición ocurre a 173 °C, la cual se atribuye principalmente a la presencia de TPP en la membrana seguido por una segunda etapa de degradación a 275 °C, la cual representa la descomposición de CA. Las membranas M3 y M4 muestran un comportamiento similar al de M2, Figura 1.7 (f) y (g).

En la Figura 1.8 se muestran las curvas de derivada de masa con respecto al tiempo (DTG) para M1, M2, M3 y M4. En la Tabla 1.2 se muestra la temperatura de descomposición máxima y la pérdida de masa del CA.

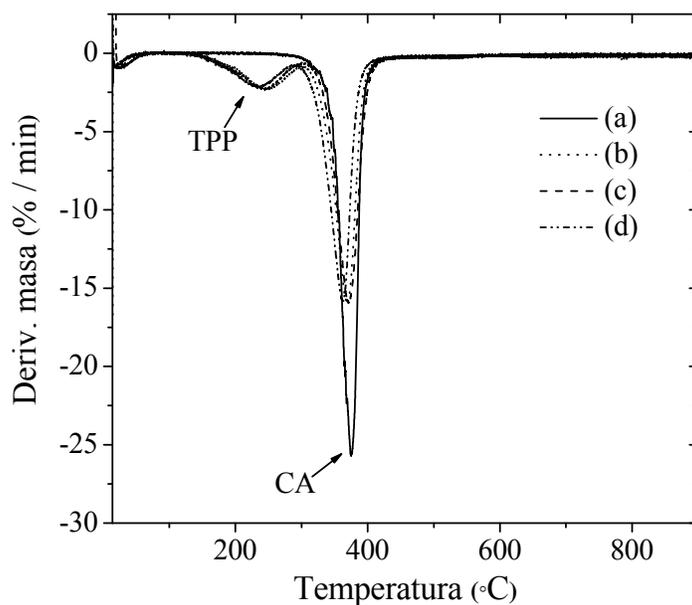


Fig. 1.8 Curvas de DTG para (a) M1, (b) M2, (c) M3 y (d) M4.

Tabla 1.2 Temperatura de descomposición máxima del CA de las membranas.

Muestra	Temperatura de descomposición máxima (°C)	Pérdida de masa (%)
M1	378	80
M2	369	59
M3	371	60
M4	361	58

La temperatura de descomposición máxima del CA disminuye al añadir los componentes TPP y PAA. La membrana, M4, presenta la temperatura de descomposición máxima del CA más baja, sugiriendo una disminución en las interacciones entre las cadenas de CA, las cuales son generadas por la presencia de PAA. Así mismo, el componente TPP interactúa

con las cadenas del polímero CA, causando una reducción en las interacciones a lo largo de las cadenas del polímero, en correspondencia con el comportamiento típico de un plastificante. Estos resultados son congruentes con las micrografías de SEM y los espectros FTIR-ATR, descritos en la sección 3.1.1 y 3.1.2, respectivamente.

3.2 Membranas compuestas de acetato de celulosa con trifenil fosfato y poliácido acrílico recubiertas con polianilina o polipirrol

Se prepararon membranas compuestas de CA, TPP y con 5 mL de PAA (M) mediante la técnica de inversión de fases haciendo uso del aplicador Elcometer 3600, obteniéndose membranas homogéneas en cuanto a su espesor y posteriormente se recubrieron con PANi (M-PANi) o PPy (M-PPy).

Las membranas obtenidas, M, M-PANi y M-PPy, presentaron un espesor de 349.48 ± 13.94 μm , 338.56 ± 47.37 μm y 529.33 ± 62.74 μm , respectivamente.

3.2.1 Espectroscopía de fotolelectrones emitidos por rayos-X

La composición química superficial y nivel de dopaje de M-PANi y M-PPy se determinó por análisis XPS. Las concentraciones relativas de los elementos principales: C, N, O y Cl se calcularon del área de los picos, usando un factor de corrección de sensibilidad (SF) de 0.25, 0.42, 0.66 y 0.73 para C1s, N1s, O1s y Cl 2p, respectivamente. En la Tabla 2.1 se presenta la composición superficial de las membranas.

Tabla 2.1 Composición superficial (% at.) de las membranas compuestas por XPS.

Superficie	C	N	O	Cl	S	Fe	Relación N/C	Relación S/Cl
M	54.02	-	45.2	-	-	-	-	-
M-PAni	67.14	3.96	24.07	0.72	2.75	-	0.059	3.94
M-PPy	69.33	9.28	11.01	5.88	-	0.95	0.133	-

El análisis XPS indica la existencia de azufre en M-PAni; por lo que, se puede deducir que más contra-iones, como los aniones sulfato e hidrógenosulfato (HSO_4^-), participan en la estabilización de la carga a lo largo de las cadenas de PAni con los iones Cl^- . Estos resultados concuerdan con lo reportado previamente ⁹⁶. La presencia de Fe en la muestra M-PPy es mostrado por el análisis XPS. Este resultado puede ser debido a que el PPy fue preparado utilizando FeCl_3 como oxidante, y el contenido de Fe permanece ⁹⁷.

La relación en peso de N/C en M-PAni y M-PPy es 0.059 y 0.133, respectivamente. Estos resultados pueden ser utilizados para calcular la fracción en peso superficial aproximada de la PAni (X) o PPy (Y) en el material compuesto utilizando las ecuaciones (3) y (4) ⁹⁸:

$$\frac{N}{C} = \frac{X(28/182)}{X(144/182) + (1-X)(192/406)} \quad (3)$$

$$\frac{N}{C} = \frac{Y(28/130)}{Y(96/130) + (1-Y)(192/406)} \quad (4)$$

La fórmula de PAni en la membrana puede ser representada por $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})]_n$ y de CA por $[(\text{C}_8\text{O}_6\text{H}_{11})(\text{C}_8\text{O}_6\text{H}_{11})]_n$. X es igual a 0.21, y es la fracción en peso superficial

excluyendo la incorporación del TPP. La fórmula de PPy en la membrana puede ser representada por $[(C_4H_2NH)(C_4H_2NH)]_n$ y de CA $[(C_8O_6H_{11})(C_8O_6H_{11})]_n$. Y es igual a 0.35, y es la fracción en peso superficial excluyendo la incorporación del TPP. Estos resultados son consistentes con los reportados para el máximo porcentaje de polimerización de anilina y pirrol, 80% y 100% respectivamente, obtenidos bajo condiciones similares de preparación de PANi o PPy^{99, 100}.

Por otra parte, se realizó la deconvolución del pico del N1s de M-PAni y la M-PPy por asignación de energías de enlace. Los espectros de alta resolución de la señal del N1s se muestran en la Figura 2.1 y los resultados de las contribuciones encontradas se resumen en la Tabla 2.2

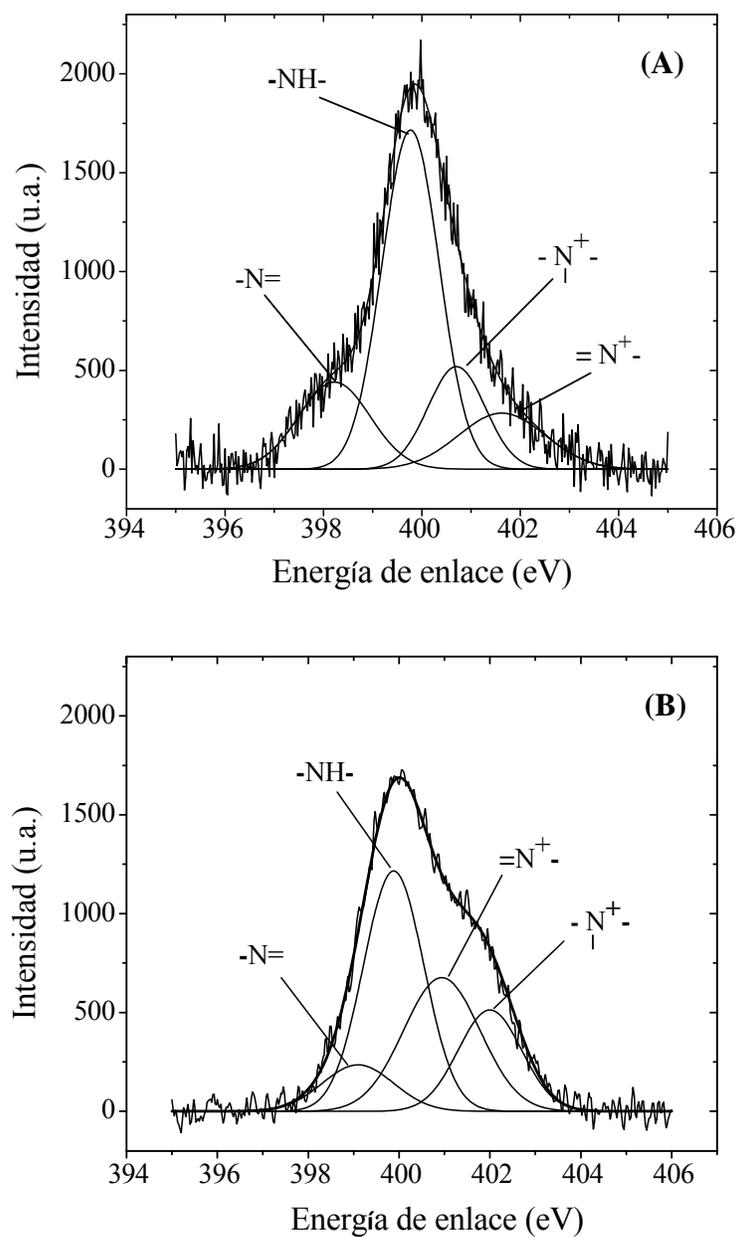


Fig. 2.1 Espectros de XPS para el N 1s de (A) M-PAni y (B) M-PPy.

Tabla 2.2. Posiciones de los picos (eV) y distribución (%) de especies para el espectro N1s.

	-N=	-NH-	N ⁺	
			-N ⁺ -	=N ⁺ -
M-PAni	399.09 eV	399.88 eV	401.99 eV	400.94 eV
	9.59 %	42.21 %	18.59 %	29.61 %
			-N ⁺ -	=N ⁺ -
M-PPy	398.22 eV	399.77 eV	400.7 eV	401.62 eV
	17.14 %	53.31 %	16.15 %	13.40 %

Los picos N1s de ambas membranas M-PAni y M-PPy fueron ajustados en cuatro componentes, dos de los cuatro picos de cada membrana son asignados a dos tipos de nitrógenos cargados positivamente, -N⁺- y =N⁺-¹⁰¹⁻¹⁰⁴. La formación de N⁺ es debido a las especies polarónicas. El nivel de dopaje se define como [N⁺]/[N], y se encontró que es 0.48 y 0.29 para la M-PAni y la M-PPy, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con el máximo nivel típico de dopaje para la PAni y PPy reportado en la literatura²².

3.2.2 Análisis térmico

La estabilidad térmica de las membranas se determinó por TGA. La Figura 2.2 muestra el comportamiento de la pérdida de masa para la sustancia PAni y PPy, así como para M, M-PAni y M-PPy en función de la temperatura bajo atmósfera de nitrógeno y aire, respectivamente.

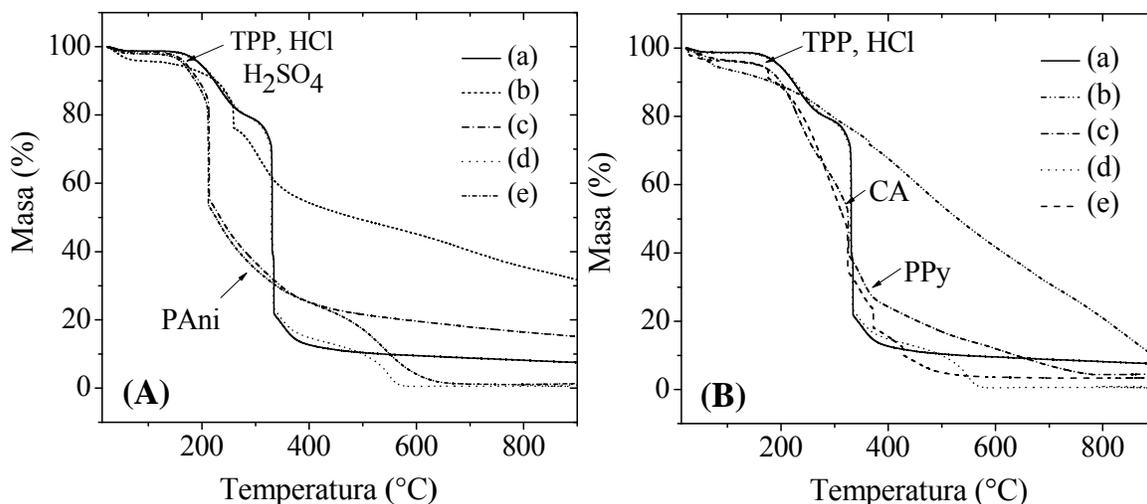


Fig. 2.2 Termogramas de TGA para A: (a) M, (b) PANi, y (c) M-PANi, y B: (a) M, (b) PPy, (c) M-PPy bajo atmósfera de nitrógeno, A: (d) M, (e) M-PANi y B: (d) M y (e) M-PPy bajo atmósfera de aire.

El termograma de M realizado bajo atmósfera de nitrógeno, Figura 2.2 A(a), mostró un comportamiento muy similar al obtenido para las membranas compuestas obtenidas en la sección 3.1.

En la Figura 2.2 A(b) y B(b) puede ser observado el comportamiento de degradación térmica para la PANi y el PPy, cuya degradación inicia a 127 °C y 146 °C, respectivamente. Esta primera pérdida de masa se atribuye a la eliminación del ácido dopante, es decir, tiene lugar la desprotonación¹¹⁰. Posteriormente, en el rango de 260 °C a 406 °C se lleva a cabo la degradación de las cadenas de la PANi, Figura 2.2 A(b). En el caso para el PPy, la degradación térmica ocurre a 343 °C y termina a 543 °C, Figura 2.2 B(b).

Cuando la membrana es recubierta con el PEC, la temperatura de degradación inicia a 129 °C para M-PAni (Figura 2.2 A(c)). Este resultado es congruente con la degradación de la PAni pura en la Figura 2.2 A(b). Para M-PPy, la degradación inicial es a 147 °C (Figura 2.2 B(c)), en correspondencia con la tendencia de degradación mostrada por el PPy puro en la Figura 2.2 B(b). Por lo tanto, se puede concluir que la estabilidad térmica de M es afectada negativamente por la incorporación del PEC ¹⁰⁵; sin embargo, le provee propiedades de intercambio iónico ^{25, 106}.

En el rango de temperatura ambiente hasta 130 °C, el comportamiento térmico de M-PPy, presenta una pérdida de masa de 4.0 %, y para M-PAni es 1.8 % bajo atmósfera de nitrógeno. Esta pérdida de masa se atribuye principalmente debido a la salida de humedad. Por lo tanto, se concluye que la M-PPy es ligeramente más higroscópica que la M-PAni. Esto probablemente debido a que el PPy retiene más humedad que la PAni.

En la Tabla 2.3 se muestran las principales etapas de pérdidas de masa y la asignación de cada pérdida obtenida bajo atmósfera de aire.

Tabla 2.3 Etapas de pérdidas de masa de M-PAni y M-PPy bajo atmósfera de aire.

Membranas	Temperatura inicial de pérdida de masa (°C)	Asignación de componentes
M-PAni	< 100	H ₂ O
	131	TPP, HCl, H ₂ SO ₄
	187	CA
	> 300	PAni
M-PPy	< 95	H ₂ O
	145	TPP, HCl
	295	CA
	> 375	PPy

Estos estudios nos corroboran la presencia de cada componente en el material. El comportamiento térmico observado para las membranas bajo atmósfera de aire es similar al presentado bajo atmósfera de nitrógeno excepto en la última etapa de degradación. El termograma de M-PAni, Figura 2.2 A(e) muestra una etapa de degradación no observada bajo atmósfera de nitrógeno, entre 433°C y 680 °C. Mientras, la M-PPy mostró varias etapas de degradación entre 320 y 500 °C, Figura 2.2 B(e), debido al proceso de oxidación ocurrido en la PAni y PPy. Sin embargo, estas etapas de degradación no afectarían el posible uso para su aplicación deseada ¹⁰⁷.

3.2.3 Estudios de degradación por exposición al intemperismo

Las pruebas de degradación por exposición a la intemperie de M-PAni y la M-PPy se realizaron de acuerdo a su aplicación potencial en el sector minero, y fueron caracterizadas por FTIR y TGA antes y después de ser expuestas a las condiciones de degradación natural para estudiar los efectos que tienen las condiciones ambientales sobre ellas.

3.2.3.1. Análisis FTIR

Los espectros de FTIR de las membranas preparadas, M-PAni y M-PPy, antes y después de ser expuestas a la degradación natural, son mostrados en la Figura 2.3.

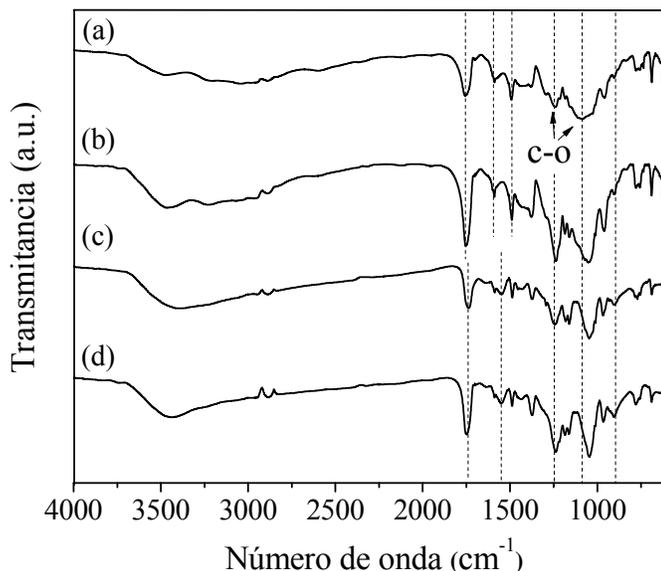


Fig. 2.3 Espectros FTIR de (a) y (b) M-PAni y (c) y (d) M-PPy antes y después de ser expuestas a la intemperie, respectivamente.

El espectro de M-PAni presenta las bandas y picos característicos del CA, a 1757 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} , dos picos, a 1239 y 1083 cm^{-1} , 894 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$, estiramiento del enlace $\text{C}-\text{CH}_3$, al alargamiento del enlace $\text{C}-\text{O}$, y la flexión de movimiento del $\text{C}-\text{H}$, respectivamente. Mientras que los picos característicos de la PAni pueden observarse a 1588 cm^{-1} y 1492 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ y $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (B = bencenoide, Q = quinoide), respectivamente ¹⁰⁸⁻¹¹⁰. Comparando ambos espectros, Figura 2.3 (a) y (b), se puede observar que hay cambio en la posición de la banda atribuida al enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ de 1083 cm^{-1} a 1045 cm^{-1} , sugiriendo cambios estructurales en M-PAni, debido a las condiciones expuestas descritas en la Tabla 2.

En el caso de M-PPy, la Figura 2.3 (c) y (d) presenta los picos característicos del CA a 1733 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} , dos picos, a 1239 y 1045 cm^{-1} , 902 cm^{-1} correspondientes al

estiramiento del enlace C=O, estiramiento del enlace C-CH₃, al alargamiento del enlace C-O-C, y la flexión de movimiento del C-H, respectivamente. Este resultado es similar a lo reportado en la literatura ^{86, 111}. El pico característico del PPy es observado a 1549 cm⁻¹ el cual se atribuye a las vibraciones de estiramiento C=C y al anillo de pirrol ¹¹². Comparando ambos espectros (Figura 2.3 (c) y (d)), se puede observar que no hay cambios significativos después de que las membranas son expuestas a la degradación natural. Por lo tanto, la membrana, M-PPy, presenta buena estabilidad ambiental cuando se expuso a las condiciones de la intemperie listadas en la Tabla 2.

3.2.3.2. Análisis térmico

La Figura 2.4 muestra el termograma TGA para M-PAni y la M-PPy bajo atmósfera de aire antes y después de exponerlas a la intemperie.

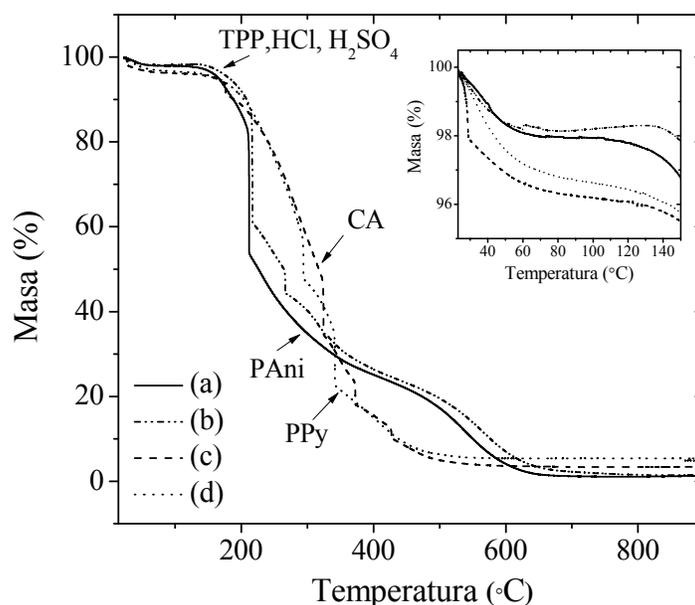


Fig. 2.4 Curvas de TGA de (a) y (b) M-PAni y (c) y (d) M-PPy antes y después de ser expuestas a la degradación a la intemperie, respectivamente.

El comportamiento de degradación térmica de M-PAni y M-PPy antes de ser expuestas a la intemperie se describieron en la sección 3.2.2. La degradación de ambas membranas ocurre en cuatro etapas principalmente. La temperatura de degradación de M-PAni y M-PPy después de las pruebas de degradación a la intemperie inicia a 143 °C, para ambas membranas. Comparando el comportamiento térmico de M-PAni antes y después de ser expuestas a la degradación natural, Figura 2.4 (a) y (b), respectivamente, en el rango de temperatura ambiente a 150 °C muestra que la M-PAni expuesta presenta una resistencia a la degradación térmica ligeramente más alta que la M-PAni no expuesta a la intemperie, exhibiendo un cambio en la segunda pérdida de masa de 131 °C a 143 °C. Este resultado indica que la M-PAni posiblemente sufre cambios estructurales durante la prueba de exposición a la intemperie, consistente con los cambios en las señales en el espectro de FTIR.

En el caso de M-PPy, comparando la Figura 2.4 (c) y (d), la membrana después de ser expuesta a las condiciones de envejecimiento natural no presenta cambios significativos en su comportamiento térmico. Este resultado está de acuerdo con lo observado con los espectros de FTIR descrito en la sección 3.2.3.1, y se puede concluir que la M-PPy es más resistente a la degradación, al menos en el período de las pruebas de degradación a la intemperie y bajo las condiciones climatológicas listadas en la Tabla 2.

La temperatura inicial de degradación térmica antes y después de ser expuestas a las condiciones de intemperie de M-PAni son alrededor de 131°C y 142 °C, y para M-PPy son alrededor de 145 °C y 143 °C. Estos resultados muestran que la membrana M-PPy presenta mejor estabilidad en estas condiciones ambientales.

3.2.4 Evaluación de aplicación potencial de membranas en procesos de intercambio iónico

3.2.4.1 Diagrama de distribución de especies químicas de cobre-yoduro

En soluciones de yodo-yoduro el Cu puede existir en formas diferentes dependiendo del pH de la solución y concentración total de yodo.

La proporción de las diferentes especies presentes en solución de pH, temperatura, resistencia iónica, concentración de Cu y I⁻ conocidas puede ser calculada mediante las constantes de estabilidad para las diferentes especies formadas.

Para el sistema Cu-I, los datos termodinámicos se muestran en la Tabla 2.4 ¹¹³, fueron obtenidos a una temperatura de 25°C y resistencia iónica de 0, y en la Figura 2.5 se muestra la especiación de iones Cu en función de la concentración total de yodo.

Tabla 2.4 Datos termodinámicos para el sistema Cu-I.

Reacciones de equilibrio	Log K
$\text{Cu}^+ + 2 \text{I}^- = [\text{Cu}(\text{I})_2]^-$	8.9
$\text{Cu}^+ + 3 \text{I}^- = [\text{Cu}(\text{I})_3]^{2-}$	9.4
$\text{Cu}^+ + 4 \text{I}^- = [\text{Cu}(\text{I})_4]^{3-}$	9.7

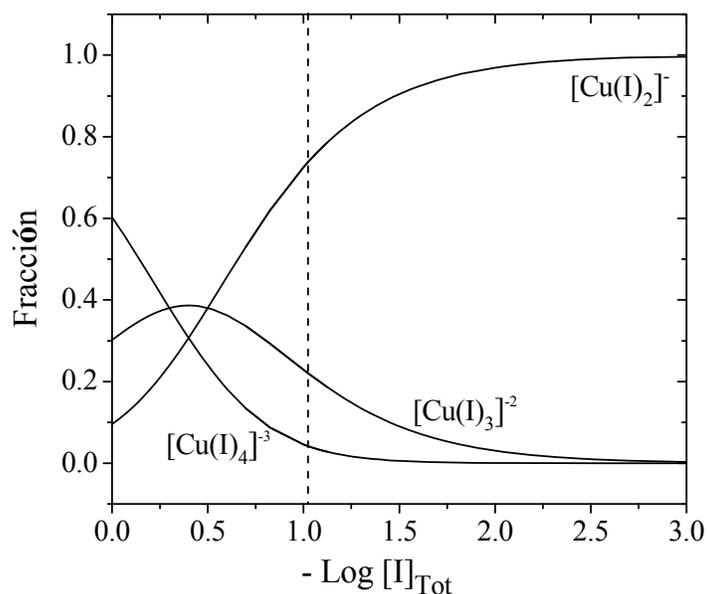


Fig. 2.5 Especiación de iones Cu como función de la concentración total de yodo.

La Figura 2.5 se obtuvo utilizando la concentración total de yodo y Cu de 94.4 mM y 10 mg L⁻¹, respectivamente. Los cálculos se muestran en ANEXO 1. La solución estudiada presentó un pH de 6 a temperatura ambiente. En la Figura 2.5 se puede observar una línea discontinua la cual se determinó resolviendo la ecuación (G) descrita en el ANEXO 1, y se puede observar que la especie predominante en la solución es [Cu(I)₂]⁻ (74%), seguida de [Cu(I)₃]⁻² (22 %) y finalmente, el [Cu(I)₄]⁻³ (4%). Por lo tanto, para [Cu(I)₂]⁻ se requiere solo un sitio de intercambio iónico sobre las membranas con PEC's para la adsorción, mientras que para el complejo metálico, [Cu(I)₃]⁻², se necesitan dos sitios de intercambio iónico para adsorberse. La adsorción es más difícil para [Cu(I)₄]⁻³ debido a que se requieren tres sitios de intercambio iónico para adsorberse sobre la membrana. Por lo tanto, en el siguiente estudio, solo el complejo metálico ([Cu(I)₂]⁻) es considerado.

3.2.4.2 Estudios de adsorción y desorción de complejos metálicos

3.2.4.2.1 Cinética de adsorción de complejos metálicos de cobre

Las membranas compuestas, M-PAni y M-PPy, se utilizaron para los estudios de cinética de adsorción de Cu. Los resultados se muestran en la Figura 2.6, donde el porcentaje de adsorción de Cu se calcula de acuerdo a la ecuación (5):

$$\text{Adsorción de Cu (\%)} = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0} \quad (5)$$

donde C_0 es la concentración inicial de Cu total (mg L^{-1}), y C es la concentración de Cu total (mg L^{-1}) en la solución en el tiempo t . La Figura 2.6 muestra que el porcentaje de adsorción de Cu aumenta con el aumento del tiempo de contacto para ambas membranas compuestas, recubiertas con PAni o PPy, y para una concentración de Cu de 10 mg L^{-1} .

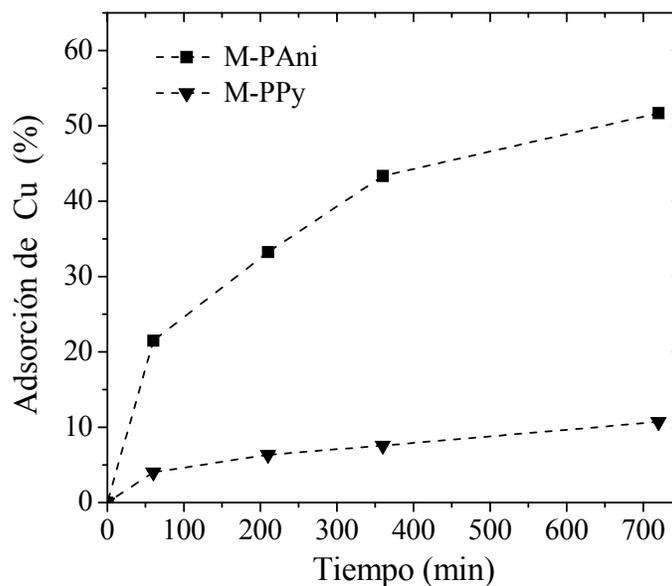


Fig. 2.6 Cinética de adsorción de Cu-I sobre M-PAni y M-PPy, razón sólido/líquido = 10, $[\text{Cu}]_{\text{inicial}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

En la Figura 2.6 se puede observar que M-PAni muestra una adsorción de Cu más alta (51.6 %) que la recubierta con PPy (10.7%). Diferente a la adsorción de Au, donde ambas membranas, M-PAni y M-PPy, presentan una adsorción similar, 54.5 % con PAni y 46.4 % con PPy ²⁵. Todos los resultados muestran que M-PPy es un buen material para la adsorción de Au pero no para Cu. Por lo tanto, M-PPy es un material selectivo.

La capacidad de adsorción de Cu de las membranas puede ser atribuida a la reacción de intercambio iónico entre los contra-iones utilizados para la estabilidad electrostática (Cl^- , HSO_4^-) en el PEC y el anión $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ de la solución.

3.2.4.2.2 Efecto de la relación sólido/líquido

Se utilizó la membrana compuesta, M-PAni, para estudiar el efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de Cu. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.7.

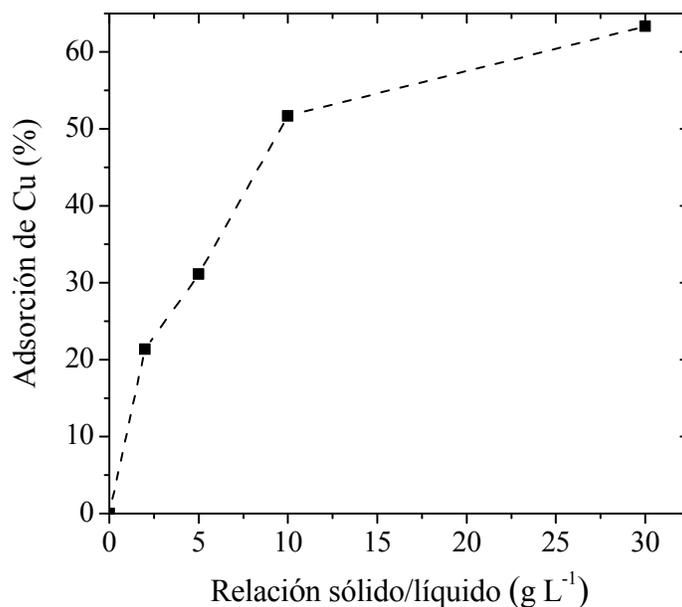


Fig. 2.7 Efecto de la razón g de membrana/L de solución sobre el porcentaje de adsorción de Cu-I en M-PAni, $[\text{Cu}]_{\text{inicial}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, tiempo 720 min.

Se puede observar que la adsorción del $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ se incrementa con el aumento de la cantidad de membrana, esto se debe al incremento del área de contacto, aumentando con ello la disponibilidad de sitios de adsorción.

3.2.4.2.3 Desorción de complejos metálicos de cobre

Se realizó el proceso de desorción de Cu con la membrana compuesta, M-PAni, previamente cargada con Cu. La prueba de adsorción de Cu sobre M-PAni, se realizó bajo las siguientes condiciones: relación sólido/líquido de 30 g L^{-1} , concentración inicial de Cu de 10 mg L^{-1} , y agitación magnética de 155 rpm. La membrana compuesta cargada con Cu se colocó en una solución 3 M de NH_4OH en un volumen de 50 mL, durante un tiempo de 780 min con agitación constante de 122 rpm. El porcentaje de desorción de Cu se determinó a partir de la ecuación (6):

$$\% \text{ Desorción de Cu} = \frac{C_{Des}}{C_{Ads}} \times 100 \quad (6)$$

donde C_{Des} es la concentración de Cu en la solución acuosa en mg L^{-1} y C_{Ads} es la concentración de Cu adsorbido en la membrana compuesta, obteniéndose solo el 5.1 ± 1.7 % de desorción de Cu. Esto podría sugerir la formación de un enlace fuerte entre los complejos metálicos de Cu y M-PAni, y la reacción irreversible ocurre durante el proceso de adsorción de Cu. Por lo tanto, la membrana, M-PAni, puede ser aplicada para la inmovilización de Cu en soluciones acuosas. Comparando el porcentaje de desorción de Cu con la desorción de Au previamente reportada ²⁵, se puede indicar que M-PAni, presenta mayor afinidad para el Cu que para el Au.

3.2.4.2.4 Isotermas de adsorción

Los datos experimentales de equilibrio se ajustaron a las Isotermas de Langmuir y Freundlich. Los modelos en su forma lineal son presentados en las ecuaciones (7) y (8) respectivamente:

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{1}{Q_m K_L} \right) \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (7)$$

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (8)$$

donde Q es la cantidad de Cu adsorbido por unidad de masa de membrana a la concentración de equilibrio (mg g^{-1}), C es la concentración de Cu (mg L^{-1}) en el equilibrio en la solución acuosa, Q_m es la capacidad máxima de adsorción, K_L es la constante de la Isoterma de Langmuir; K_F y n son constantes empíricas de Freundlich.

La Figura 2.8 muestra las Isotermas de equilibrio de Langmuir y Freundlich para la membrana modificada con PANi o PPy. El mejor ajuste lineal para los datos experimentales obtenidos para ambas membranas es para la Isoterma de Langmuir. Este modelo sugiere un proceso de adsorción en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

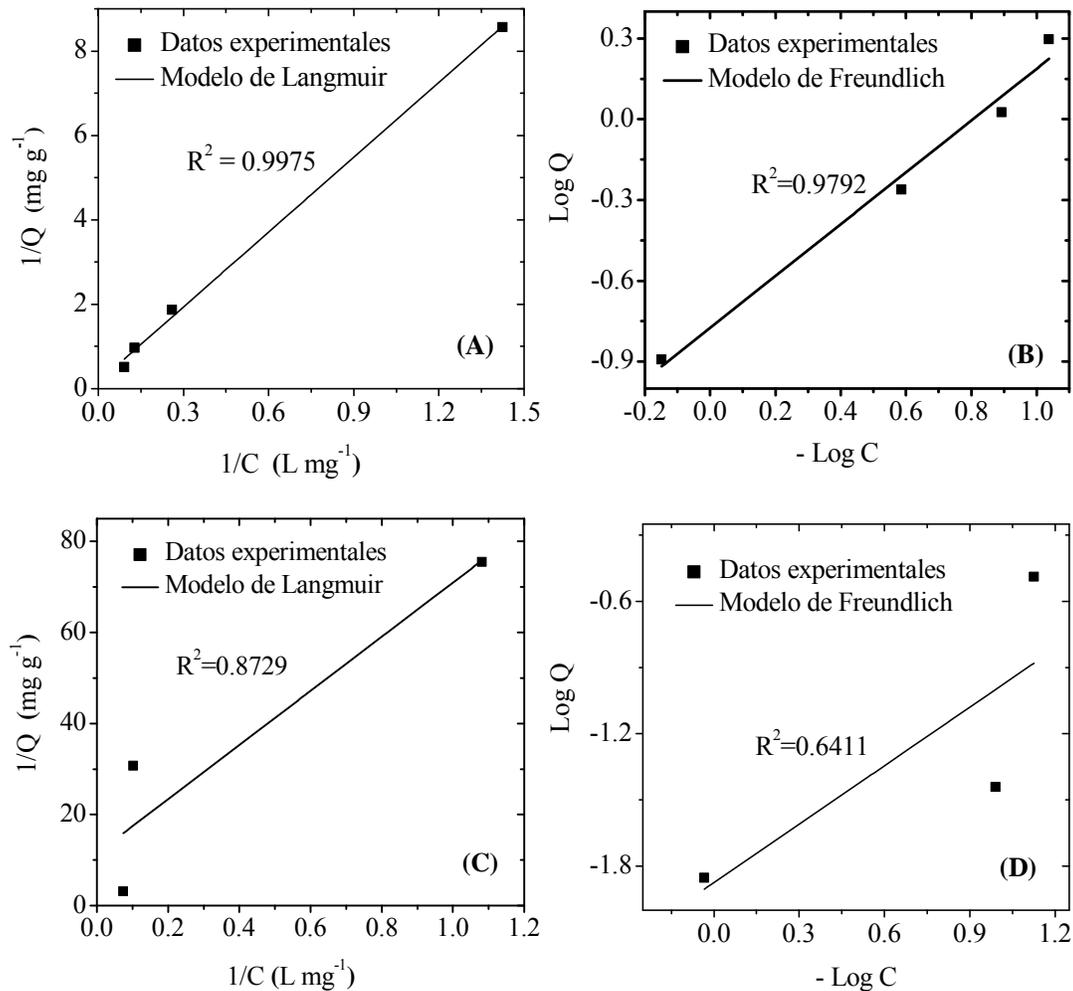


Fig. 2.8 Isotherma de adsorción de (A) y (C) Langmuir y (B) y (D) Freundlich para Cu-I sobre M-PAni y M-PPy, respectivamente.

3.2.4.3 Cinética de adsorción selectiva de complejos metálicos de oro y cobre

La selectividad de materiales adsorbentes es de gran importancia para la industria minera. En la Figuras 2.9 se muestra el comportamiento de selectividad de adsorción de complejos metálicos de Au y Cu sobre M-PAni y M-PPy.

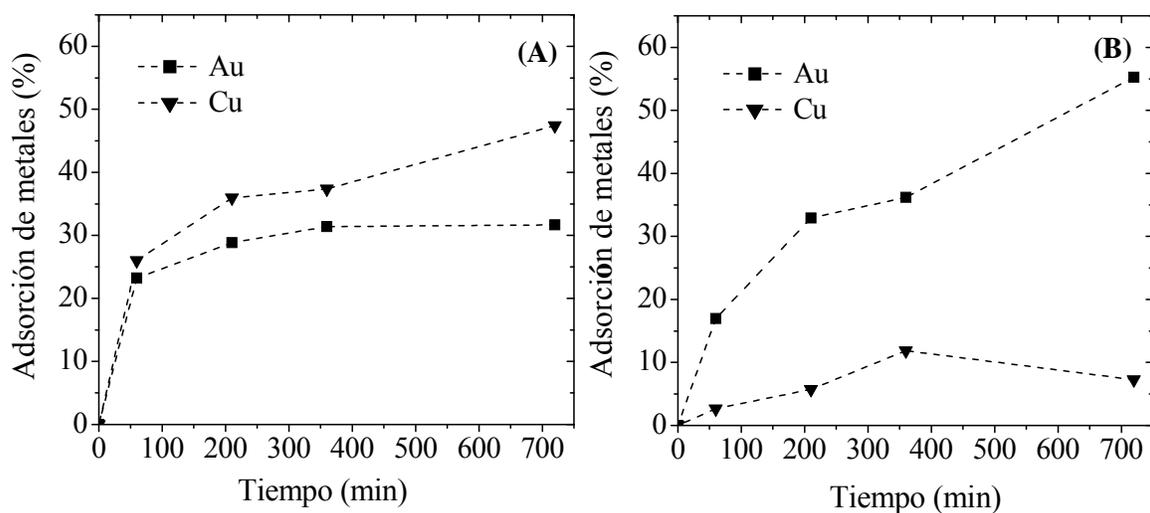


Fig. 2.9 Cinética de adsorción del complejo yoduro de Cu y Au sobre (A) M-PAni y (B) M-PPy, razón sólido/líquido = 10, $[Cu]_{inicial} = [Au]_{inicial} = 10 \text{ mg L}^{-1}$.

En la Figura 2.9 (A), para M-PAni, se puede observar que el porcentaje de adsorción de Cu es 47.4% y el porcentaje de adsorción de Au es 31.6%. Por lo tanto, se puede deducir que M-PAni tiene capacidad de adsorción para ambos metales.

La membrana M-PPy presenta un porcentaje de adsorción de Au (55.2%) más alto que para el Cu (7.2%) cuando el tiempo de contacto es de 720 min (Figura 2.9 (B)). Por lo tanto, se puede deducir que M-PPy es selectiva para Au, incluso cuando están mezclados con otros complejos metálicos. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos en las cinéticas de adsorción de Cu (Figura 2.6), donde la membrana M-PPy adsorbe muy poco Cu.

La adsorción de complejos metálicos usando PEC's se lleva a cabo mediante intercambio iónico²⁵. En PAni y PPy, las cargas positivas son estabilizadas por aniones tales como Cl^- , HSO_4^- , estos compuestos provienen de los agentes oxidantes utilizados en la

polimerización. Los PEC's en presencia de complejos metálicos conduce al intercambio iónico. La PANi y PPy exhiben diferencias en su habilidad para realizar este proceso de intercambio iónico, como muestran los resultados de cinética de adsorción. Estas diferencias en la selectividad de cada PEC puede ser explicada utilizando una optimización de la estructura química del complejo metálico ($[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$), oligómeros de PANi y PPy, utilizando el método teórico semi-empírico PM7¹¹⁴, implementado por el programa MOPAC2012^{115, 116}. Las estructuras se visualizaron con el software Avogadro¹¹⁷. Los modelos son mostrados en la Figura 2.10.

El complejo metálico ($[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$) presenta una estructura cuasi lineal (172°) (Figura 2.10 (a)). Se puede observar que la geometría de $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ cambia dependiendo del PEC utilizado (Figura 2.10 (b), (c), (d) y (e)). En el primer caso, para la PANi, en la Figura 2.10 (b) se puede observar que la estructura de $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ presenta un ángulo de 117.3° , y la PANi muestra una estructura girada, debido a la orientación del anillo de cada unidad repetitiva (Figura 2.10 (c)), favoreciendo la interacción con el $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$. Para el segundo caso, el PPy, el $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ muestra un ángulo de 136.0° (Figura 2.10 (d)) y el PPy muestra una estructura rígida lineal (Figura 2.10 (e)). Por lo tanto, la interacción del PPy con $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ parece ser menos favorable.

Por otra parte, tomando en cuenta el máximo nivel de dopaje para la PANi y PPy²⁵, la distancia disponible para interactuar con el $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ en la PANi es 10.13 \AA y en el PPy es 10.68 \AA . Por lo tanto, se puede deducir que la adsorción de $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ es más favorable con la PANi encontrada en M-PANi que con el PPy de M-PPy, esto puede ser explicado porque en la PANi, las distancias entre los sitios activos de la cadena del polímero y la apertura del

ángulo del $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ son similares; además, la PANi tiene un número de sitios más alto que el PPy.

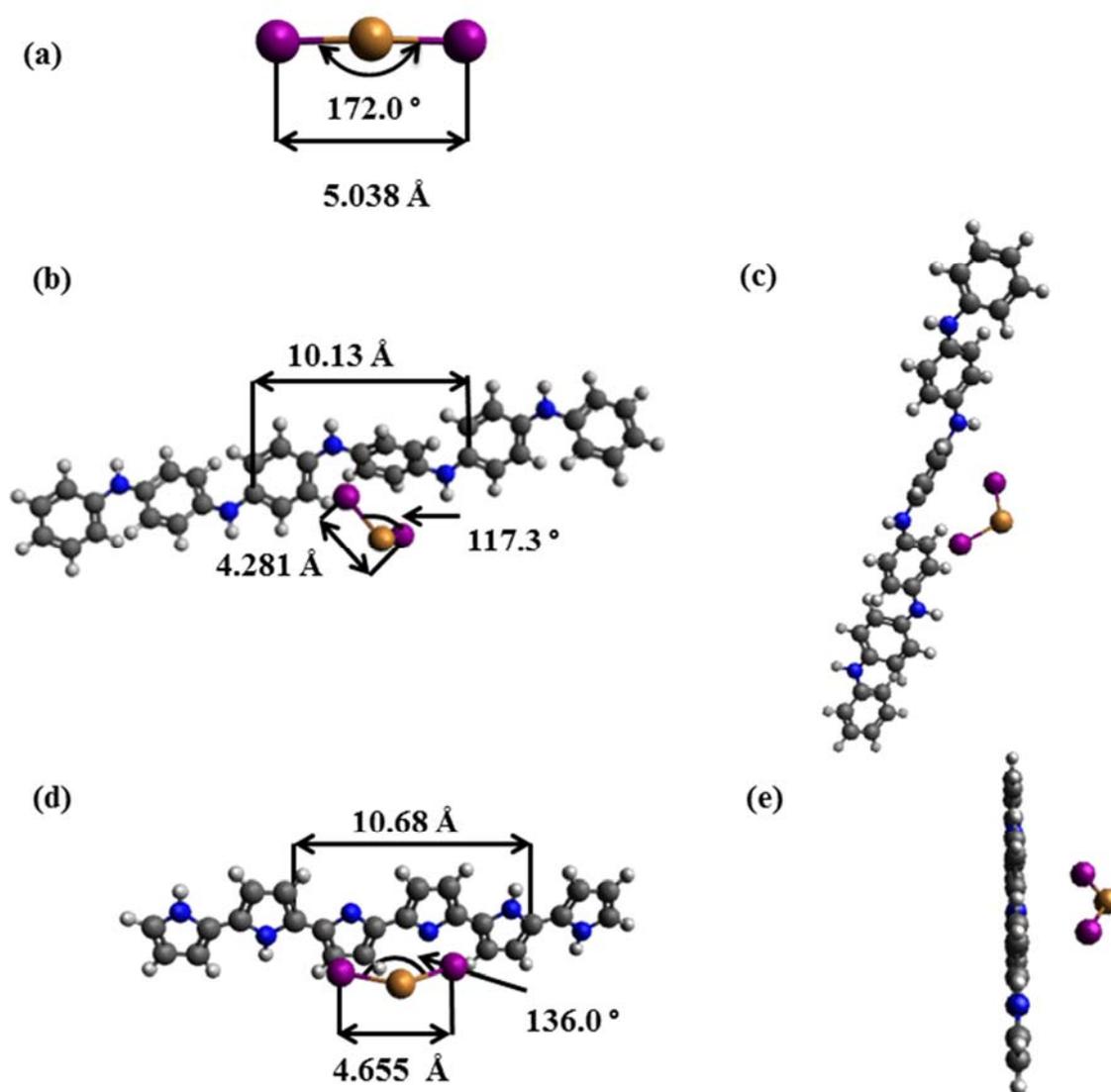


Fig. 2.10 Modelos moleculares de (a) $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ y su interacción con las cadenas de (b) y (c) PANi, (d) y (e) PPy, respectivamente. Círculos: azul = átomo de nitrógeno, gris = átomo de carbono, blanco = átomo de hidrógeno, morado = átomo de yodo, y amarillo = átomo de cobre.

3.3 Membranas electrohiladas de acetato de celulosa recubiertas con polipirrol

Tomando en cuenta la gran área superficial que presenta el material obtenido por la técnica de electrohilado y las excelentes propiedades que presentan los PEC's, se prepararon membranas fibrosas de CA recubiertas con PPy.

La membrana fibrosa de CA presenta un cambio de color de blanco al negro, después del proceso de polimerización de pirrol. El color negro es característico del PEC, PPy.

3.3.1 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas y el espesor de las membranas fibrosas de CA recubiertas con PPy se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades eléctricas y espesor de la membrana de CA recubierta con PPy.

Membrana	Espesor (cm)	Resistencia eléctrica (Ω)	Conductividad eléctrica ($S\ cm^{-1}$)
CA con PPy	0.19 ± 0.03	0.38 ± 0.02	$1.8 \times 10^{-1} \pm 2.0 \times 10^{-2}$

La membrana electrohilada de CA recubierta con PPy presenta una conductividad del orden de 10^{-1} . Este resultado indica que la membrana obtenida con PPy, es un material electroconductor con aplicación potencial en intercambio iónico.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido

La morfología superficial de las membranas electrohiladas de CA y recubiertas con PPy se muestran en la Figura 3.1 (a) y (b), respectivamente.

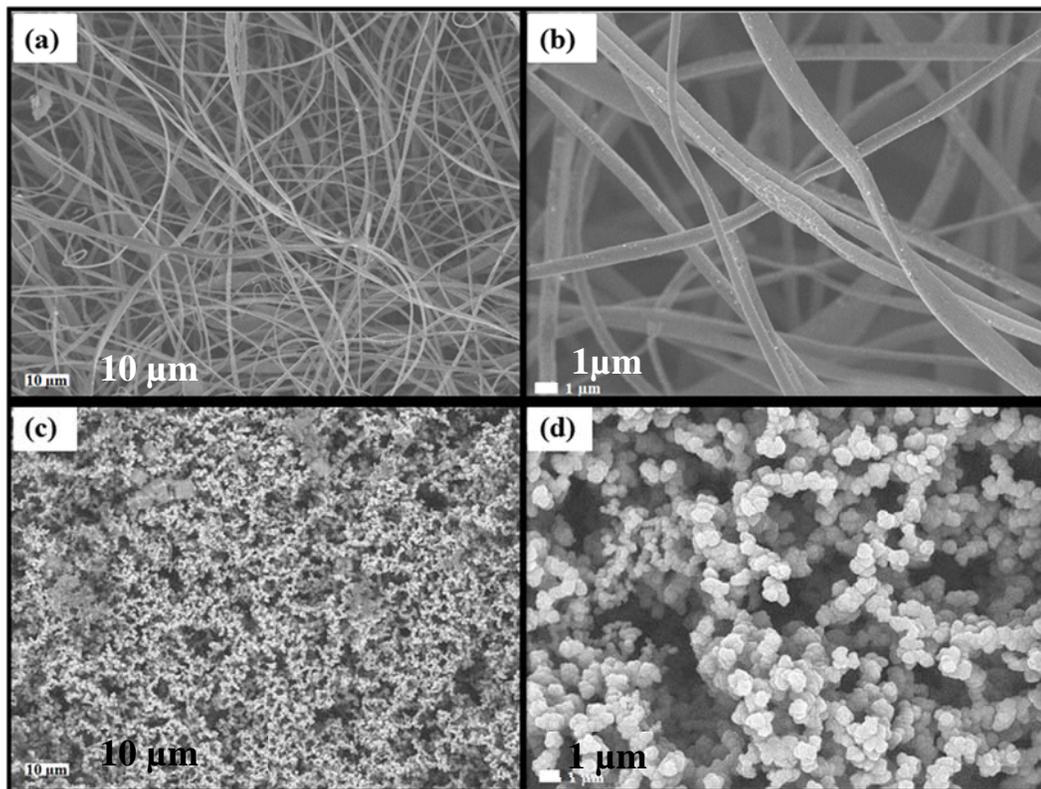


Fig. 3.1 Micrografías de SEM de la superficie de las membranas electrohiladas de (a) y (b) CA, y (b) y (d) recubiertas con PPy a una magnificación de x1000 y x5000, respectivamente.

En las imágenes de SEM se observa que las membranas electrohiladas de CA presentan espacios vacíos entre las fibras y cuando se modifican con PPy se observan partículas de PPy sobre la superficie de la membrana de CA.

La Figura 3.1 (a) muestra la micrografía superficial de la membrana electrohilada de CA, mostrando tamaños de fibras variados. Las mediciones del diámetro de las fibras de las membranas CA, se realizó utilizando las imágenes obtenidas por SEM y un analizador de imágenes ImageJ. El diámetro de las fibras fue de $0.90 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Sin embargo, en la Figura 3.1 (b) se observa una distribución con aglomerados de partículas de PPy en toda la

superficie de la membrana electrohilada de CA, formando una capa electroconductora sobre la membrana electrohilada de CA, la cual es responsable de la alta conductividad eléctrica. Este resultado es similar al reportado en la literatura ¹¹⁸.

También, se obtuvieron imágenes de la sección transversal de la membrana recubierta con PPy. Se puede observar en la Figura 3.2 (f) que la membrana electrohilada de CA presenta una morfología en forma de listones aplastados y con aglomerados de partículas de PPy.

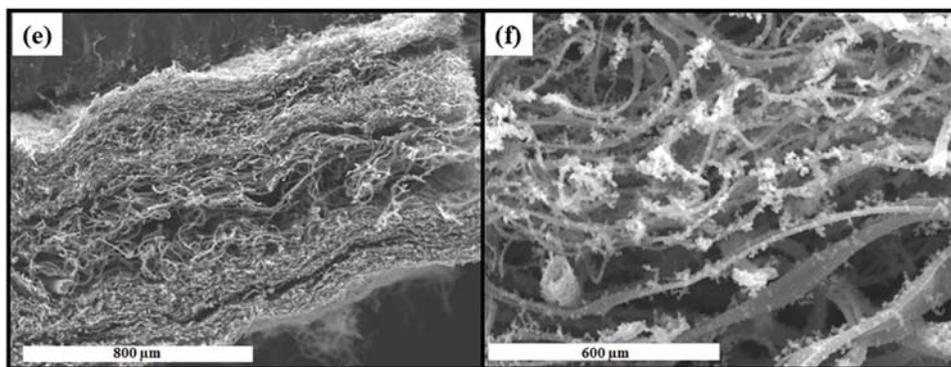


Fig. 3.2 Micrografías de SEM de la sección transversal de la membrana electrohilada de (e) y (f) CA recubierta con PPy a una magnificación de x75 y x1000, respectivamente.

3.3.3 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Para verificar la presencia de PPy en las membranas CA se obtuvieron espectros de FTIR.

Los espectros FTIR de la sustancia CA pura y membranas se muestran en la Figura 3.3.

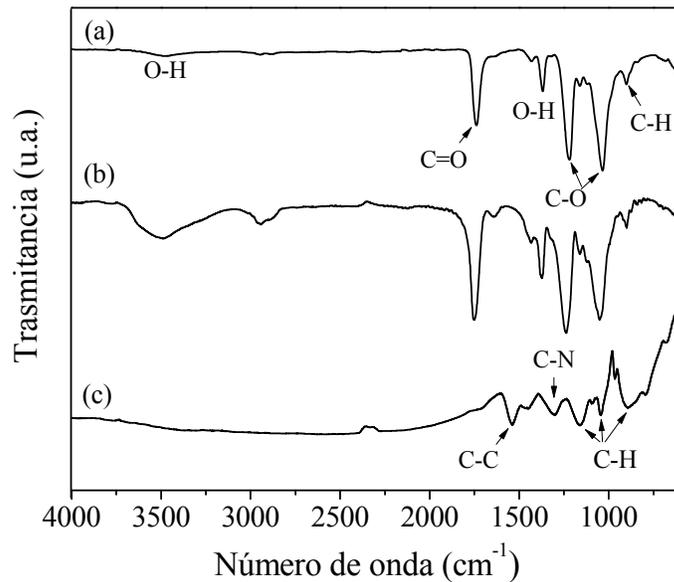


Fig. 3.3 Espectros de FTIR para (a) CA 100%, (b) membranas electrohiladas de CA y (c) recubiertas con PPy.

El espectro de la sustancia CA, Figura 3.3 (a), se describe en la sección 3.1.2. La Figura 3.3 (b) muestra los picos característicos del CA a 3487 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} , dos picos, a 1237 y 1050 cm^{-1} , 900 y 608 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace O-H libre, a la vibración del enlace C=O, a la flexión del enlace O-H, al alargamiento del enlace C-O-C (modos de estiramiento del enlace simple C-O), y la flexión de movimiento del C-H, respectivamente ¹¹¹.

En la Tabla 3.2 se muestran las posiciones de las bandas de absorción de los grupos característicos de las membranas de CA obtenidas por la técnica de electrohilado e inversión de fases.

Tabla 3.2 Posiciones de las bandas de los grupos funcionales de CA en las membranas.

Grupo funcional	Membrana	
	Electrohilada CA	M1
C-O	1037 cm^{-1}	1042 cm^{-1}
C-O	1240 cm^{-1}	1235 cm^{-1}
O-H	1373 cm^{-1}	1368 cm^{-1}
C=O	1750 cm^{-1}	1749 cm^{-1}
O-H	3487 cm^{-1}	3491 cm^{-1}

El espectro de M1 se describe en la sección 3.1.2. Se puede destacar cambios en algunas posiciones en las bandas de absorción. Estos cambios sugieren diferente conformación de las cadenas de CA, atribuidos probablemente por los diferentes solventes utilizados ¹¹⁹.

En la Figura 3.3 (c) se detectan los picos característicos del PPy, la señal a 1538 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C-C del anillo del pirrol. El pico a 1301 cm^{-1} es asignado a los modos de deformación fuera del plano el enlace C-H o C-N, mientras que los picos a 1159 cm^{-1} y 1044 cm^{-1} son asignados al modo de flexión del enlace C-H. La banda centrada a 894 cm^{-1} se relaciona con la deformación fuera del plano del C-H del anillo de pirrol. Por lo tanto, en el espectro de la membrana de CA recubierta con PPy predominan los picos y bandas de absorción características del PPy, sugiriendo que el PPy se encuentra en la membrana electrohilada CA como muestran las imágenes de SEM.

3.3.4 Análisis termogravimétrico

Los termogramas de los componentes individuales y membranas obtenidas por la técnica de electrohilado se presentan en la Figura 3.4.

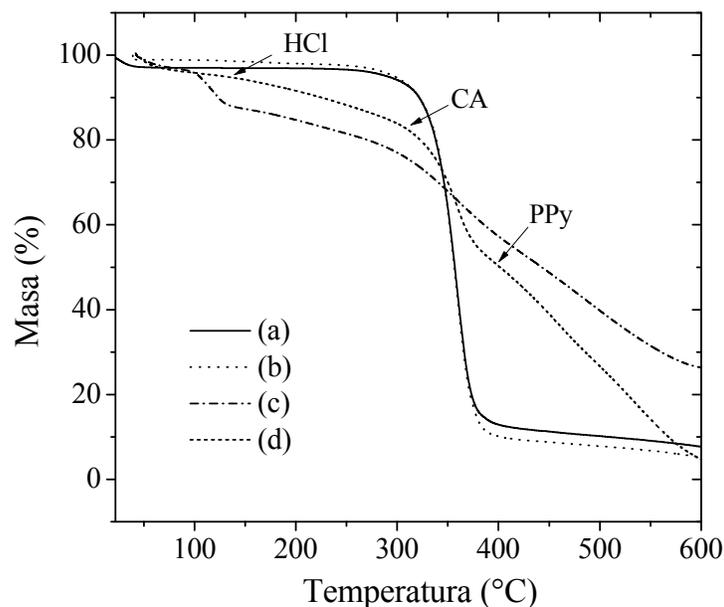


Fig. 3.4 Termogramas de TGA de (a) sustancia CA, (b) membrana electrohilada de CA, (c) sustancia PPy y (d) membrana electrohilada de CA recubierta con PPy.

Como se observa, los termogramas de CA individual y membrana de CA obtenida por la técnica de electrohilado son casi idénticos, Figura 3.4 (a) y (b), respectivamente.

La descomposición de las muestras se realiza en dos etapas. La primera etapa de pérdida de masa es debida a la humedad de la muestra. La segunda etapa de descomposición inicia a 252°C y termina a 410 °C atribuida al CA. La temperatura de descomposición máxima del CA 100 % y la membrana electrohilada ocurre a 359 °C. Estos resultados sugieren que el CA 100% no se ve afectada por los solventes utilizados o por la técnica de preparación de la membrana.

La temperatura de descomposición máxima del CA de las membranas electrohiladas de CA (359 °C) es menor que M1 (378 °C). Estos resultados sugieren que la M1 presenta más interacciones físicas entre las cadenas de CA que las membranas electrohiladas de CA ¹¹⁹. Estos resultados son consistentes con los espectros FTIR, cambios en las posiciones de las bandas de absorción.

En el termograma de la membrana electrohilada de CA recubierta con PPy, Figura 3.4 (d) se observa que el comportamiento térmico es inestable desde el inicio, de acuerdo a la tendencia del PPy (Figura 3.4 (c)). La primera etapa de degradación de la membrana electrohilada de CA recubierta con PPy se presenta en un rango de temperatura de 42 °C a 107 °C y es atribuida a la humedad presente en la muestra, posteriormente, en la segunda etapa de degradación, la pérdida de masa es gradual desde los 107 °C hasta llegar a 264°C, la cual se relaciona a la salida de oligómeros y ácidos dopantes, en este caso el HCl. Finalmente, a 264 °C inicia un cambio significativo en la pérdida de masa de la muestra y termina hasta los 399 °C la cual puede atribuirse a la degradación de las cadenas del CA. En el rango de temperatura de 399 °C a 657 °C ocurre la descomposición de las cadenas del PPy. Se concluye que la membrana electrohilada de CA recubierta con PPy presenta menor estabilidad térmica que la membrana electrohilada de CA, pero con propiedades electroconductoras.

3.3.5 Evaluación de aplicación potencial de las membranas en procesos de separación

Las membranas recubiertas con PPy fueron utilizadas para las pruebas de adsorción del $[\text{Au}(\text{I})_2]^-$, donde el porcentaje de Au extraído fue calculado similar al que se describe en la sección 3.2.4.2.1.

La membrana electrohilada de CA recubierta con PPy presenta el 40 % de Au adsorbido con el tiempo de contacto entre la membrana y la solución de 720 min, a una concentración inicial de Au de 15 mg L^{-1} . Mientras que con M-PPy descrita en la sección 3.2.1, presenta una adsorción del 20 %. Esto atribuido posiblemente a las diferencias entre las membranas electrohiladas de CA y M, tales como morfología, espesor, una mejor distribución o cantidad de PPy en la matriz.

Por lo tanto, la membrana fibrosa de CA recubierta con PPy muestra características interesantes para su aplicación potencial en la remoción de Au a partir de soluciones acuosas.

4. Conclusiones

4.1 Membranas de acetato de celulosa modificadas con trifenil fosfato y poliácido acrílico

Se obtuvieron membranas compuestas de CA, TPP y con diferentes cantidades de PAA se mediante la técnica de inversión de fases haciendo uso del aplicador elcometer 3600.

Mediante las imágenes de SEM se observó que las membranas de CA no presentan porosidad, sin embargo, la formación de poros en las membranas de CA modificadas con TPP y PAA se logró por la disolución de la mayor parte del PAA, cuando se lleva a cabo la formación de las membranas en el baño de coagulación.

Con respecto a la variación de la cantidad de PAA adicionado a la solución polimérica de CA y TPP, se encontró que el espesor de las membranas varía de 47.81 μm a 405.4 μm , al aumentar la cantidad de PAA en la solución. De la misma manera, el tamaño de poro es más grande en la superficie inferior de las membranas con el aumento de PAA en la solución polimérica. Así mismo al aumentar la cantidad de PAA promueve una estructura asimétrica en las membranas.

La presencia de CA, TPP y PAA en la membrana obtenida se comprobó con los espectros de infrarrojo medidos por ATR, espectroscopía raman y termogramas de TGA. Los resultados de espectroscopía de infrarrojo evidenció la interacción física entre los componentes, mientras que el análisis termogravimétrico sugirió que la degradación térmica de las membranas de CA disminuye por la incorporación de TPP y PAA.

4.2 Membranas compuestas de acetato de celulosa con trifenil fosfato y poliácido acrílico recubiertas con polianilina o polipirrol

Se obtuvieron membranas porosas compuestas de CA, TPP y con 5 ml de PAA mediante la técnica de inversión de fases haciendo uso del aplicador elcometer 3600, obteniéndose membranas homogéneas en cuanto a su espesor y posteriormente se recubrieron con PANi o PPy.

Las membranas compuestas recubiertas con PANi y PPy presentaron un nivel de dopaje de 0.48 y 0.29, respectivamente, obtenido por el análisis de XPS. Mediante los termogramas se encontró que la temperatura de descomposición inicial para M-PPy es ligeramente más alta que para M-PAni.

Con los estudios de degradación por exposición a la intemperie y caracterización por espectroscopía de FTIR y TGA de las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy se determinó que las membranas compuestas recubiertas con PPy, presentan buena estabilidad ambiental.

Por otra parte, cuando solo el Cu se encuentra en la solución acuosa de yodo-yoduro, las membranas compuestas recubiertas con PANi, son adsorbentes efectivos para la adsorción de complejos metálicos de Cu, mientras que la membrana con PPy adsorbe muy poco Cu. Esto debido a la mejor interacción de las cadenas de PANi con el complejo metálico de Cu. La capacidad de adsorción de Cu de las membranas puede ser atribuida a la reacción de intercambio iónico entre los contra-iones utilizados para la estabilidad electrostática (Cl^- , HSO_4^-) en el PEC y el anión $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$ de la solución acuosa.

Los datos de adsorción de equilibrio obedecen al modelo de la Isoterma de Langmuir para las membranas con PANi o PPy. Indicando que el proceso de adsorción es en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas

Así mismo, las pruebas de adsorción selectiva mostraron que las membranas recubiertas con PPy pueden ser recomendadas para la adsorción de Au pero no para Cu, es decir, las membranas compuestas recubiertas con PPy son selectivas hacia el Au. Mientras que las membranas compuestas recubiertas con PANi tienen capacidad de adsorción para ambos metales. Esta diferencia de comportamiento de la PANi y PPy en su habilidad para realizar el proceso de intercambio iónico se debe a que la PANi tiene un número de sitios activos más alto que el PPy.

4.3 Membranas electrohiladas de acetato de celulosa recubiertas con polipirrol

Se obtuvieron membranas de CA por la técnica de electrohilado, y posteriormente se recubrieron con PPy mediante síntesis *in situ*.

Macroscópicamente las membranas fibrosas de CA muestran un color blanco, sin embargo, un color negro es observado en las membranas después del proceso de polimerización del pirrol, lo que indica la presencia del PPy sobre las membranas electrohiladas de CA.

A partir de los resultados de mediciones de resistencia eléctrica de las membranas de CA recubiertas con PPy se puede concluir que el material compuesto obtenido es un material electroconductor con aplicación potencial en procesos de intercambio iónico.

Con respecto a las imágenes de SEM se confirmó la presencia y distribución de PPy en las membranas electrohiladas de CA. La morfología de la membrana electrohilada de CA está compuesta de fibras, sin embargo, después de la incorporación de PPy, se observa una morfología en forma de listones aplastados con aglomerados de PPy.

Mediante los resultados de FTIR y termogramas de TGA se puede concluir la presencia de PPy en la membrana electrohilada de CA, por lo tanto, la incorporación del PPy disminuye la estabilidad térmica de las membranas fibrosas de CA.

Las pruebas de adsorción del complejo metálico $[Au(I)_2]^-$ sugieren que las membranas electrohiladas de CA recubiertas con PPy son materiales adsorbentes prometedores para procesos de separación.

CONCLUSIONES GENERALES

La incorporación de poliácido acrílico y trifenil fosfato en la solución polimérica promueven la formación de poros y disminuyen la estabilidad térmica de la membrana de acetato de celulosa obtenida por la técnica de inversión de fases.

Mediante la técnica de electrohilado no se requieren sustancias formadoras de poros como en el método de inversión de fases, sin embargo, las membranas de acetato de celulosa obtenidas por la técnica de inversión de fases presentan más alta estabilidad térmica que las membranas electrohiladas de acetato de celulosa.

La presencia de polímero electroconductor, polianilina o polipirrol, en las membranas porosas de acetato de celulosa con trifenil fosfato, poliácido acrílico y las membranas fibrosas de acetato de celulosa obtenidas por la técnica de inversión de fases y electrohilado, respectivamente, le provee propiedades de intercambio iónico, pero se ve afectada negativamente la estabilidad térmica de la membrana matriz.

Con base a los resultados obtenidos podemos indicar que las membranas compuestas de polímeros electroconductores, preparadas mediante la combinación de métodos de inversión de fases o electrohilado con la polimerización *in situ* del precursor electroconductor tienen aplicación potencial en procesos de separación de metales de oro y cobre.

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

En relación con el presente trabajo de tesis, las líneas de investigación de interés para continuar explorando son:

- Evaluar el proceso de desorción de los complejos metálicos de Cu y Au a partir de las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy.
- Estudiar el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción y desorción de Cu y Au a partir de soluciones acuosas de yodo-yoduro sobre las membranas compuestas recubiertas con PANi o PPy.
- Analizar el efecto de la forma y el espesor del material adsorbente en el proceso de adsorción de complejos metálicos de Cu y Au de soluciones acuosas de yodo-yoduro.
- Complementar la caracterización y evaluación de adsorción del complejo metálico, $[\text{Au}(\text{I})_2]^-$, sobre las membranas electrohiladas de CA recubiertas con PPy.
- Determinar las condiciones óptimas de preparación de membranas fibrosas de CA mediante la técnica de electrohilado y recubrirlas con PPy con aplicación potencial en procesos de adsorción de metales.

BIBLIOGRAFÍA

1. www. Inegi.com
2. P. Goodman, *Gold Bull.*, 35 (2002) 21.
3. D.S. Cameron, *Platinum Met. Rev.*, 49 (2005) 16.
4. K.L. Yeung, E.E.Wolf, *J. Catal.*, 135 (1992) 13.
5. K.L. Yeung, J.M. Sebastian, A. Varma, *Catal. Today*, 25 (1995) 231.
6. K. L. Yeung, R. Aravind, J. Szegner, A. Varma, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 1349.
7. S.P. Fricker, *Gold Bull.*, 29 (1996) 53.
8. A. C. Grosse, G. W. Dicoski, M. J. Shaw, P. R. Haddad, *Hydrometallurgy*, 69 (2003) 1.
9. J. Marsden, I. House, *The Chemistry of Gold Extraction*. Ellis Horwood, New York, NY, 2006.
10. J. Cui, E. Forssberg, *J. Hazard. Mater.*, 99 (2003) 243.
11. C.A. Fleming, *Hydrometallurgy*, 30 (1992) 127.
12. C.Y. Yap, N. Mohamed, *Chemosphere*, 67 (2007) 1502.
13. J. Cui, L. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, 158 (2008) 228.
14. M. Arrascue, H. Maldonado, O. Orna, *Hydrometallurgy*, 71(2003)191.
15. J.L. Valenzuela, S. Aguayo, J. R. Parga, R.G. Lewis, *Hydrometallurgy*, 1(2003) 881.
16. D.M. Muir, *Minerals Eng.*, (2010) in press.
17. G. Hailin, G.G. Wallace, *React. Polym.*, 18(1992) 133.
18. C. Jerome, L. Martinot, R. Jerome, *Synthetic Metals*, 105 (1999) 65.
19. J. Wang, *Synthetic metals*, 132 (2002) 49.
20. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting polymers*, New York, Basel, 1998.
21. F. B. Diniz, K. C. S. de Freitas, W. M. de Azevedo, *Eletrochimica Acta*, 42 (1997) 1789.
22. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers: Fundamentals and Applications-Practical Approach*; Kluwer Academic Publishers; 1999.
23. M. N. Akieh, S. F. Ralph, J. Bobacka, A. Ivaska, *J. Membr. Sci.*, 354 (2010)162.

24. F. D. R. Amado, M. A. S. Rodriguez, D. A. Bertuol, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, C.A. Ferreira, *J. Membr. Sci.*, 330 (2009) 227.
25. M. M. C. Ortega, I. S. Saucedo, J. C. Encinas, D. E. R. Félix, T. del C. Castro, F. R. Félix, J. L. V. García, L. S. Q. Castillo, P. J. H. Franco, *J. Materials Sci.*, 46 (2011) 7466.
26. M. Mauthoor, B. Young, A. Bryson, *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 215.
27. A. Boricha, Z. V. P. Murthy, *Chemical Engineering J.*, 157 (2010) 393.
28. F. Rodriguez, M.M.C. Ortega, J.C. Encinas, V.M. S. Corrales, M. P. Tello, G.T. Munive, *J. of Applied Poly. Sci.*, 113 (2009) 2670.
29. F.Rodríguez, M.M.C. Ortega, J.C. Encinas, H. Grijalva, F. Brown, V.M.S. Corrales, V.M. Castaño. *J. of Applied Poly. Sci.*, 111 (2009) 1216.
30. O.A. González, F.N. Alonso, A.U. Salas, D. Dreisinger, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 765.
31. G.J. Sparrow, J.T. Woodcock, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 14 (1995) 193.
32. J.B.Hiskey, V.P. Atluri, *Mineral Processing and extractive Metallurgy Review*, 4 (1988) 95.
33. N.P. Finkelstein, R.D. Hancock, *Gold Bull.*, 7 (1974) 72.
34. P.H. Qi y J.B. Hiskey, *Hydrometallurgy*, 32 (1993) 161.
35. T.N. Angelidis, K.A. Kydros, K.A. Matis *Hydrometallurgy*, 34 (1993) 49.
36. M. Baghalha, *Hydrometallurgy*, 113–114 (2012) 42.
37. F. E. Ahmed, B. D. Young, A.W. Bryson, *Hydrometallurgy*, 30 (1992) 257.
38. P.A. Riveros, *Hydrometallurgy*, 33 (1993) 43.
39. V. A. Leao, G. C. Lukey, J. S. J. V. Deventer, V. S.T. Ciminelli, *Hydrometallurgy*, 61 (2001) 105.
40. H. Zhang, D. B. Dreisinger, *Hydrometallurgy*, 66 (2002) 67.
41. I. S. Kwak, M. A. Bae, S.W. Won, J. Mao, K. Sneha, J. Park, M. Sathishkumar, Y.S. Yun, *Chemical Engineering J.*, 165 (2010) 440.
42. X. Dai, P.L. Breuer, M.I. Jeffrey, *Hydrometallurgy*, 101 (2010) 48.
43. P.A.M.Teirlinck y F.W. Petersen, *Minerals Engineering*, 9 (1996) 923.
44. H. Zhang, C. A. Jeffery, M. I. Jeffrey, *Hydrometallurgy*, 125 (2012) 69.
45. C. R. Martins, M.A. De Paoli, *European Polymer J.*, 41 (2005) 2867.

46. P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D. J. Irvin, J. A. Irvin, A. Guenther, J. D. S. Smith, *Radiation Physics and Chemistry*, 68 (2003) 387.
47. D. Svirskis, B. E. Wright, J. T. Sejdic, A. Rodgers, S. Garg, *Sensors and Actuators B*, 151 (2010) 97.
48. G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. K. Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive electroactive polymers, Intelligent polymer systems*, third edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
49. L. Rupprecht, *Conductrive polymers and Applications* Plastics Design Library, 1999.
50. G.K. Elyashevich, A.V. Sidorovich, M.A. Smirnov, I.S. Kuryndin, N.V. Bobrova, M. Trchova, J. Stejskal, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 2786.
51. R.B. Bai, X. Zhang, *J. Colloid Interf. Sci.*, 243 (2001) 52.
52. A. Ramanavicius, V. Mostovojus, A. Kausaite, I. Lapenaite, A.F. Teinas, A. Ramanaviciene, *Biologija*, 3 (2006) 43.
53. C. Saravanan, R. C. Shekhar, S. Palaniappan, *Macromol.Chem. Phys.*, 207(2006)342.
54. T. Yao, Q. Lin, K. Zhang, D. Zhao, H. Lu, J. Zhang, B. Yang, *J. Colloid Interf. Sci.*, 315 (2007) 434.
55. A.F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1979) 635.
56. A.F. Diaz, J. Bargon, T. A. Skotheim (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1986.
57. W. Paik, I. H. Yeo, H. Suh, Y. Kim, E. Song, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 3833.
58. K.P. Vidanapathirana, M.A. Careem, S. Skaarup, K. West, *Solid State Ionics* 154 (2002) 331.
59. R.A. Khalkhali, W.E. Price, G.G. Wallace, *Reactive & Functional Polymers*, 56 (2003) 141.
60. C. Weidlich, K.M. Mangold, K. Juttner, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1547.
61. O. Sadik, y G.G. Wallace, *Electroanalysis*, 5 (1993) 555.
62. J. Wang, K. Pan, Q. He, B. Cao, *J. of Hazardous Materials*, 245 (2013) 121.
63. R.M. Samani, M.S.Borghei, A.Olad, M.J.Chaichi, *J. of Hazardous Materials*, 184 (2010) 248.
64. R.K.Gupta, R.A.Singh, S. S. Dubey, *Separation and Purification Technology*, 38 (2004) 225.
65. P. A. Kumar, S. Chakraborty, M. Ray, *Chemical Engineering J.*, 141 (2008) 130.

66. Q. Li, L. Sun, Y. Zhang, Y. Qian, J. Zhai, *Desalination*, 266 (2011) 188.
67. Y.A. Gul, A.E. Dincturk, A. Uygun, F. Gode, E. Aslan, *Desalination*, 279 (2011) 325.
68. A. A. Shyaa, A.O. Hasan, M.A. Abbas, *J. of Saudi Chemical Society*, xxx (2012) xxx.
69. Y. Zheng, W. Wang, D. Huang, A. Wang, *Chemical Engineering J.*, 191 (2012) 154.
70. R. Ansari, N.K. Fahim, *Reactive & Functional Polymers*, 67 (2007) 367.
71. S. Sönmez, U. Divrikli, ElcL., *Talanta*, 82 (2010) 939.
72. M. Ghorbani, H. Esfandian, N. Taghipour, R. Katal, *Desalination*, 263 (2010) 279.
73. M. Karthikeyan, K.K.K. Satheesh, K.P. Elango, *Desalination*, 267 (2011) 49.
74. M. Omraei, H. Esfandian, R. Katal, M. Ghorbani, *Desalination*, 271 (2011) 248.
75. N. Ballav, A. Maity, B. S. Mishra, *Chemical Engineering J.*, 198 (2012) 536.
76. M. Bhaumik, A. Maity, V.V. Srinivasu, S.M. Onyango, *Chemical Engineering J.*, 181 (2012) 323.
77. A. Pron, M. Zagorska, Y. Nicolau, F. Genoud, M. Nechtschein, *Synthetic Metals*, 84 (1997) 89.
78. A. J. M. Valente, H. D. Burrows, A. Ya. Polishchuk, C.P. Domingues, O.M.F. Borges, M.E.S. Eusebio, T.M.R. Maria, V.M.M. Lobo, A.P. Monkman, *Polymer*, 46 (2005) 5918.
79. D.A. Cerqueira, A.J.M. Valente, G. R. Filho, H. D. Burrows, *Carbohydrate Polymers*, 78 (2009) 402.
80. Ch. H. Hong, S. J. Ki, J. H. Jeon, H. L. Che, I. K. Park, Ch. D. K. K. Oh, *Composites Science and Technology*, 87 (2013) 135.
81. R. Li, L. Liu, F. Yang, *J. of Hazardous Materials*, 280 (2014) 20.
82. S.D. Al-Aruri, *Sol Energy*, 45 (1990) 61.
83. F.S. Diminitrios, R. C. Dias, M. A. de Pinho, *Biomacromolecules*, 1 (2000) 564.
84. C. Stropnik, L. Germic, B. Zerjal, *J. Appl. Polym Sci.*, 61 (1996) 1821.
85. Ch. O. M'Bareck, Q. T. Nguyen, S. Alexandre, I. Zimmerlin, *J. of Membr. Sci.*, 278 (2006) 10.
86. M. Gopiraman, K. Fujimori, K. Zeeshan, B. S. Kim, I. S. Kim, *eXPRESS Polymer Letters*, 7(2013)554.
87. A. Lungu, F.X. Perrin, L. Belec, A. Sarbu, M. Teodorescu, *Applied Clay Science*, 62-63 (2012) 63.

88. J. R. Dyer, Aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos, editorial prentice Vhall international, 1973.
89. N. B. Colthup, L. H. Daly, E. Stephen, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy third Edition, Wiberley, 1990.
90. L. L. Pan, G.Y. Li, Y.C. Su, J.S. Lian, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 1801.
91. G. R. Filho, S. D. Ribeiro, C. da Silva Meireles, L.G. da Silva, R. Ruggiero, M.F.F. Junior, D.A. Cerqueira, R.M.N. de Assunção, M. Zeni, P. Polleto, *Industrial Crops and Products*, 33 (2011) 566.
92. J. Kim, K. Lee, K. Lee, J. Bae, J. Yang, S.Hong, *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2003) 201.
93. S. Dubinsky, G. S. Grader, G. E. Shter, M. S. Silverstein, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (2004) 171.
94. N. P. Bayramgil, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1504.
95. P. Rannou, M. Nechtschein, *Sythetic Metals*, 84 (1997) 755.
96. J. Stejskal, *Pure and Applied Chemistry*, 74 (2002) 857.
97. F. Genoud, M. Nechtschein, M. F. Planche, J. C. Thieblemont, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 339.
98. A. Bhattacharyya, R. Roy, S.C.Sen, S.Sen, A.K.Chakraborty and T.K.Bhattacharyya, *Vacuum*, 49 (1998) 253.
99. J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek, *Synthetic metals*, 105 (1999) 195.
100. M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal, *Synthetic Metals*, 138 (2003) 447.
101. J. Xu, P. Yao, Y. Wang, F. He, Y. Wu, *J. Mater Sci: Mater Electron.*, 20 (2009) 517.
102. A. A. Qaiser, M. M. Hyland, D. A. Patterson, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 1652.
103. C. Malitesta, I. Losito, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 76 (1995) 629.
104. S. Carquigny, J. B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, *Talanta*, 78 (2009) 199.
105. J. Li, X. Qian, J. Chen, Ch. Y. Ding, X. H. An, *Carbohydrate Polymers*, 82 (2010) 504.
106. X. Zhang, R. Bai, *Langmuir*, 19 (2003) 10703.
107. S. Rajesh, P. Maheswari, S. Senthilkumar, A. Jayalakshmi, D. Mohan, *Chemical Engineering J.*, 171 (2011) 33.

108. M. Khairy, *J. of Alloys and Compounds*, 608 (2014) 283.
109. X. Lu, Chiang Yang Tan, J. Xu, Chaobin He, *Synthetic Metals*, 138 (2003) 429.
110. S. Palaniappan, S. Ajit, *Synthetic Metals*, 161 (2011) 1029.
111. D. Zavastin, I. Cretescu, M. Bezdadea, M. Bourceanu, M. Drăgan, G. Lisa, I. Mangalagiu, V. Vasić, J. Savić, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 370 (2010) 120.
112. P. P. Jeeju, S. J. Varma, P. A. F. Xavier, A. M. Sajimol, S. Jayalekshmi, *Mater. Chemistry and Physics* 134 (2012) 803.
113. A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes*; Springer: New York, Vol. 4, p 122. 1976.
114. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Mod.*, 19 (2013) 1.
115. J. J. P. Stewart, MOPAC, Stewart Computational Chemistry. Version 13.331W web: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net), 2012.
116. J.D.C. Maia, G.A.U. Carvalho, C.P. Mangueira, S.R. Santana, L.A.F. Cabral, G.B. Rocha, *J. Chem. Theory Comput.*, 8 (2012) 3072.
117. M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. of Cheminformatics*, 4 (2012) 1.
118. C. Merlinia, R. dos S. Almeida, M. A. D'Avila, W. H. Schreiner, G. M. de O. Barra, *Materials Science and Engineering B*, 179 (2014) 52.
119. M. M. F. Ferrarezi, G. V. Rodrigues, M. I. Felisberti, M. do Carmo Gonçalves, *European Polymer J.*, 49 (2013) 2730.

ANEXO 1

CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DEL SISTEMA COBRE YODURO

Los diagramas de distribución muestran la región de predominancia de ciertos grupos de complejos y puede ser puede descrito a priori, sin conocimiento de las concentraciones de las especies presentes en el sistema, solo es necesario conocer el valor de las constantes de estabilidad (K) para cada reacción que ocurre en el sistema.

El equilibrio en un sistema complejo está definido por las llamadas K , donde la fórmula para cada constante $\log K$ se expresa como se muestra en la ecuación (1):

$$K = \frac{\text{Productos}}{\text{Reactivos}} \quad (1)$$

En la Tabla A1 se encuentran las $\log K$ del sistema cobre-yoduro las cuales fueron obtenidas a 20 °C y fuerza iónica de 0.

Tabla A1. Constantes de estabilidad para el sistema de $\text{Cu}^+\text{-I}^-$.

Equilibrio	Log K	Log K
$[\text{ML}_2] / [\text{M}] [\text{L}]^2$	8.9	Log K_1
$[\text{ML}_3] / [\text{M}] [\text{L}]^3$	9.4	Log K_2
$[\text{ML}_4] / [\text{M}] [\text{L}]^4$	9.7	Log K_3

La letra M representa el metal (Cu^+) y L representa el ligando (I^-).

Por lo tanto, las reacciones de equilibrio para el sistema $\text{Cu}^+ - \text{I}^-$ son:



El grado de formación de un complejo ML_n se define como se muestra en la ecuación (A):

$$\alpha_{\text{ML}_n} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}_T]} \quad (A)$$

donde α es la fracción del ión ML_n , n = número de complejo, $[\text{ML}_n]$ es la concentración del ion ML_n y $[\text{M}_T]$ es la concentración de iones totales.

Para determinar la concentración de cada uno de los complejos $[\text{ML}_n]$ tenemos:

$$[(\text{Cu}(\text{I})_2)^-] = K_1 [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]^2 \quad (5)$$

$$[(\text{Cu}(\text{I})_3)^{-2}] = K_2 [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]^3 \quad (6)$$

$$[(\text{Cu}(\text{I})_4)^{-3}] = K_3 [\text{Cu}^+] [\text{I}^-]^4 \quad (7)$$

Para calcular la concentración de todas las especies presentes en la solución se realiza un balance de masa. El cual se muestra en la ecuación (B) y (C):

Para el metal

$$[\text{M}_T] = [\text{T Cu}^+] = [\text{Cu}^+] + [(\text{Cu}(\text{I})_2)^-] + [(\text{Cu}(\text{I})_3)^{-2}] + [(\text{Cu}(\text{I})_4)^{-3}] \quad (B)$$

Para el ligando

$$[\text{T I}^-] = [\text{I}^-] + 2 [(\text{Cu}(\text{I})_2)^-] + 3 [(\text{Cu}(\text{I})_3)^{-2}] + 4 [(\text{Cu}(\text{I})_4)^{-3}] \quad (C)$$

Tomando

$$[\text{Cu}^+] = y$$

$$[\text{I}^-] = x$$

Para una solución acuosa de 1.57×10^{-4} M de Cu y 0.0945 mM de yodo, y sustituyendo (5), (6) y (7) en (B) y (C) obtenemos:

$$1.57 \times 10^{-4} = y + K_1 x^2 y + K_2 x^3 y + K_3 x^4 y \quad (\text{D})$$

$$9.45 \times 10^{-2} = x + 2(K_1 x^2 y) + 3(K_2 x^3 y) + 4(K_3 x^4 y) \quad (\text{E})$$

De la ecuación (D)

$$1.57 \times 10^{-4} = y [1 + K_1 x^2 + K_2 x^3 + K_3 x^4]$$

Definiendo

$$F_1 = [1 + K_1 x^2 + K_2 x^3 + K_3 x^4]$$

$$1.57 \times 10^{-4} = y F_1 \quad (\text{F})$$

Sustituyendo y en la ecuación (E) y reorganizando la ecuación obtenemos la ecuación (G)

$$f(x) = 5.01 \times 10^9 x^5 + 2.08 \times 10^9 x^4 + 5.58 \times 10^8 x^3 - 7.47 \times 10^7 x^2 + x - 0.0945 = 0 \quad (\text{G})$$

La ecuación (G) se puede resolver para x mediante métodos numéricos.

El método de Newton Rapson puede ser usado y se define como se muestra en la ecuación

(8):

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (\text{8})$$

Asumiendo $x_i = 0.0942$, $f(x) \approx 0$

Por lo tanto, la solución será

$$x = [\text{I}^-] = 0.0942 \text{ M}$$

De la ecuación (F)

$$y = [\text{Cu}^+] = 16.4 \times 10^{-10} \text{ M}$$

Ahora supondremos que queremos conocer que pasa en el sistema cuando $[\text{I}^-]$ varía de 0.01 a 1 M. En la Tabla A2 se muestran la fracción de cada una de las especies presentes en la solución acuosa variando la concentración de iones yoduro.

Tabla A2. Fracción de cada una de las especies presentes variando la concentración de iones yoduro en la solución acuosa.

$[\text{I}^-]$	α_0	α_1	α_2	α_3
0.01	1.220×10^{-5}	9.69×10^{-1}	3.06×10^{-2}	6.11×10^{-4}
0.04	6.925×10^{-7}	8.80×10^{-1}	1.11×10^{-1}	8.89×10^{-3}
0.06	2.885×10^{-7}	8.25×10^{-1}	1.57×10^{-1}	1.87×10^{-2}
0.07	2.052×10^{-7}	7.99×10^{-1}	1.77×10^{-1}	2.47×10^{-2}
0.08	1.521×10^{-7}	7.77×10^{-1}	1.96×10^{-1}	3.12×10^{-2}
0.09	1.164×10^{-7}	7.49×10^{-1}	2.13×10^{-1}	3.83×10^{-2}
.0942	1.048×10^{-7}	7.39×10^{-1}	2.20×10^{-1}	4.14×10^{-2}
0.095	1.028×10^{-7}	7.37×10^{-1}	2.21×10^{-1}	4.20×10^{-2}
0.1	9.131×10^{-8}	7.25×10^{-1}	2.29×10^{-1}	4.58×10^{-2}
0.15	3.463×10^{-8}	6.19×10^{-1}	2.94×10^{-1}	8.79×10^{-2}
0.2	1.670×10^{-8}	5.31×10^{-1}	3.36×10^{-1}	1.34×10^{-2}
0.85	2.114×10^{-10}	1.21×10^{-1}	3.26×10^{-1}	5.53×10^{-1}
0.9	1.736×10^{-10}	1.12×10^{-1}	3.18×10^{-1}	5.71×10^{-1}
0.95	1.439×10^{-10}	1.03×10^{-1}	3.10×10^{-1}	5.87×10^{-1}
1	1.202×10^{-10}	9.55×10^{-2}	3.02×10^{-1}	6.03×10^{-1}

donde: α_1 es la fracción del complejo $[\text{Cu}(\text{I})_2]^-$

α_2 es la fracción del complejo $[\text{Cu}(\text{I})_3]^{2-}$

α_3 es la fracción del complejo $[\text{Cu}(\text{I})_4]^{3-}$

Nota: Siempre se debe cumplir la ecuación (9):

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 \tag{9}$$

Para construir el diagrama de distribución graficamos α vs $-\log [\text{I}^-]$, Figura 2.5.

ANEXOS 2

PRODUCTOS OBTENIDOS

1. Publicaciones relacionadas con el trabajo de tesis

1. M.M. Castillo- Ortega*, I. Santos-Sauceda, J. C. Encinas, D. E. Rodríguez-Félix, T. del Castillo-Castro, F. Rodríguez-Félix, J. L. Valenzuela García, L. S. Quiroz-Castillo and P. J. Herrera-Franco, Adsorption and desorption of gold-iodide complex onto cellulose acetate membrane with polyaniline or polypyrrole: a comparative study, *J. of Materials Sci.*, 46, 7466-7474 (2011).
2. I. Santos-Sauceda, M.M. Castillo- Ortega*, G.T. Munive, J.M. Quiroz-Castillo, T. del Castillo-Castro, M.A. Encinas-Romero, Manuel Aguilar-Vega, J.Z. Ramirez and L.S. Quiroz-Castillo, Selective adsorption of metallic complex using polyaniline or polypyrrole, Artículo en revisión en la revista *Hydrometallurgy* (2015).

2. Presentación del trabajo en eventos nacionales e internacionales

1. 3rd US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science y XXX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México celebrado en Nuevo Vallarta, México los días de 3 al 6 de diciembre del 2014 con el trabajo “*Cellulose acetate-conducting polymer composite membrane preparation and its application in adsorption of gold-iodide complex*”, I. Santos-Sauceda, M. M. Castillo-Ortega, J. C. Encinas, D. E. Rodríguez-Félix, T. del Castillo-Castro, F. Rodríguez-Félix, J.L. Valenzuela-García, L.S Quiroz-Castillo, P. J. Herrera-Franco.
2. XVIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales celebrada Hermosillo, Sonora del 20 al 22 de noviembre de 2013 con el trabajo “*Adsorción del complejo cobre-yoduro sobre membranas de acetato de celulosa-polímero electroconductores*”, I. Santos-Sauceda, M.M. Castillo-Ortega.

3. XXVI Congreso Nacional de la Sociedad polimérica de México celebrado en Coatzacoalcos, Veracruz los días de 6 al 9 de noviembre 2013 con el trabajo “*Adsorción y desorción del complejo cobre-yoduro sobre membranas de acetato de celulosa-polímero electroconductores*”, I. Santos-Sauceda, M.M. Castillo-Ortega.
4. X Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales celebrado en Hermosillo, Sonora celebrado del 5 al 8 de marzo de 2013 con el trabajo “*Adsorción del complejo yoduro de cobre sobre membranas de acetato de celulosa recubiertas con polímeros electroconductores*”, I. Santos-Sauceda, M.M. Castillo-Ortega.
5. XVII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales celebrada en Hermosillo, Sonora del 28 al 30 de Noviembre de 2012 con el trabajo “*Membranas de CA-PEC: Preparación, caracterización y evaluación en procesos de intercambio iónico para la recuperación de metales*”, I. Santos-Sauceda, M.M. Castillo-Ortega.
6. XXV Congreso Nacional de la Sociedad polimérica de México celebrado en Mérida, Yucatán del 7 al 10 de noviembre 2012 con el trabajo “*Membranas de CA-PEC: Preparación, caracterización y evaluación en procesos de intercambio iónico para la recuperación de metales*”, I. Santos-Sauceda, M.M. Castillo-Ortega.
7. XVI Reunión Universitaria de Investigación en Materiales celebrada en Hermosillo, Sonora los días 23 al 25 de noviembre de 2011 con el trabajo “*Adsorción y desorción del complejo oro-yoduro sobre membranas de acetato de celulosa recubiertas con polianilina o polipirrol: Estudio comparativo*”, M. M. Castillo-Ortega, I. Santos-Sauceda, J. C. Encinas, D. E. Rodríguez-Félix, T. del Castillo-Castro, F. Rodríguez-Félix, J. L. Valenzuela-García, L.S Quiroz-Castillo, P. J. Herrera-Franco.
8. International Conference on Polymers and Advanced Materials celebrada en Huatulco, Oaxaca los días 16 al 21 de octubre de 2011 con el trabajo “*Adsorption and adsorption of a gold-iodine complex onto cellulose acetate membrane coated with polyaniline or polypyrrole: a comparative study*”, M. M. Castillo-Ortega, I. Santos-Sauceda, J. C. Encinas, D. E. Rodríguez-Félix, T. del Castillo-Castro, F. Rodríguez-Félix, J. L. Valenzuela-García, L.S Quiroz-Castillo, P. J. Herrera-Franco.

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

1. Institución receptora: Natural Science and Engineering Research Lab de la University at Texas of Dallas

Investigador Anfitrión: Dr. Manuel Quevedo

Período: 27 de octubre - 30 de noviembre de 2014

Principales logros: Caracterización de morfología y propiedades químicas de las membranas compuestas de acetato de celulosa con diferentes cantidades de poliácido acrílico y trifeníl fosfato, recubiertas con polianilina o polipirrol mediante las técnicas de SEM, espectroscopía de FTIR-ATR, raman y XPS.

2. Institución receptora: Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México

Investigador Anfitrión: Dr. Ricardo Vera Graziano

Período: 2 de diciembre - 13 de diciembre del 2013

Principales logros: Estudios de propiedades térmicas de las membranas compuestas de acetato de celulosa obtenidas (método de inversión de fase y electrohilado).

3. Institución receptora: Laboratorio de Envases, Coordinación Técnica de Alimentos de Origen Vegetal del Centro de investigación en Alimentos y Desarrollo

Investigador Anfitrión: Dr. Tomás Jesús Madera Santana

Período: 13 de agosto - 13 de diciembre del 2013

Principales logros: Estudiar la degradación por exposición a la intemperie de las membranas compuestas de acetato de celulosa con polianilina o polipirrol, así como evaluar la posible aplicación de las membranas de acetato de celulosa para desalar agua.