

INTRODUCCIÓN

La preparación de materiales compuestos electroconductores a base de componentes aislantes y conductores de naturaleza macromolecular, ha sido un tema de estudio de gran interés en las últimas décadas. Desafortunadamente, la fabricación a escala de tales materiales ha estado seriamente limitada debido a la pobre procesabilidad de la mayoría de los polímeros conductores [1]. La preparación de polímeros conductores procesables, con buena conductividad eléctrica y buenas propiedades mecánicas constituye un gran desafío para la ciencia de los materiales. El poliacetileno dopado con iones yoduro, fue el primer polímero orgánico en exhibir conductividad eléctrica, pero debido a su alto grado de insolubilidad en solventes comunes e infusibilidad, no permite ser procesado. Otros polímeros difíciles de procesar, tales como el polipirrol (PPI) y el poli(p-fenileno vinileno) (PPFV) dopados también muestran buena conductividad eléctrica y una opción para mejorar su procesabilidad es el uso de agentes codopantes [2].

Los polímeros electroconductores más estudiados son la polianilina (PANI), el PPI y el politiofeno (PT). Esto se debe a las propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas, que les confieren un potencial uso en muchas aplicaciones incluyendo sensores, baterías recargables, recubrimientos resistentes a la corrosión y membranas selectivas [3-7].

La PANI ha sido intensamente estudiada en los últimos años, debido a que presenta buena estabilidad ambiental. Aunque la PANI es uno de los polímeros electroconductores que promete tener más aplicaciones prácticas, una desventaja es que presenta propiedades mecánicas pobres e insolubilidad en solventes comunes.

Para mejorar dichas propiedades se ha hecho uso del método ordinario de casting para la preparación de materiales compuestos poliméricos [8].

La polianilina está compuesta de unidades repetitivas de 1,4-amino-fenileno y sus propiedades son afectadas por oxidación ó reducción y también por la protonación/desprotonación de los átomos de nitrógeno amino en la cadena del polímero. Al igual que los otros polímeros conductores, la PANI puede ser sintetizada por métodos químicos, electroquímicos y enzimáticos [9]. La anilina polimeriza mediante un mecanismo cabeza – cola, donde el átomo de nitrógeno participa directamente en el proceso de polimerización además participa en la conjugación de la forma conductora del polímero [10].

En la Figura I se muestra el mecanismo propuesto para la síntesis de la polianilina. El primer paso en la polimerización es la formación del catión radical de anilina (iniciación, paso A), este es descrito como el producto oxidado del monómero neutral anilina ($-NH_2^+$) aunque más de la anilina puede presentarse como ion anilinio ($-NH_3^+$). El catión radical tiene varias formas de resonancia. La forma de resonancia en la cual el radical se encuentra en el nitrógeno y en la posición *para* son más probables de reaccionar en una reacción de acoplamiento, este producto por medio de un proceso de rearomatización (paso B) llega a su estado neutral. Las especies en donde el radical se encuentra en la posición orto no es muy probable de reaccionar debido a la repulsión electrostática de los grupos aminos cargados positivamente. Sin embargo, el radical en la posición orto es más frecuente. Por lo tanto, es más posible que pudiera ocurrir en el crecimiento de cadena, cuyo producto interrumpe la conductividad de la polianilina formada. La propagación de la cadena (paso C) requiere la oxidación del oligómero a la forma de catión radical, el cual es

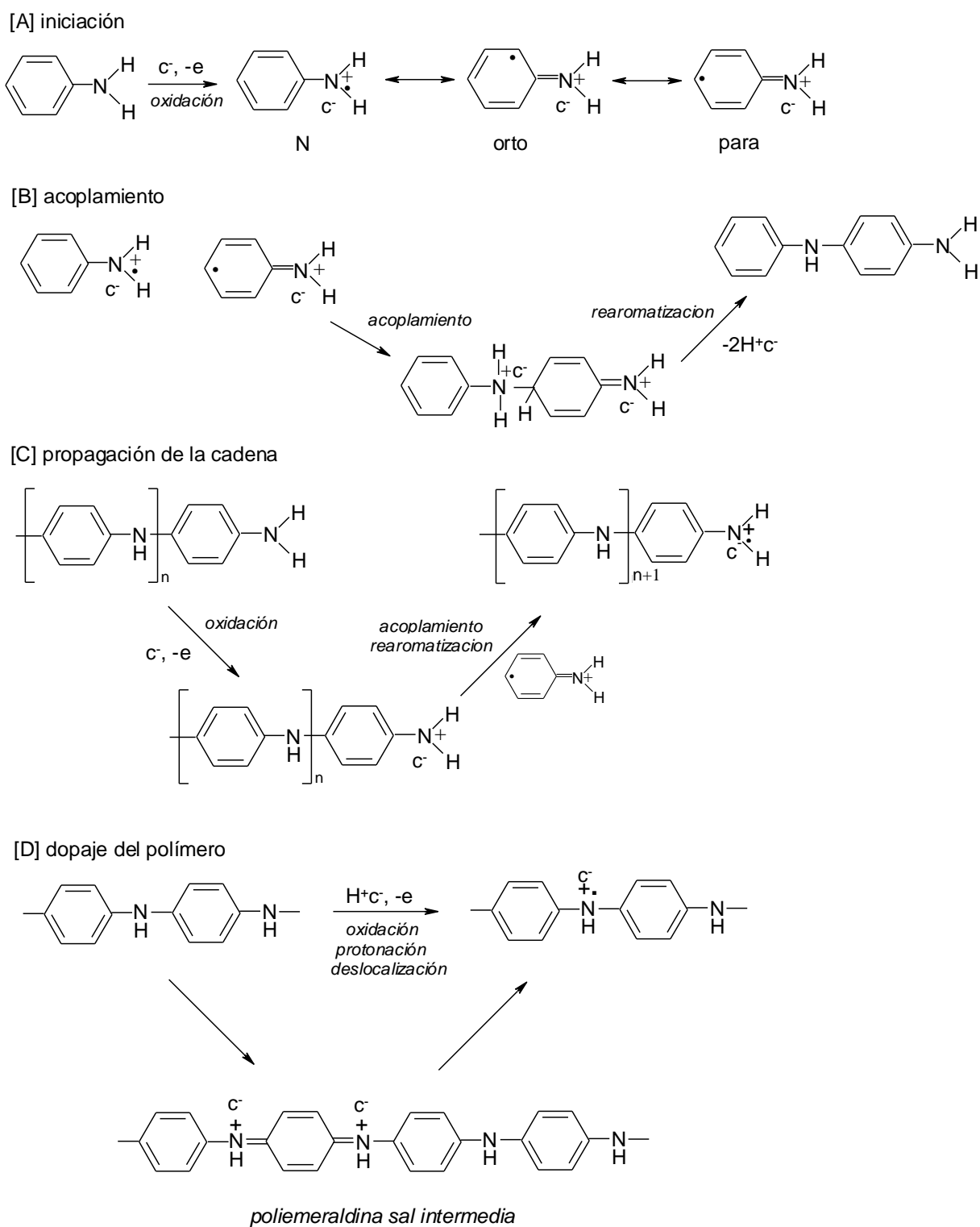


Figura I. Mecanismo de polimerización propuesto para la anilina [10].

deslocalizado sobre la unidad de anilina al final de la cadena. Esto produce futuras reacciones de acoplamiento químico entre los cationes radicales para el crecimiento de la cadena. El dopaje por oxidación (paso D) del polímero a la forma electroconductora ocurre a lo largo con el crecimiento de la cadena. La estructura resultante es un catión radical (polaron), el cual es deslocalizado sobre el polímero. Un polaron es un tipo de “defecto electrónico” que ocurre dentro de los orbitales π de la cadena del polímero y son los acarreadores de carga responsables de la alta conductividad de la polianilina [10].

Como las especies polaronicas poseen espín de $\frac{1}{2}$ por tener un electrón desapareado, estas especies se pueden detectar usando resonancia de espín del electrón [11].

Desde que el polaron es formado durante el proceso de oxidación, en el esquema de polimerización mostrado, este posee carga positiva. En términos químicos, un polaron consiste de una carga positiva y un e^- radical que esta deslocalizado sobre la cadena del polímero. Como los polarones poseen carga positiva, un anión debe ser incorporado dentro del polímero para mantener la electroneutralidad de carga. Como la polianilina debe ser polimerizada en soluciones fuertemente ácidas para la formación del polímero conductor, esto limita las especies de contraiones a los aniones de ácidos fuertes, algunos otros aniones pueden ser incorporados de soluciones ácidas incluyendo polielectrólitos [10].

La estructura base de la polianilina se puede observar en la Figura II, donde el estado de oxidación puede ser definido por el valor de $(1 - y)$. El verdadero estado de oxidación de la polianilina conductora (emeraldina) se refiere al material

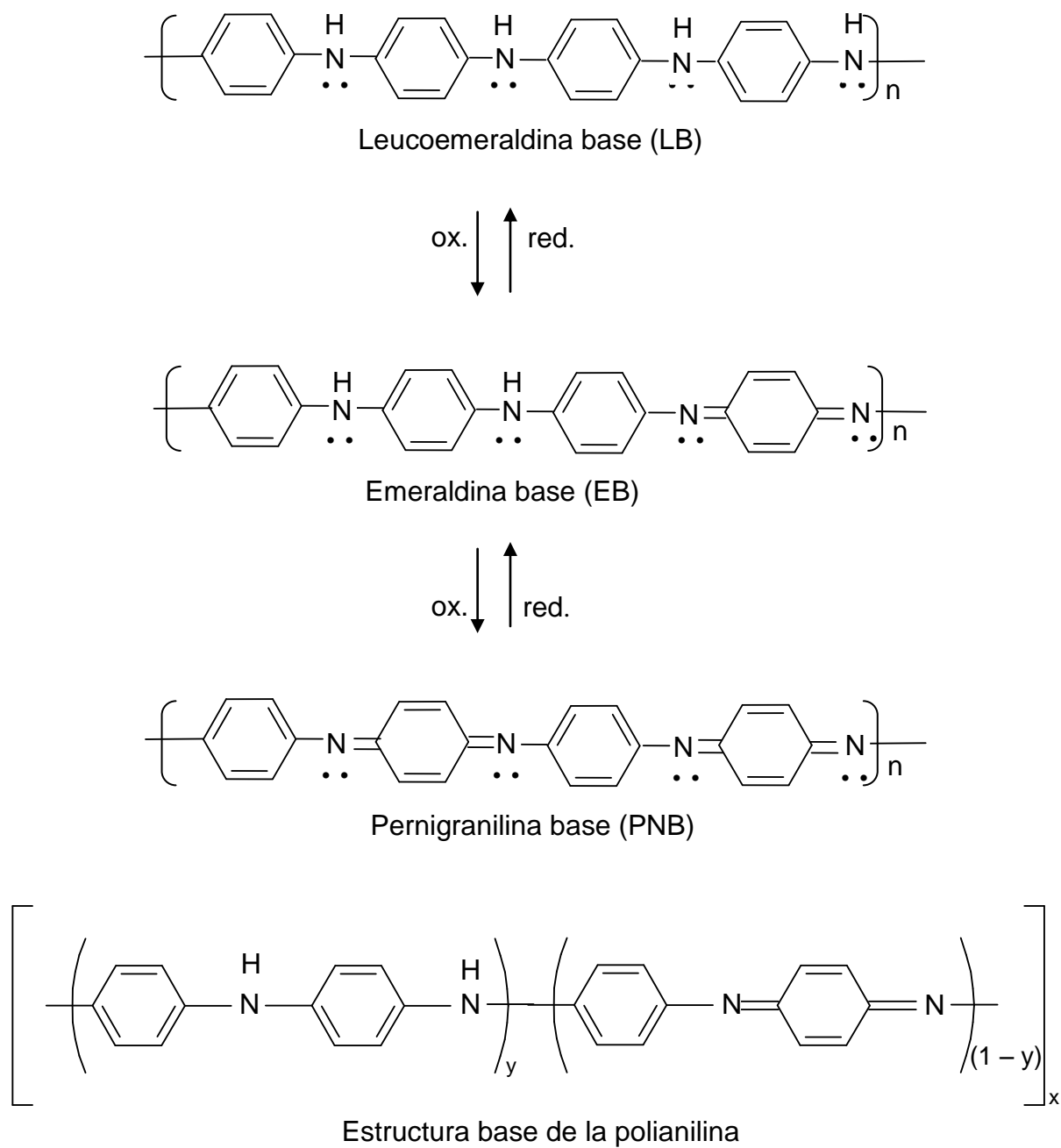


Figura II. Estados de oxidación de la polianilina [12,13].

que contiene un número igual de unidades (monómeros) oxidados y reducidos ($1 - y = 0.5$) [12].

La polianilina se puede clasificar dependiendo del grado de oxidación de los átomos de nitrógeno en: leucomeraldina base (LB: forma completamente reducida), emeraldina base (EB: forma mitad oxidada) y como pernigranilina (PNB: forma completamente oxidada). Estas formas pueden ser cambiadas reversiblemente por procesos de reducción y oxidación, como se observa en la Figura II [13].

La forma conductora emeraldina sal (ES) puede ser obtenida por dopaje oxidativo de la leucomeraldina base ó por protonación de la emeraldina base por dopaje con ácidos protónicos ($H^+ A^-$). La formación de la emeraldina sal es representada de dos maneras diferentes en la Figura III, [13].

La polianilina puede ser dopada por protonación con un ácido protónico o por transferencia de carga con un agente oxidante. Ambos métodos de dopaje conducen a una polianilina dopada tipo p con un incremento de conductividad de 10^{-9} hasta alrededor de $1 S cm^{-1}$ [14].

En la actualidad se han sintetizado una gran cantidad de materiales compuestos basados en mezclas de polianilina y materiales aislantes como el acetato de celulosa (AC) [9, 15] y el poli(metilmetacrilato) (PMMA) [16], los cuales presentan una buena conductividad eléctrica. También se han realizado membranas compositos de PMMA-PPi con uso potencial en la separación de biomoléculas como proteínas y péptidos y otras especies iónicas, basados no solamente en el peso molecular si no que también aplicando un potencial eléctrico en la membrana [17].

Las membranas están dentro de los dispositivos más importantes para la humanidad. Por ejemplo, una función importante en nuestro organismo es el separar

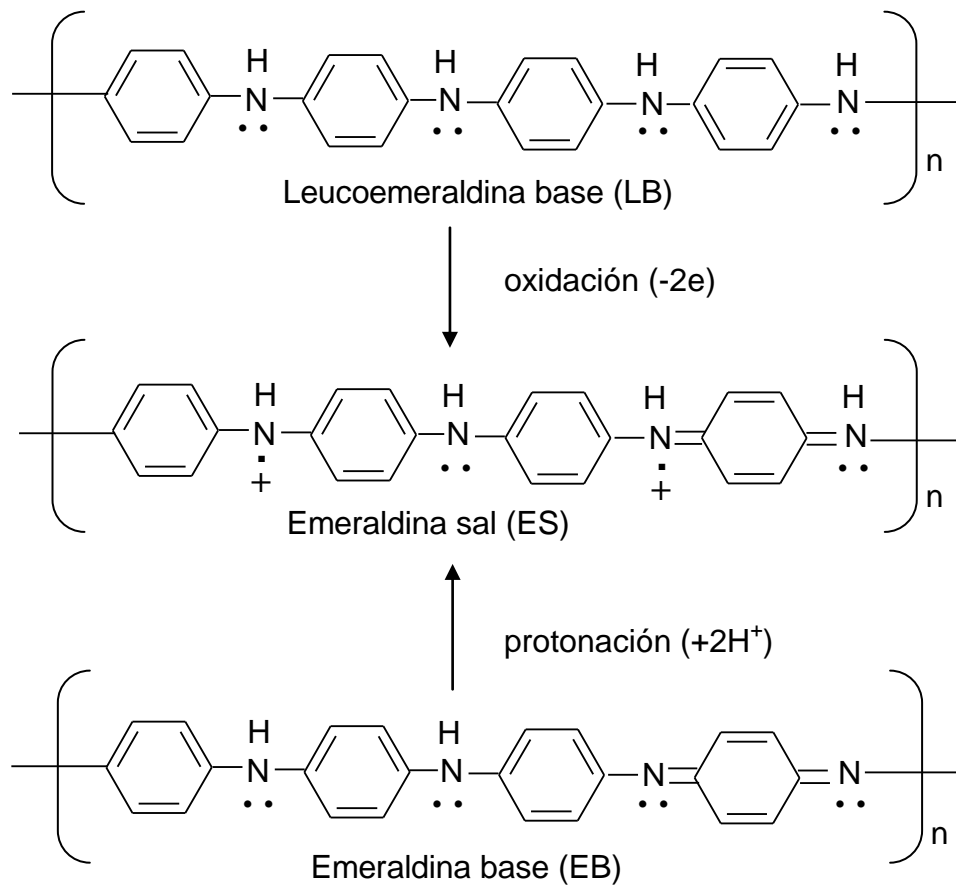


Figura III. Formación de la emeraldina sal [13].

físicamente a las células entre sí, y al mismo tiempo, el permitir el transporte de oxígeno y nutrientes hacia los órganos internos. La tecnología humana ha utilizado las propiedades fisicoquímicas de las membranas como filtros con diferentes diámetros de poro. El diseño de membranas biocompatibles con el tamaño de poro apropiado ha permitido la purificación de sangre humana a través de la hemodiálisis. Se usan campos eléctricos para proveer fuerza impulsora para facilitar el fenómeno de filtrado. En un aparato típico de electrodiálisis, la membrana es puesta entre dos electrodos con una diferencia de voltaje. Este diseño se ha mejorado incorporando el electrodo a la membrana, esto es, de hecho el producir una membrana electroconductora [11].

El uso de membranas poliméricas para procesos de separación y filtración es un campo de estudio atractivo para la comunidad científica, debido a que su aplicación la encontramos día a día en nuestra vida, un ejemplo claro es la desalinación del agua vía osmosis inversa [18-20].

Las membranas compuestas con polímeros conjugados han sido estudiadas debido a sus propiedades de transporte, como membranas con aplicación potencial para la separación de moléculas de fluidos. Esta propiedad puede ser enriquecida con un soporte o matriz que proporcione buena fuerza mecánica y facilidades de transporte a través de la membrana. Este concepto puede ser aplicado a diferentes clases de soportes o matrices tales como policarbonatos, papel filtro y acetato de celulosa [21].

El AC fue el primer material polimérico usado para la preparación de membranas poliméricas por el método de inversión de fases [22]. En este proceso, la solución polimérica es expuesta al casting (evaporación de solventes), luego se pone en contacto con un líquido no solvente para el polímero (baño de coagulación); la

transferencia de masa del solvente induce necesariamente una inestabilidad termodinámica a la solución del polímero. La (proto)membrana es formada por esta resolución, acompañada por la obligatoria solidificación del polímero.

Una amplia variedad de diferentes morfologías de membranas poliméricas pueden ser preparadas por cambios en los parámetros de procesos de inversión de fases (polímero, solvente, no solvente, composición de la solución de polímero y baño de coagulación, aditivos, temperaturas, etc.) [23].

Las membranas utilizadas comúnmente no poseen conductividad eléctrica, lo cual limita su aplicación en procesos de separación electrocinéticos, por lo cual se ha optado por recubrirlas con polímeros conductores creando así una membrana compuesta capaz de ser utilizada en dichos procesos, como lo es la electrodiálisis que utiliza un campo eléctrico como fuerza de autoseparación [24].

El término material compuesto (composito) surgió en ingeniería cuando dos o más materiales fueron combinados para rectificar cierto defecto de un componente particularmente útil [25]. La preparación de compositos de polímeros electroconductores y polímeros procesables no conductores ha sido considerada una solución potencial al problema de procesabilidad de los polímeros conductores. Una manera de fabricar estos compositos implica la síntesis química ó electroquímica de polímeros conductores sobre matrices de polímeros convencionales [26].

Entre los polímeros convencionales más estudiados para la preparación de estos materiales tenemos el poli(metil metacrilato), los poliésteres, el poli(vinil alcohol), el poli(vinil cloruro) y los policarbonatos [27].

La formación de película de buena calidad a partir de derivados de la celulosa ofrece un excelente candidato en la creación de matrices para la polianilina,

existe un gran número de estudios reportados sobre mezclas de polianilina con esteres de celulosa [27].

Una de las características a considerar en la aplicación de un material para separaciones, es su área superficial. En la actualidad existe una técnica muy novedosa, llamada electrohilado que permite la fabricación de fibras poliméricas con diámetros de micras a nanómetros, trayendo consigo una gran área superficial del material que le permite un sin fin de aplicaciones. Uno de los materiales candidatos a ser usados por esta técnica es el acetato de celulosa.

El proceso de electrohilado implica el uso de un alto potencial eléctrico, que es aplicado al final de una aguja que contiene una solución polimérica, causando una inestabilidad sobre la superficie de la solución. Al aumentar el voltaje, se supera la tensión superficial y se expulsa un “hilo” depositándose en un colector (contraelectrodo), el cual es conectado a un electrodo negativo, formando una membrana fibrosa [28].

Con el objetivo general de preparar membranas de acetato de celulosa utilizando el método de inversión de fases o mediante la técnica de electrohilado, su caracterización, así como su evaluación en procesos de intercambio iónico para la recuperación de oro, en el presente trabajo se sigue la línea de investigación descrita y su contenido se ha dividido en cuatro partes.

En la primera parte se presenta la preparación de membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) (PAA) ó poli(estiren sulfonato) (PSS) y recubiertas con PANI, así como su caracterización mediante mediciones de conductividad eléctrica, espectroscopia de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido. Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de las membranas de AC modificadas con PAA se usaron tres plastificantes, el dimetilftalato (DMF),

Dietilftalato (DEF) y trifenilfosfato (TFF). Una vez plastificadas se recubrieron con PANI y se evaluó su conductividad eléctrica, morfología, propiedades mecánicas y su temperatura de transición vítrea (Tg).

En la segunda parte del trabajo se exhibe el estudio comparativo de los patrones de difracción de rayos-X de cada tipo de membrana preparada, antes y después del recubrimiento con polianilina.

En la tercera parte del trabajo se estudia la aplicación de membranas de AC modificadas con PAA, plastificadas con TFF y recubiertas con PANI en procesos de recuperación de oro, en forma del complejo yodo-yoduro. Se desarrolló un modelo matemático para describir la cinética de adsorción del oro sobre las membranas antes mencionadas.

En la cuarta parte de este trabajo se presenta la obtención de membranas fibrosas de acetato de celulosa y poli(vinil pirrolidona) por el método de electrohilado, el cual es relativamente nuevo.