

20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Escuela Nacional de Estudios Profesionales Zaragoza

DESARROLLO DE UNA MEMBRANA DE ELECTRODO ION-SELECTIVA A PARTIR DE UNA RESINA FENOLICA PARA EL INTERCAMBIO DE IONES NITRATO

T E S I S

Que para obtener el Título de Químico Farmacéutico Bióloga presenta

LETICIA LOPEZ CUEVAS



México, D. F.

1987



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

	Página
INTRODUCCION -----	1
I. FUNDAMENTACION DEL TEMA -----	3
A. Electrodo selectivo de iones -----	3
1. Tipos de electrodos selectivos de iones. ---	5
B. Cálculo formal del voltaje de una celda electroquímica en equilibrio -----	8
C. Cálculo del coeficiente de selectividad -----	15
D. Resinas fenólicas -----	19
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA -----	25
III. OBJETIVOS -----	28
IV. HIPOTESIS -----	29
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL -----	30
A. Material y Equipo -----	30
B. Reactivos -----	30
C. Métodos -----	32
1. Preparación de la resina fenólica -----	32
2. Caracterización de la resina fenólica -----	32
a. Determinación de su espectro de I.R. ---	32
b. Determinación de su espectro de R.M.N. ---	32
c. Contenido de humedad -----	33
d. Solubilidad de la resina fenólica -----	33

e. Determinación de fenoles libres totales--	33
3. Preparación de la membrana -----	35
a. Metodología general -----	35
b. Determinación de la cantidad óptima de <u>ni</u> trato de níquel (II) hexahidratado -----	37
4. Propiedades de la membrana -----	38
a. Contenido de níquel -----	38
b. Respuesta al ion nitrato -----	39
c. Sensibilidad a otros aniones -----	39
d. Contenido de ion nitrato -----	41
e. Contenido de humedad -----	42
5. Celda Electroquímica utilizada -----	43
VI. RESULTADOS -----	46
VII. ANALISIS Y CONCLUSIONES -----	59
VIII. CONCLUSIONES Y PROPUESTAS -----	69
IX. ANEXO -----	70
X. BIBLIOGRAFIA -----	74

## INTRODUCCION

En los estudios realizados sobre membranas de electrodos selectivos de iones, tomando como base la más común de todas, la membrana de vidrio, se enfatiza mucho el problema general que presentan en cuanto a su preparación y su especificidad; pero también las ventajas que representan cuando ya han sido elaboradas, por su fácil manejo y alta reproducibilidad.

Por considerarse como una de las herramientas analíticas de más utilidad desarrolladas en los últimos años, ha conducido a la investigación bibliográfica para la elaboración de las mismas.

Los investigadores que han abierto este campo, entre los cuales se encuentra J. Wyllie [1] quien inició sus estudios con la realización de membranas de poliestireno impregnadas con resinas intercambiadoras, así como también K. Sollner con membranas de collodion y R. Marshall [2] sobre membranas a partir de arcillas. Los autores antes mencionados han publicado sus trabajos en los años 1940's 1950's.

Haciendo un análisis de sus trabajos podemos observar que ninguno de sus electrodos fueron adecuados para emplearse en determinaciones analíticas, sin embargo sientan las bases para poder continuar sus trabajos, agregando a ello las experiencias de autores cuyos trabajos han sido publicados más recientemente.

La manufactura de los electrodos específicos de iones es aún, campo a explorar, y se considera que es sumamente importante, puesto que sería muy conveniente tener para los iones más comunes un electrodo único específico, que posea la extraordinaria facilidad de operación, como lo es el

electrodo de vidrio para el ion hidrógeno, que sea de bajo costo y de fabricación nacional.

En el presente trabajo, se ha logrado elaborar una membrana de electrodo selectiva de iones, útil para cuantificar iones nitrato, elaborada a partir de la preparación de una resina fenólica, de nitrato de níquel (II) hexahidratado, amoniaco en disolución y dibutilftalato, (DBP), como plastificante.

La membrana obtenida en las condiciones experimentales óptimas de preparación, posee un comportamiento próximo al ideal en el intervalo de actividades de nitrato de  $5.5 \times 10^{-4}$  a  $4.92 \times 10^{-4}$  M, pero su respuesta puede ser afectada por la presencia en la disolución de iones tales como sulfatos, fosfatos y nitritos.

## I. FUNDAMENTACION DEL TEMA

### A. Electrodos selectivos de iones

Un electrodo selectivo de iones consiste en una membrana sólida o líquida que responde únicamente a un ion dado y que esta en contacto por una parte, con la disolución del ion a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo (a una actividad fija), la cual esta a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado. La modificación del transporte de materia debido a la presencia de la membrana puede dar lugar a diferencias de potencial electrostático; estos "potenciales de membrana" son función de las disoluciones y pueden relacionarse con la actividad de los iones en las mismas.

El ejemplo más común de un electrodo selectivo de iones, electrodo de vidrio, en el que la membrana construída de un vidrio especial responde a la actividad de los iones hidrógeno.

Aunque desde hace ya muchos años se sabía que la membrana de vidrio era sensible al pH [3], el desarrollo de los electrodos de vidrio no fue inmediato. Por otra parte también se sabía de otros electrodos sensibles a iones diferentes del ion hidrógeno, pero se realizaron muy pocos avances.

Una ventaja de los electrodos selectivos de iones es que pueden construirse, en principio, para cualquier especie iónica, aunque la dificultad de la obtención del electrodo específico de iones proviene de las técnicas que se necesitan para su preparación.

Para que una membrana de electrodo selectivo de iones sea útil, debe tener las siguientes propiedades [10]:

1. Alta selectividad a iones. Las membranas sensibles a cationes deben excluir el paso al anión y viceversa.
2. Baja resistencia eléctrica. Permitir un movimiento casi libre de contraiones a través de la membrana.
3. Alta fuerza mecánica. Tenacidad, dureza, flexibilidad, resistencia a la ruptura, no solo para la vida útil de la membrana, sino también para efectos de construcción y servicio.
4. Alta estabilidad química
5. Que dificulte la formación de precipitados sobre su superficie

Desde el punto de vista analítico, los electrodos constituyen un instrumento muy importante para la determinación de iones, debido a la capacidad que tienen de obtener selectiva y continuamente la actividad de un ion en particular, en una disolución. Esto explica porque los electrodos selectivos de iones han tenido ya numerosas aplicaciones, tales como: determinaciones potenciométricas, estudios cinéticos, investigación de mecanismos de reacción, proyectos biomédicos, etc. [3,4,7,9,10].

## 2. Tipos de Electroodos selectivos de iones

Los electrodos selectivos de iones pueden clasificarse de acuerdo con el estado físico de las sustancias (especies electroactivas) que forman la membrana de electrodo en [3]:

2.1 Electroodos selectivos de iones de membrana sólida, pudiendo ser la membrana homogénea o heterogénea.

2.1.1. De membrana homogénea: la membrana de estos electrodos esta formada por una sustancia muy insoluble, como lo es el LaF<sub>3</sub>, o de vidrio, este último muestra inmovilidad de los grupos aniónicos. Se pueden incluir dentro de este grupo los electrodos de pH y los electrodos selectivos de cationes monovalentes.

2.1.2. De membrana heterogénea: denominados también electrodos de membrana precipitada. La membrana heterogénea se forma cuando una sustancia activa (o mezcla de ellas), se incorpora a un material inerte (goma de silicona, cloruro de polivinilo, etc.) o a un grafito hidrofobizado. Dentro de este tipo se encuentran el electrodo selectivo de plata, cuya membrana esta formada por Ag<sub>2</sub>S; el de Cd, formada por una mezcla de Ag<sub>2</sub>S y CdS; el de Ca, formada por cloruro de polivinilo impregnado con tributilfosfato.

2.2. Electroodos selectivos de iones de membrana líquida.

En estos electrodos, un soporte inerte saturado con una especie iónica (catiónica o aniónica), o una especie no cargada, separa una fase acuosa de otra no acuosa.

Estos electrodos dan una respuesta debido a la presencia de estas especies en la membrana; existen varios tipos de los mismos, aunque no reciben denominación especial.

2.2.1. Electrodo formado por especies cargadas positivamente: permiten el intercambio aniónico y son electrodos selectivos de aniones. Ejemplos: sales cuaternarias de amonio o complejos fenantrolínicos.

2.2.2. Electrodo formado por especies cargadas positivamente: permiten el intercambio catiónico y son electrodos selectivos de cationes. Ejemplo  $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$  para el Ca (II).

2.2.3. Electrodo formado por especies no cargadas: se basan en una disolución de transportadores moleculares de cationes (antibióticos, por ejemplo), que hacen el papel de membrana líquida.

### 2.3. Electrodo especiales

2.3.1. Electrodo de sustrato enzimático: este electrodo selectivo esta recubierto con una capa que contiene una enzima que produce la reacción del sustrato (sustancia orgánica o inorgánica), para producir una especie a la cual es sensible el electrodo.

Algunos de estos electrodos se encuentran representados esquemáticamente en la figura 1.1. [3,6].

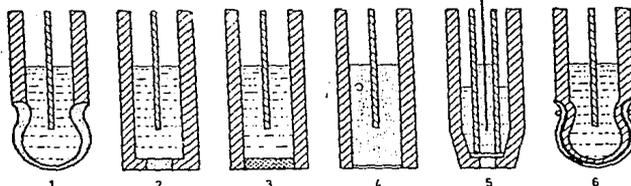


FIG. 1.1 Tipos de electrodos: 1. Electrodo de vidrio. 2. Electrodo de membrana sólida homogénea. 3. Electrodo de membrana sólida heterogénea. 4. Electrodo de membrana precipitada. 5. Electrodo de membrana líquida. 6. Electrodo de enzimas.

Los electrodos de membrana tienen en común:

1. Que se basan en el establecimiento de una diferencia de potencial entre las dos caras de la membrana que separa dos disoluciones de concentración distinta de la especie a determinar. Una de estas disoluciones es de concentración conocida, determinandose la de la otra por la diferencia de potencial de la celda.

2. Que la diferencia de potencial establecida tienen como principal componente el cambio de energía asociado a la transferencia de masa (por cambio iónico, extracción, etc.) a través de la membrana.

Por lo tanto, estos electrodos son fundamentalmente distintos a los que implican una transferencia electrónica.

3. Algunos de ellos cumplen la ley de Nernst, en un cierto intervalo de actividades de las especies electroactivas.

## B. Cálculo formal del voltaje de una celda electroquímica en equilibrio

El cálculo formal del voltaje de una celda electroquímica en equilibrio puede obtenerse a partir de los conceptos básicos de potencial químico y potencial electroquímico. A continuación se muestra la manera de hacer este cálculo. [6]

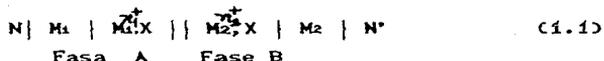
Considérese el caso general de una celda electroquímica constituida por un metal  $M_1$  sumergido en una disolución de sus iones (fase A) y un metal  $M_2$  sumergido también en una disolución de sus iones (fase B) y separados los compartimientos por un material conductor, por ejemplo, una membrana (como la elaborada en este trabajo). Los metales N y N' (o fases) representan las terminales de, por ejemplo, un instrumento de medida (milivoltímetro).

La celda electroquímica esta esquematizada por la figura 1.2.



Figura 1.2. Esquemización de una celda electroquímica.

la cual se representa por:

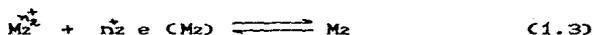


En el electrodo de la izquierda:



donde  $e(M_1)$  significa que los electrones involucrados se encuentran en la fase  $M_1$ .

y en el de la derecha el equilibrio correspondiente es:



El voltaje de la celda será la diferencia de potenciales internos entre las terminales N y N', que a su vez, es la suma de todas las diferencias de potenciales internos entre cada una de las fases en contacto:

$$\begin{aligned} E &= \phi^{N'} - \phi^N \\ &= (\phi^{N'} - \phi^A) + (\phi^A - \phi^B) + (\phi^B - \phi^C) + (\phi^C - \phi^D) + (\phi^D - \phi^E) \end{aligned} \quad (1.4)$$

donde  $\phi$  representa el potencial interno de cada fase.

El cálculo de cada una de estas diferencias de potenciales internos se detalla a continuación.

Para la reacción (1.2), el estado de equilibrio se expresa por la igualdad de los potenciales electroquímicos:

$$\bar{\mu}_{M_1} = \bar{\mu}_{M_1^{n_1^+}} + n_1^+ \bar{\mu}_{e, M_1} \quad (1.5)$$

y como para cualquier especie  $i$  en una fase  $\alpha$ , el potencial electroquímico está dado por:

$$\bar{\mu}_{i, \alpha} = \mu_{i, \alpha} + ZiF\phi^\alpha \quad (1.6)$$

entonces (1.5) queda:

$$\mu_{M_1} = \mu_{M_1}^{\circ, A} + n_1 F \phi^A + n_1 \mu_{e, M_1} - n_1 F \phi^{M_1} \quad (1.7)$$

El potencial químico de una especie  $i$  en una fase  $\alpha$  está dado por:

$$\mu_{i, \alpha} = \mu_{i, \alpha}^{\circ} + RT \ln Q_{i, \alpha} \quad (1.8)$$

donde  $Q_i$  es la actividad de la especie  $i$  en la fase  $\alpha$ , por lo que, de la ecuación (1.7) se obtiene la diferencia de potenciales internos de las fases A y  $M_1$ :

$$\phi^A - \phi^{M_1} = \frac{\mu_{M_1} - \mu_{M_1}^{\circ, A} - RT \ln Q_{M_1}^{\circ, A} - n_1 \mu_{e, M_1}}{n_1 F} \quad (1.9)$$

De manera similar, para la reacción (1.3) el estado de equilibrio se expresa por:

$$\bar{\mu}_{M_2}^{\circ, B} + n_2 \mu_{e, M_2} = \bar{\mu}_{M_2} \quad (1.10)$$

y utilizando las expresiones (1.6) y (1.8), se obtiene la diferencia de potenciales internos entre las fases B y  $M_2$ :

$$\phi^B - \phi^B = \frac{\mu_{M_2}^{\circ, B} + RT \ln Q_{M_2}^{\circ, B} + n_2 \mu_{e, M_2} - \mu_{M_2}}{n_2 F} \quad (1.11)$$

La expresión  $(\phi^{M_1} - \phi^B)$  representa la diferencia de potencial de contacto entre las fases metálicas  $M_1$  y N. Si ambas fases están en equilibrio, los electrones pueden pasar de una fase a la otra y la condición de equilibrio se expresa por la igualdad de los potenciales electroquímicos de los electrones de ambas fases:

$$\bar{\mu}_{e, M_1} = \bar{\mu}_{e, N} \quad (1.12)$$

utilizando la ecuación 1.6:

$$\mu_{e,M_1} - F\phi^{M_1} = \mu_{e,N} - F\phi^N \quad (1.13)$$

por lo que la diferencia de potencial en contacto entre las fases  $M_1$  y  $N$  es:

$$\phi^{M_1} - \phi^N = \frac{\mu_{e,M_1} - \mu_{e,N}}{F} \quad (1.14)$$

Procediendo de la misma manera, la diferencia de potencial de contacto entre las fases  $N'$  y  $M_2$  esta dada por:

$$\phi^{N'} - \phi^{M_2} = \frac{\mu_{e,N'} - \mu_{e,M_2}}{F} \quad (1.15)$$

La expresión  $(\phi^B - \phi^A)$  representa la diferencia de potencial de unión líquida  $E_j$ , entre ambos lados del material de separación de las semiceldas.

Si la región de unión se divide en un número infinito de elementos de volumen, teniendo composiciones que varían ligeramente desde la composición de la fase B hasta la fase A, el transporte de carga a través de cada uno de estos elementos involucra a cada especie cargada  $i$  en ese elemento, y para cada faraday pasado, se deben mover  $t_i/|Z_i|$  moles; donde  $t_i$  es el número de transporte de la especie  $i$ .

Así, el cambio de energía libre electroquímica debido al movimiento de cualquier especie  $i$  es  $(t_i/Z_i) d\bar{\mu}_i$ ; entonces para todas las especies:

$$d\bar{g} = \sum_i (t_i/Z_i) d\bar{\mu}_i \quad (1.16)$$

integrando, desde la fase A hasta la fase B:

$$\int_A^B d\bar{\sigma} = 0 = \sum_l \int_A^B (ct_i Z_l) d\bar{\sigma} \quad (1.17)$$

si  $\mu$  es el mismo en A y B:

$$\sum_l \int_A^B (ct_i Z_l) R T d \ln Q_i + \sum_l t_i F \int_A^B d\phi = 0 \quad (1.18)$$

y como  $\sum t_i = 1$ ,

$$F \int_A^B d\phi = - \sum_l \int_A^B (ct_i Z_l) R T d \ln Q_i \quad (1.19)$$

obteniéndose para el potencial de unión:

$$E_j = \phi^B - \phi^A = - \frac{R T}{F} \sum_l \int_A^B (ct_i Z_l) d \ln Q_i \quad (1.20)$$

Aplicando esta ecuación al caso de la celda mostrada se obtiene:

$$E_j = \phi^B - \phi^A = - \frac{R T}{F} \left[ \frac{t_{M_2}^{n_2^+}}{n_2} \ln \frac{Q_{M_2^+, B}}{Q_{M_2^+, A}} + t_x \ln \frac{Q_{X, A}}{Q_{X, B}} \right] \quad (1.21)$$

Sumando todas las diferencias de potencial calculadas, el voltaje de la celda es:

$$E = \frac{\mu_{e, N^+} - \mu_{e, M_2} + \mu_{M_2^+, B} + R T \ln \frac{Q_{M_2^+, B}}{Q_{M_2^+, A}} + n_2^+ \mu_{e, M_2} - \mu_{M_2}}{F} +$$

$$+ E_j + \frac{\mu_{M_1} - \mu_{M_1^+, A} - R T \ln \frac{Q_{M_1^+, A}}{Q_{M_1^+, A}} - n_1^+ \mu_{e, M_1} + \mu_{e, M_1} - \mu_{e, N}}{F}$$

(1.22)

simplificando:

$$E = \frac{\mu_{e,N'} - \mu_{e,N}}{F} + \frac{\mu_{M_2}^{\circ} - \mu_{M_2} + RT \ln \alpha_{M_2}^{\pm}}{n_2 F} + E_j + \frac{\mu_{M_1} - \mu_{M_1}^{\circ} - RT \ln \alpha_{M_1}^{\pm}}{n_1 F} \quad (1.23)$$

Las terminales N y N' del instrumento de medida son construidas del mismo metal, por lo que:

$$\mu_{e,N'} = \mu_{e,N} \quad (1.24)$$

Además, el potencial estandar de cada electrodo se define por:

$$E_2^{\circ} = \frac{\mu_{M_2}^{\circ} - \mu_{M_2}}{n_2 F} \quad \text{y} \quad E_1^{\circ} = \frac{\mu_{M_1}^{\circ} - \mu_{M_1}}{n_1 F} \quad (1.25)$$

$$\text{donde: } E_2^{\circ} = E_{M_2/M_2}^{\circ} \quad \text{y} \quad E_1^{\circ} = E_{M_1/M_1}^{\circ}$$

por lo que:

$$E = \left[ E_2^{\circ} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \alpha_{M_2}^{\pm} \right] - \left[ E_1^{\circ} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \alpha_{M_1}^{\pm} \right] + E_j \quad (1.26)$$

Los términos entre paréntesis, son los potenciales de los electrodos M<sub>2</sub> y M<sub>1</sub> por la ecuación de Nerst. Finalmente:

$$E = E_2^{\circ} - E_1^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} + E_j \quad (1.27)$$

$$\text{donde: } \alpha_2 = \alpha_{M_2}^{\pm} \quad \text{y} \quad \alpha_1 = \alpha_{M_1}^{\pm}$$

Si los electrodos utilizados son iguales, la ecuación queda de la forma:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + E_j \quad (1.28)$$

Si sustituimos el valor de las constantes a 25° C, y transformamos el logaritmo a base 10, obtenemos que el voltaje de celda esta dado por:

$$E_{cel} = 0.0592 \log a_2 - 0.0592 \log a_1 + E_j \quad (1.29)$$

Si en uno de los compartimientos la actividad de la especie es constante y en el otro varia, la ecuación se puede escribir:

$$E_{cel} = 0.0592 \log a_2 + E_j' \quad (1.30)$$

donde  $E_j'$  involucra los términos:

$$E_j' = E_j - 0.0592 \log a_1 \quad (1.31)$$

Por lo que en un trazo de  $E_{cel}$  contra  $\log a_2$  será lineal y de pendiente igual a 0.0592 V (por cada variación de 10 unidades de actividad, el voltaje de la celda se modificará 59.2 mV).

### C. Cálculo del coeficiente de Selectividad

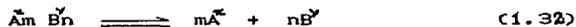
Los electrodos selectivos de iones tienen la ventaja de que, en principio, pueden obtenerse a partir de cualquier especie iónica, pero su utilización esta limitada por la dificultad que presentan de poder distinguir un ion en presencia de otros iones, especialmente los que tienen el mismo signo. La selectividad de un electrodo se refiere a su capacidad de distinguir diferentes especies iónicas presentes en una disolución en contacto con el electrodo.

Por tanto, se dice que un electrodo es idealmente específico cuando su potencial no es afectado por ninguna de las especies iónicas, excepto por el ion para el cual el electrodo ha sido diseñado.

El efecto de interferencia producido por otros iones puede evaluarse cuantitativamente, con el objeto de determinar las concentraciones máximas tolerables de los iones interferentes en las medidas de las actividades de los iones de interés (3,11).

Así, la presencia del ion interferente afectará la actividad del ion para el cual el electrodo es selectivo. La magnitud del efecto interferente se puede obtener de la siguiente manera:

Considerese que el ion interferente procede de un electrolito del tipo:



donde A = catión; B = anión;  $m + n = \nu$ ;  $\nu$  = número total de iones que se obtienen al disociarse totalmente el electrolito.

La actividad iónica media del electrolito está definida por:

$$\underline{\alpha}_{\pm}^j = \alpha_A^m \alpha_B^n \quad (1.33)$$

donde  $\alpha_A$  y  $\alpha_B$  son las actividades del catión y anión, respectivamente.

Despejando  $\alpha_B$  de la ecuación (1.33) tenemos:

$$\alpha_B^n = \frac{\alpha_{\text{elect}}}{\alpha_A^m} = \alpha_{\text{elect}} \alpha_A^{-m} \quad (1.34)$$

y

$$\alpha_B = \alpha_{\text{elect}}^{1/n} \alpha_A^{-m/n} \quad (1.35)$$

similarmente, para  $\alpha_A^m$

$$\alpha_A^m = \frac{\alpha_{\text{elect}}}{\alpha_B^n} = \alpha_{\text{elect}} \alpha_B^{-n} \quad (1.36)$$

y

$$\alpha_A = \alpha_{\text{elect}}^{1/m} \alpha_B^{-n/m} = \alpha_{\text{elect}}^{1/m} \alpha_B^{m/n} \quad (1.37)$$

En base a las ecuaciones (1.35) y (1.37), podemos escribir la expresión general

$$\alpha_i = k \frac{\alpha_{\text{elect}}^{1/m}}{\alpha_j^n} \quad (1.38)$$

donde

$j$  = contraión de  $i$ ;  $\Omega$  = carga de  $i$  ( $+$  o  $-$ );  $m\Omega$  = carga del anión  $Z$ ;  $n$  = número de iones  $i$  en la disolución;  $k = \alpha_{\text{elect}}$ , que es una constante para el electrolito, y el exponente  $1/m$ , se determina según la ecuación (1.35) y (1.37).

Así la actividad para la especie  $i$  esta dada por:

$$a_i = k \alpha_j^{z/n} \quad (1.39)$$

Por otro lado sabemos que el voltaje de la celda esta dado por la ecuación (1.30), y que para un ion univalente

$$E_{cel1} = 0.0592 \log \alpha_{M_2, B} + E_j'$$

y debido a que puede existir respuesta a otros iones, presentes en la disolución,  $E_{cel}$  cambia. Este cambio puede deberse a una contribución al valor de  $\alpha_{M_2, B}$  y como la actividad del ion interferente esta dada por la ecuación (1.39), se introduce como una suma al valor de  $\alpha_{M_2, B}$  en la ecuación anterior.

$$E_{cel2} = 0.0592 \log (\alpha_{M_2, B} + k \alpha_j^{z/n}) + E_j' \quad (1.40)$$

donde  $E_{cel1}$  = voltaje de la celda sin la presencia de interferentes;  $E_{cel2}$  = voltaje de la celda cuando existe en la disolución una determinada concentración de interferente.

Para poder conocer el término  $k \alpha_j^{z/n}$  se pueden preparar disoluciones de tal manera que contengan al ion para el cual el electrodo es sensible y al ion interferente, a distintas concentraciones, así, el término  $E_j$  no se verá considerablemente alterado (si la concentración de  $i$  es pequeña). Las consideraciones anteriores nos permiten restar la ecuación (1.30) de la ecuación (1.40) y así obtener:

$$E_{cel2} - E_{cel1} = 0.0592 \log \left[ \frac{\alpha_{M_2, B} + k \alpha_j^{z/n}}{\alpha_{M_2, B}} \right] \quad (1.41)$$

Despejando  $k \alpha_j^{z/n}$ , la ecuación queda de la forma:

$$k \alpha_j^{z/n} = \frac{n(E_2 - E_1)}{59.2} - \alpha_{m_2, B} \quad (1.42)$$

Dado que no se conocen las actividades de los iones interferentes en las condiciones de trabajo, solo se reportan los productos  $k \alpha_j^{z/n}$ , los cuales nos ayudan a conocer el porcentaje de error causado en las mediciones por la presencia de tales contaminantes y esta dado por la ecuación:

$$\% \text{ de error} = \frac{E_{\text{cel1}} - E_{\text{cel2}}}{E_{\text{cel1}}} \times 100$$

y de las ecuaciones (1.30) y (1.40) se obtiene

$$\% \text{ de error} = \frac{\log \alpha_{m_2, B} - \log (\alpha_{m_2, B} + k \alpha_j^{z/n})}{\log \alpha_{m_2, B}} \times 100 \quad (1.43)$$

#### D. RESINAS FENOLICAS

Se han preparado membranas selectivas de iones a partir de materiales poliméricos, como son, resinas epóxicas, de collodion y fenólicas. Los primeros dos materiales al incorporarles un ion metálico (por ejemplo, en forma de dimetilglioximato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ , etc.) no han mostrado resultados satisfactorios frente a cierto tipo de cationes y aniones; debido quizá, a que la polimerización no es completa y/o a que la resistencia eléctrica de estas membranas, es casi tan alta, como cuando se encuentran sin ningún tipo de ion incorporado en las mismas [19].

Es así como las resinas de tipo fenólico han ofrecido los mejores resultados en la preparación de membranas selectivas de iones y es importante describir como es que se forman tales resinas y dar a conocer su posible estructura.

Se han realizado una serie de estudios acerca de los catalizadores ácidos y básicos que se han utilizado en la preparación de resinas fenólicas, así como también la relación [4] molar entre el fenol y el formaldehído para su obtención.

Dependiendo del catalizador empleado, se obtienen dos tipos de materiales poliméricos, como son:

1. Las resinas RESOL obtenidas mediante catálisis alcalina, en las que por lo general se utiliza un ligero exceso de formaldehído y por ser termofijas no requieren de un agente de curado.

2. Las resinas NOVOLACK, preparadas mediante catálisis ácida con menos de una mol de formaldehído por mol de fenol; tienen la característica de ser termoplásticas y por lo tanto requieren de un agente de curado, como por ejemplo, la

hexametilentetraamina.

Cuando se obtienen resinas ya sea del tipo Novolack o Resol de alto peso molecular, pueden observarse diferentes características tales como: [13]

i. Si el polímero es líquido, será soluble en ciertos disolventes orgánicos.

ii. Si el polímero es sólido, es esencialmente insoluble, pero se hincha con disolventes orgánicos sufren ablandamiento con calor y no fluyen.

iii. Si el producto es insoluble, no se ablanda por calor y no se hincha con disolventes orgánicos, significa entonces que el polímero está en un estado de alto entrecruzamiento.

En general, el tipo de catálisis y la relación molar de los reactivos utilizados determina definitivamente la estructura molecular y por lo tanto las propiedades físicas de las resinas.

Se usa frecuentemente una relación molar de 0.5:0.8 de formaldehído y fenol, respectivamente, cuando se utiliza un catalizador ácido, para la formación de resinas Novolack. Los productos Novolack son termoplásticos y generalmente son sólidos quebradizos y frágiles, los cuales reaccionan con varias sustancias entrecruzadoras que confieren las propiedades finales a la resina.

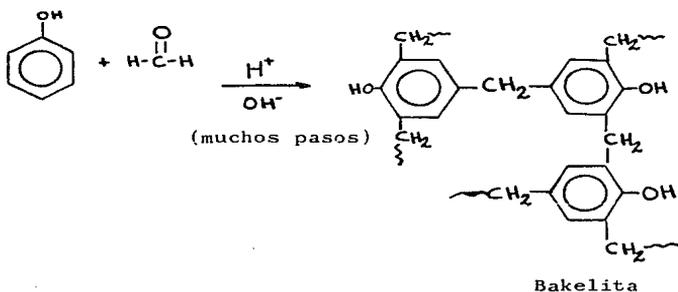
Se utilizan altas relaciones molares tales como, 1:3 de formaldehído y de fenol y condiciones de catálisis básica, para producir Resoles.

Los pesos moleculares de los Resoles son generalmente menores a los del tipo Novolack.

Adición del Fenol al Formaldehído:Reacciones de Polimerización por Condensación: [13]

En la reacción que ocurre entre el fenol y el formaldehído se forman resinas como la bakelita.

La reacción general es:



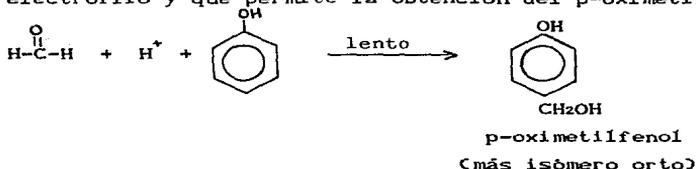
Los intermediarios clave en la reacción son el *o*- y el *p*-oximetilfenol que reaccionan con otras moléculas de formaldehído y/o fenol para producir el material polimerizado, el cual tiene un alto peso molecular. La estructura de la bakelita es sólo una pequeña parte del polímero, pero muestra la disposición de las moléculas de fenol.

Para la obtención del prepolímero, se han propuesto varios posibles mecanismos dependiendo del tipo de catalizador utilizado:

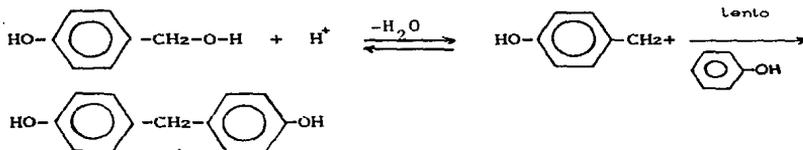
Mecanismo I (Catalizador ácido)

El primer paso es la protonación del formaldehído, que le proporciona al carbono del carbonilo un carácter más electrofílico. El anillo aromático en el fenol está altamente

activado y experimenta una sustitución electrofílica aromática (SEA) con el formaldehído protonado, que sirve como electrófilo y que permite la obtención del p-oximetilfenol:



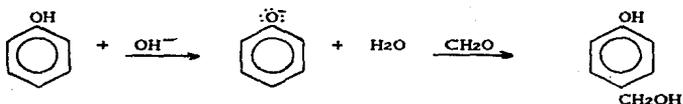
El oximetilfenol sigue reaccionando por protonación del grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , que pierde agua para producir el catión bencílico estable. El carbocatión reacciona entonces con otra molécula de fenol (o fenol sustituido) por SEA, considerando el enlace metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) entre dos moléculas de fenol. Tales reacciones se muestran a continuación:



El compuesto diarilo reacciona entonces con más formaldehído y fenol para dar lugar a la bakelita y a otros polímeros resinosos.

Mecanismo II (Catalizador básico)

Al poseer el fenol propiedades ácidas, la presencia de una base provocara una reacción ácido-base, formandose el anión fenolato, el cual reacciona con formaldehído para obtener el oximetilfenol.



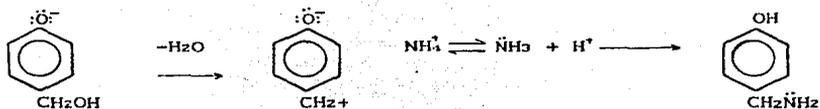
Los demás pasos ocurren de una manera similar al mecanismo anterior hasta formar la resina fenólica tipo resol.

Mecanismo III (Mecanismo propuesto, cuando se utiliza NH<sub>4</sub>OH como catalizador).

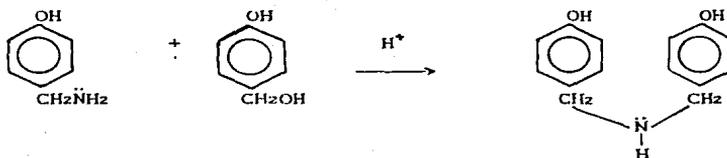
Como este catalizador posee características básicas, lo primero que se propone, es que ocurra también una reacción ácido-base como la mostrada anteriormente. En la siguiente serie de reacciones se muestra el mecanismo propuesto, cuando se utiliza NH<sub>4</sub>OH como catalizador:

1er. Paso. Reacción ácido-base, entre el fenol y la base para formar el anión fenolato, que al reaccionar con el formaldehído forma el oximetilfenol (igual al mecanismo II).

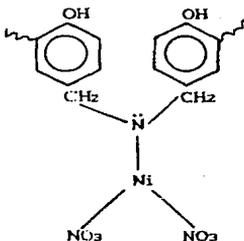
2do. Paso. Pérdida de agua y adición del amoníaco, para formar una amina primaria.



3er. Paso. Unión con otras moléculas (polimerización)



4o. Paso. Complejación con la sal de níquel.



La formación de este complejo da las propiedades conductoras y de sensibilidad al ion nitrato a este material que a diferencia de la bakelita tradicional, que es un aislante.

## II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La búsqueda bibliográfica acerca de las membranas selectivas de iones ha sugerido que los materiales que proporcionan los mejores resultados en la construcción de las mismas, son del tipo polimérico dada su capacidad para formar redes macromoleculares de alta estabilidad química, en las cuales, se pueden encontrar los grupos ionizables para el intercambio iónico.

Así, por lo anterior, se requiere sintetizar una resina polimérica, que funcione como soporte para incorporar a un ion metálico adecuado que permita construir una membrana que pueda dar una respuesta sensible al ion nitrato, cuando forme parte de una celda electroquímica.

Se ha seleccionado una resina de condensación tipo fenólica, debido a que en la literatura científica consultada se ha reportado [19] que se obtienen buenos resultados en la preparación de membranas selectivas de iones.

Este tipo de resinas, presenta estabilidad en disoluciones alcalinas, que no poseen otro tipo de resinas, como las del tipo epóxico o de collodion [14]; además, su preparación tanto a nivel industrial como de laboratorio es de cierta facilidad.

Aprovechando las características del ion Ni (II) y en especial su capacidad para formar complejos cuadrados, del tipo bis-quelatos en los cuales los ligandos pueden ser etilendiaminas sustituidas como la N, N', N', N'-tetrametiletilendiamina o estilbendiamina, como por ejemplo la de la figura 2.1.

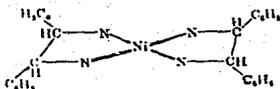


Figura 2.1.

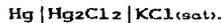
es de esperarse que el Ni (II) pueda coordinarse a través de un nitrógeno incorporado en la red de la bakelita (ver capítulo I, sección D, complejo con Ni).

Ahora bien, la celda electroquímica quedara construida por la membrana propiamente dicha, dos electrodos de calomel, por la disolución de referencia de nitrato de potasio (0.1 M, en ácido cítrico 0.1 ND) y por la disolución problema (en ácido cítrico 0.1ND).

La representación de la celda es:



En cada electrodo se calomel, se tiene:



La fem de la celda se espera que este dada por la ecuación (1.30)

$$E_{\text{cel}} = 0.0592 \log a_{\text{M}_2} + E_j'$$

Por lo que en un trazo de Ecel contra  $\log a_{\text{NO}_3^-}$  mostrará una relación lineal cuya pendiente tendrá un valor de 0.0592 (59.2 mV), lo que significa que por cada aumento o disminución de 10 veces de actividad del  $\text{NO}_3^-$ , el voltaje de celda cambiará 59.2 mV.

Para conocer que tipo y en que concentraciones ciertos iones pueden afectar la respuesta al ion nitrato de la membrana preparada, se utiliza la ecuación (1.42)

$$k \frac{z_j}{\alpha_j} = \alpha_{\text{H}_2\text{B}}^{z_j} 10^{-\frac{n(E_2 - E_1)}{59.2}} - \alpha_{\text{H}_2\text{B}}^{z_j}$$

a partir de la cual se puede calcular el producto  $k \frac{z_j}{\alpha_j}$  y por lo tanto se podrá calcular el porcentaje de error causado en la medición por la presencia de iones interferentes (ver capítulo I, sección C).

Por lo anterior, se supone posible la elaboración de una membrana de electrodo selectiva de iones, útil para la cuantificación de iones nitrato.

### III. OBJETIVOS

Objetivo general. Desarrollar una técnica adecuada para la obtención de una membrana de electrodo selectiva de iones nitrato, a partir de una resina fenólica, con el objeto de poder cuantificar en una disolución problema, el contenido de los mismos, haciendo uso de una celda electroquímica.

#### Objetivos Particulares.

1. Obtener la cantidad óptima de catalizador para la elaboración de una resina de condensación tipo fenólica, soluble, y fácil de manipular.
2. Elaborar una membrana, estable al medio y sensible a nitratos, a partir de la resina propiamente dicha, del nitrato de níquel (II) hexahidratado y del plastificante, en las concentraciones y condiciones experimentales que proporcionen los mejores resultados.
3. Caracterizar las membranas obtenidas mediante las técnicas más adecuadas y disponibles para su mejor reproducibilidad.

#### IV. HIPOTESIS

La elaboración de una membrana de electrodo selectiva a iones nitratos, permitirá determinar cuantitativamente los iones nitrato de una disolución problema.

## V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### A. MATERIAL Y EQUIPO

1. Equipo para reflujo
2. Cajas petri de 100 mm de diámetro
3. Celda electroquímica
4. Electrodo de calomei marca Corning
5. Multímetro de alta impedancia marca Hewlett-Packard 3478 A
6. Espectrofotómetro marca Pye Unicam SP1050
7. Espectrómetro para protones marca Varian EM 360 L
8. Equipo para titulación por volumetría
9. Aparato para destilación por vapor
10. Agitador magnético marca Magnestir
11. Agitador metabólico marca Mapsa HL 118
12. Vernier Starret Tools

### B. REACTIVOS

- |  |            |
|--|------------|
| 1. Fenol R.A.  | J.T. Baker |
| 2. Formaldehído al 37%   | Merck      |
| 3. Nitrato de níquel (II) hexahidratado                            | Merck      |
| 4. Hidróxido de amonio al 28 %                                     | Merck      |
| 5. Alcohol etílico R.A.  | Merck      |
| 6. Nitrato de potasio R.A.   | J.T. Baker |
| 7. Nitrato de sodio R.A.   | J.T. Baker |
| 8. Dibutilftalato (DBP) G.T.                                       | Egon-Meyer |
| 9. Bis(2-etilhexil)adipato (DOA) G.T.                              | Egon-Meyer |
| 10. Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético(EDTA)<br>R.A. | J.T. Baker |
| 11. Azul de hidroxinaftol R.A.                                     | Merk       |
| 12. Murexida R.A.  | Merk       |

13. Ácido cítrico R. A.	J. T. Baker
14. Hidróxido de sodio G. T.	Tec. Monterrey
15. Bromuro de sodio R. A.	J. T. Baker
16. Bromato de sodio R. A.	J. T. Baker
17. Tiosulfato de sodio	J. T. Baker
18. Almidón R. A.	Merck
19. Ácido sulfúrico al 98%	Merck
20. Cloruro de sodio R. A.	J. T. Baker
21. Fosfato diácido de sodio R. A.	Merck
22. Fosfato monoácido de sodio R. A.	Merck
23. Nitrato de plata R. A.	Merck
24. Dicromato de potasio R. A.	J. T. Baker
25. Nitrito de sodio R. A.	J. T. Baker
26. Bromuro de potasio R. A.	J. T. Baker
27. Sulfato de potasio R. A.	J. T. Baker
28. Agua tridestilada	Sigma

### C. MÉTODOS

1. Preparación de la resina fenólica [15]. En un matraz de fondo esférico, provisto de un refrigerante y un termómetro se colocan 25 g de fenol (0.265 moles), 9.25 g de formaldehído al 37% e hidróxido de amonio al 28% como catalizador. La cantidad óptima de catalizador (1-2%) se determina probando concentraciones desde el 0.5% hasta el 10% del mismo, en relación al peso total del prepolímero. Los resultados de estas pruebas se dan en el capítulo VI, tabla 6.1. Se controla la temperatura a 65° con ayuda de una canastilla de calentamiento y un reóstato, durante 16 horas y agitando ocasionalmente. Al finalizar este período, se obtiene la bakelita, que es un líquido claro viscoso y muy soluble en etanol.

El subproducto de la reacción de condensación, agua, se decanta y a la resina fenólica se agregan 20 ml de etanol absoluto, se agita con una varilla de vidrio hasta lograr homogeneidad. La disolución se coloca en una probeta y se lee el volumen, se deja semidestapada durante varios días hasta que se observe que ya no varía el volumen, lo cual significa que el exceso de agua de condensación se ha eliminado.

### 2. Caracterización de la resina fenólica

a. Determinación de su espectro de infrarrojo (I.R.). Se coloca una muestra adecuada en un Espectrofotómetro, CPye-Únicam SP 1050) en película y se obtiene su espectro. Este se muestra en la figura A-1 del anexo I.

b. Determinación de su espectro de resonancia magnética nuclear (RMND). Se pesan 40mg de la resina fenólica y se colocan en dimetilsulfoxido deuterado (d6) en la celda correspondiente de un Espectrómetro de resonancia magnética nuclear para protones, (Varian EM 360 L), empleando como referencia interna tetrametilsilicio. El espectro correspondiente se muestra en la figura A-2 del anexo I, y concuerda con el reportado [16].

c. Contenido de humedad. En un pesafiltros se pesa 1.0 g de resina fenólica y se colocan en una estufa de vacío (marca PSG, modelo 368 A) sobre pentóxido de fosforo, durante 6 horas. Se retira y se pesa nuevamente. Se introduce el pesafiltro por dos horas más en la estufa de vacío y se vuelve a pesar. Se repite el mismo procedimiento hasta obtener un peso constante. Se calcula el porcentaje de humedad por diferencia de peso. Se obtuvo un 21.34% de humedad en el prepólímero.

d. Solubilidad de la resina fenólica. En varios tubos de ensayo se pesa 0.5 g de la resina. En uno de los tubos con resina se agregan poco a poco cantidades iguales de etanol, hasta observar su completa disolución. Repetir el mismo procedimiento con disolventes tales como acetona, metanol, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y dimetilsulfóxido. Se reporta la solubilidad en términos cualitativos, en la tabla 6.2.

e. Determinación de fenoles libres totales [16]. Colocar 10 g de la resina fenólica en un matraz de 500 ml y adicionar 100 ml de hidróxido de sodio al 10% en peso. Hervir el contenido del matraz por aproximadamente 10 min. Ajustar el

pH de la disolución a 4.5 utilizando ácido sulfúrico al 20% en volumen. Filtrar la resina precipitada y lavar bien con agua fría. Transferir el filtrado y los lavados, los cuales contienen a los fenoles libres, a un matraz volumétrico de 500 ml, diluir hasta la marca y agitar vigorosamente. Transferir 250 ml de esta disolución a un aparato de destilación por vapor. Destilar hasta obtener 350-500 ml de destilado, colectándolo en un matraz volumétrico de 500 ml. Diluir hasta la marca con agua y mezclar bien. Colocar 250 ml de la disolución anterior en un matraz para iodo de 500 ml, adicionar 50 ml de la disolución 0.1 N de bromuro de potasio-bromato de potasio previamente valorado [17] y 10 ml de ácido sulfúrico al 20 % en volumen. Colocar 10 ml de la disolución acuosa de yoduro de potasio al 10 % en peso dentro del matraz procurando que el bromo no se escape. Llevar a cabo la determinación simultánea de bromo con una prueba en blanco y permitir que ambos matraces reposen en la oscuridad por una hora. Adicionar 15 ml más de la disolución de yoduro de potasio al 10 % en peso a cada uno de los matraces, tomando las precauciones usuales para prevenir la pérdida de bromo. Titular el iodo liberado con disolución de tiosulfato de sodio 0.1N previamente valorado [17] hasta que el color de la disolución pase a un color pálido; adicionar 5 ml de cloroformo para disolver el precipitado de tribromofenol, ya que este absorbe cantidades apreciables de iodo, y completar la titulación después de adicionar almidón como indicador. La cantidad de fenol se calcula por la diferencia entre el blanco y la muestra. Se obtuvo un 0.585 % de fenol libre en la muestra.

### 3. Preparación de la membrana

a. Metodología general. En un vaso de precipitados de 10 ml se colocan 0.85 g de prepolímero, se adiciona 1 ml de etanol absoluto y se agita hasta lograr homogeneidad. En otro vaso de precipitados de 10 ml colocar 0.106 g de plastificante, 0.11 g de nitrato de níquel (II) hexahidratado y 1 ml de etanol absoluto, agitar hasta lograr homogeneidad. Se mezclan los contenidos de ambos vasos. La disolución anterior se traspasa a una caja petri de 100 mm de diámetro, el vaso contenedor se lava con 0.5 ml de etanol absoluto, dos veces, se adicionan los lavados a la disolución contenida en la caja petri y se homogeniza. La caja petri se coloca en una estufa a temperatura ambiente. Aumentar la temperatura 20° C cada hora hasta llegar a la temperatura de 130° C.

Mantener a 130° C durante 12 horas. Enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. La membrana se humedece con 25 ml de agua tridestilada Sigma a 65° C, durante 30 min., se retira la membrana de la caja petri y se mantiene en agua.

Se preparan membranas bajo las mismas condiciones anteriores variando tipo y concentración de plastificante, con el objeto de obtener las condiciones óptimas, como se observa en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Condiciones experimentales para la determinación de la concentración y tipo de plastificante óptimos en la membrana.

Membrana	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
gramos de prepolímero	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
gramos de DBP (%)	0.105 (12.5%)	0.42 (50%)	0.00	0.00	0.00	0.00
gramos de DOA (%)	0.00	0.00	0.105 (12.5%)	0.212 (25%)	0.00	0.00
gramos de etilengli col	0.00	0.00	0.00	0.00	0.042 (5%)	0.212 (25%)

La elección del mejor tipo y concentración de plastificante se realiza cualitativamente manipulando dichas membranas al observar su flexibilidad, su resistencia a la ruptura y su facilidad para ser cortadas en disco sin que sufran fracturas.

La que mejor comportamiento mecánico mostró, es la membrana M-1.

b. Determinación de la cantidad óptima de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Una vez elegido el tipo y concentración óptimas de plastificante, se preparan membranas variando la concentración de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  desde un 5 % hasta un 40 % en relación al peso total de la membrana de acuerdo a las condiciones generales de preparación ya mostradas, como se muestra en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Experimentos realizados para la determinación de la cantidad óptima de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en la membrana.

Membrana	Cantidad en g DBP (12.5%)	Cantidad en g de prepolímero	Cantidad en g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%)
M-0.057	0.105	0.85	0.057 (5.6%)
M-0.114	0.105	0.85	0.114 (10.65%)
M-0.228	0.105	0.85	0.228 (19.19%)
M-0.270	0.105	0.85	0.270 (21.95%)
M-0.3419	0.105	0.85	0.341 (25.25%)
M-0.456	0.105	0.85	0.456 (32.25%)
M-0.569	0.105	0.85	0.569 (37.25%)

Se evalúa la mejor concentración en función de su respuesta al ion nitrato, a las propiedades de la membrana (grosor, níquel incorporado, etc.). Esto se reporta en la sección de resultados, en las figuras 6.1 y 6.2.

#### 4. Propiedades de la Membrana.

a. Contenido de níquel. El agua de humedecimiento de cada membrana se transfiere a un matraz volumétrico de 25 ml y se completa con agua tridestilada sigma hasta el aforo. Se vacía el contenido a un matraz erlenmeyer y se toman 5 ml para evaluar el contenido de iones nitrato, posteriormente; a los 20 ml restantes se les agregan 10 ml de hidróxido de amonio al 29%, unas gotas de disolución indicadora de murexida recién preparada hasta coloración amarillo intenso; si no pasa a amarillo naranja, significa que el pH de la disoluciones aún menor que 10, y se debe añadir más hidróxido de amonio, hasta que vire a amarillo. Se valora con disolución de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.012M, previamente valorado [17], hasta color violeta, antes del final se agregan algunos mililitros más de hidróxido de amonio al 29 % y se continúa valorando hasta la transición pronunciada de amarillo a violeta azulado.

Se adicionan 25 ml más de agua tridestilada a las membranas y se colocan sobre un agitador metabólico. Se determina nuevamente el contenido de níquel en el agua de humedecimiento a las 12 horas de la primera determinación.

Se repite el mismo procedimiento hasta observar que ya no existe níquel disuelto.

El contenido de níquel en la membrana se determina por la diferencia de la cantidad inicial contenida en el nitrato de níquel (II) hexahidratado y la cantidad de níquel que quedo disuelta en el agua de lavado, corrigiendo para el volumen total. Los resultados obtenidos para cada membrana de composición dada, se muestran en la tabla 6.3, en la sección de resultados.

b. Respuesta al ion nitrato [15]. Se corta un disco de la membrana y se coloca en una celda electroquímica en forma de L, como la mostrada en la figura 5.2.

Se utiliza una disolución de referencia (nitrato de potasio 0.1M en ácido cítrico 0.1N como disolvente) y se coloca en el brazo izquierdo de la celda, la disolución problema de nitrato de sodio (se preparan disoluciones problema de concentración  $1.00$ ,  $5.00 \times 10^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-1}$ ,  $5.00 \times 10^{-2}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $5.00 \times 10^{-3}$ , ...,  $1.00 \times 10^{-7}$  M en ácido cítrico 0.1 N como disolvente), se coloca en el brazo derecho de la celda. Se introducen cada disolución un electrodo de calomel saturado Corning y se mide el voltaje de la celda con ayuda de un multímetro Hewlett-Packard modelo 3478 A, (la estabilización de cada lectura requiere de 30 a 60 min.). Se repite el mismo procedimiento para cada una de las membranas y se tabulan los resultados (ver tabla 6.4). Terminadas las lecturas, la membrana se conserva en agua. El espesor de cada membrana se determina con ayuda de un Vernier Starret Tools, reportandose en la tabla 6.4.

c. Sensibilidad a otros aniones. [3,17]. Se monta la celda electroquímica con la membrana que haya ofrecido la mejor respuesta al ion nitrato (M=0.228). En el brazo derecho de la celda se coloca la disolución problema que contiene  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{KNO}_3$  y al ion interferente ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KBr}$ ) según sea el caso, en las condiciones indicadas en la tabla 5.3. En el brazo izquierdo se coloca la disolución de referencia (ver tabla 5.3) y se mide el voltaje de la celda. Como la membrana es insensible al catión [19], en todos los casos, la acción interferente es debida al correspondiente anión.

Tabla 5.3. Variación del tipo y concentración del ion (anión) interferente en la disolución problema.

1 Disolución de referencia NaNO <sub>3</sub>	2 Disolución problema	
	NaNO <sub>3</sub>	Interferente NaCl, Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NaNO <sub>2</sub> , NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
* A	A	
A	A	*B
A	A	A
B	B	
B	B	B
Disolución de referencia KNO <sub>3</sub>	Disolución problema	
	KNO <sub>3</sub>	Interferente K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KBr
* A	A	
A	A	*B
A	A	A
B	B	
B	B	B

<sup>-1</sup> \*A=10<sup>-3</sup> M; <sup>-9</sup> B=10<sup>-9</sup> M.

1

Los voltajes de la celda obtenidos A-A y de B-B en cada uno de los casos se toman como E<sub>i</sub> al aplicar la ecuación (1.42).

2

Cuando la sal del anión interferente posea al ion K<sup>+</sup>, se utiliza en el medio electrolítico KNO<sub>3</sub>, y así mismo, para el caso cuando posee ion sodio, se utiliza NaNO<sub>3</sub>, para minimizar contribuciones por los potenciales de unión líquida.

Después de determinar los voltajes de celda en cada uno de los casos, los datos correspondientes se manejan de acuerdo a las ecuaciones (1.42) y (1.43) y se reportan en la Tabla 5.6.

d. Contenido de ion nitrato. Todas las alícuotas de 5 ml recolectadas cuando se realiza la prueba de contenido de níquel de cada membrana de una composición dada, se juntan, se colocan en un vaso de precipitados y se agregan 0.3202g de ácido cítrico (cantidad correspondiente para preparar una disolución 0.1 N en 50 ml), se disuelven y se colocan en un matraz volumétrico de 50 ml, aforando hasta la marca.

Se monta la celda electroquímica con la membrana que haya ofrecido la mejor respuesta al ion nitrato (M-0.228). La disolución problema se transfiere al brazo contenedor del lado derecho de la celda, del lado izquierdo estará la disolución de referencia (nitrato de potasio 0.1 M), se introducen los electrodos y se determina el voltaje de la celda. Se repite el mismo procedimiento para cada disolución correspondiente a cada membrana. El voltaje obtenido se interpola en el gráfico correspondiente a la mejor membrana (ver figura 6.3) y se determina la actividad de los iones nitrato en el agua de lavado; el dato se interpola en el gráfico de la figura 5.1. (cuyos datos para su construcción fueron tomados de Dobbelstein) para poder conocer el coeficiente de actividad, dividir la actividad entre éste y conocer entonces la concentración de iones nitrato en ese volumen y corrigiendo finalmente para el volumen total de agua de lavado.

El contenido de ion nitrato aun presente en la membrana se determina por diferencia de la cantidad inicial en  $\mu\text{moles}$  presente en el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y la cantidad de iones nitrato liberados en el agua de lavado. En la tabla 6.7 se presentan los resultados obtenidos.

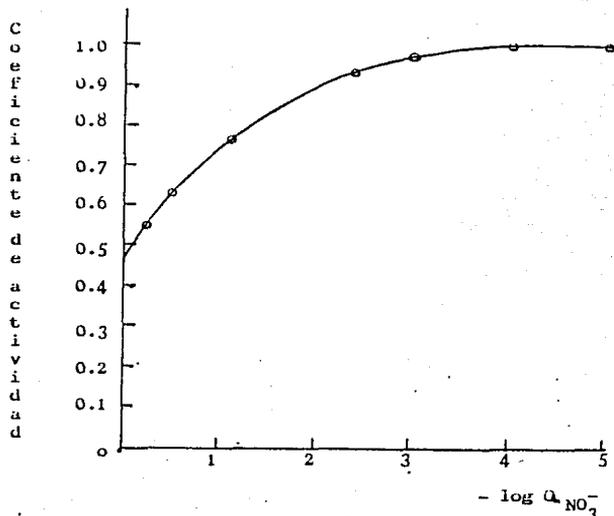


Figura 5.1. Curva obtenida al trazar los coeficientes de actividad contra los  $\text{p}a_{\text{NO}_3^-}$  reportados (19).

e. Contenido de humedad [18,23]. Cortar un disco de la membrana, secar con un papel filtro para remover el agua de la superficie y pesar. Se coloca en una estufa a vacío a temperatura ambiente, sobre pentóxido de fosforo, durante 12 horas. La membrana se vuelve a pesar. Se introduce nuevamente a la estufa a vacío durante 3 horas más y se pesa. Se repite el mismo procedimiento hasta peso constante.

El contenido de agua se reporta como por ciento del peso total de la membrana.

Para la membrana con mejor respuesta, M-0.228, se obtuvo un 5.41% de humedad.

### 5. Celda Electroquímica utilizada.

En las figuras 5.2 y 5.3 aparecen las características de la celda utilizada.

Consta de dos brazos en forma de L. Cada brazo posee un extremo en forma de vaso con boquilla para permitir el fácil vaciado de cada disolución, el otro extremo está rebordeado, su interior tiene forma circular, cuyo diámetro es de 1.3 cm, en el cual se coloca un empaque de caucho de la misma forma y medida para proteger y soportar a la membrana. Ambos brazos se mantienen unidos con ayuda de una pinza de acero inoxidable No.28 de 18/8.

La disolución de referencia (KNO<sub>3</sub>) siempre se coloca del lado izquierdo de la celda y la disolución problema del lado derecho de la celda, para que de esta manera, se obtenga de una forma constante todos los valores del voltaje de la celda, para cada membrana.

Después de colocar las disoluciones en los respectivos brazos de la celda, se introducen los electrodos de calomel, los cuales están directamente conectados a un multímetro Hewlett-Packard modelo 378 A, de tal manera que a diferencias de voltaje de celda altas, el valor en mV siempre sea positivo (ver figura 5.2).

En la figura 5.3 se dan las dimensiones interiores y exteriores de la celda electroquímica utilizada.

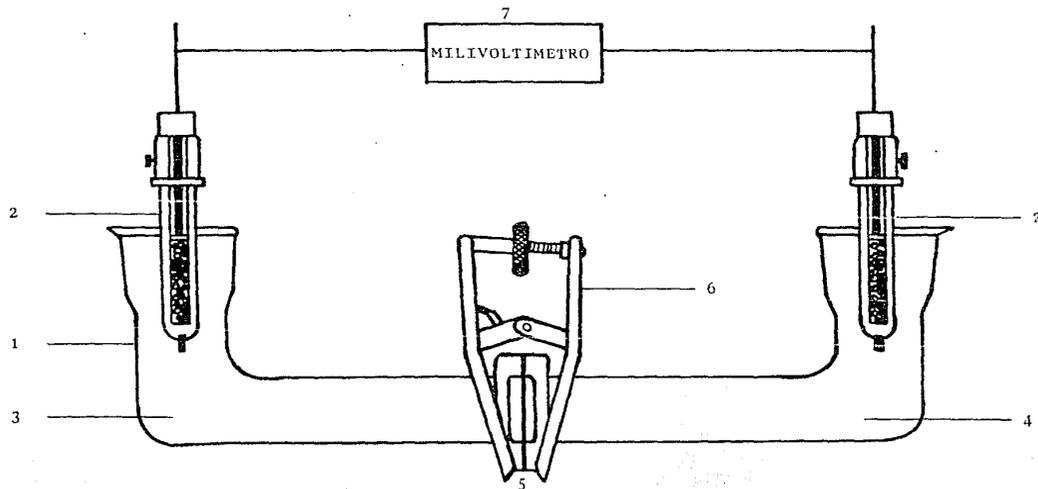


Figura 5.1. Celda Electroquímica utilizada. 1. Tubos de vidrio en forma de L; 2. Electrodo de Calomel saturados Corning; 3. Disolución de referencia de nitrato de potasio (0.1 M); 4. Disolución problema; 5. Membrana; 6. Pinzas; 7. Milivoltímetro.

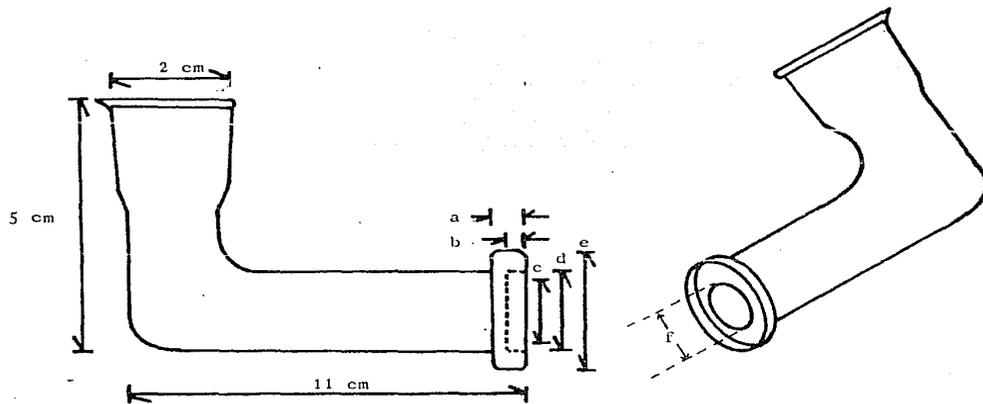


Figura 5.2. Dimensiones interiores y exteriores de la celda electroquímica utilizada:

a:0.7 cm; b:0.5 cm; c:2.5 cm; d:3.0 cm; e:3.8 cm f:1.3cm.

## VI. RESULTADOS

### A. Preparación de la resina fenólica

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración óptima de catalizador se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resultados obtenidos en la determinación de la concentración óptima de catalizador en la preparación del prepolímero.

Cantidad de fenol (moles)	Cantidad de Formaldehído al 37% (moles, ml)	Cantidad de $\text{NH}_4\text{OH}$ al 29% (moles, ml)	% en relación al peso total del prepolímero.	Observaciones generales
2.5g (0.026)	0.925g (0.0308, 2.3)	0.01305g (0.0003, 0.05)	0.379%	Líquido sin viscosidad sin agua de condensación
2.5g (0.026)	0.925g (0.0308, 2.3)	0.03393g (0.009, 0.13)	1.00%	Líquido café rojizo; presenta agua de condensación. Sol. en EtOH
2.5g (0.026)	0.925g (0.0308, 2.3)	0.0625g (0.0018, 0.25)	1.86%	Líquido viscoso café rojizo con agua de condensación. Sol. EtOH.
2.5g (0.026)	0.925g (0.0308, 2.3)	0.261g (0.0074, 1.0)	7.00%	Conglomerado. Insol. en EtOH

**B. Solubilidad de la resina fenólica.**

En la tabla 6.2 se observa el tipo de disolventes en los cuales es soluble la resina fenólica (prepolímero).

Tabla 6.2. Solubilidad de la resina fenólica (prepolímero).

Cantidad de resina fenólica	Disolvente	Observaciones generales
0.5g	Etol (0.1ml)	Muy soluble
0.5g	Metanol (0.1ml)	Muy soluble
0.5g	Benceno	Insoluble
0.5g	Acetato de etilo (0.2ml)	Muy soluble
0.5g	Tetracloruro de carbono	Insoluble
0.5g	Acetona (0.1ml)	Muy soluble
0.5g	Dimetil sulfoxido (0.1 ml)	Muy soluble

C. Contenido de níquel.

La cantidad de níquel remanente, presente en cada membrana aparece en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Níquel removido por lavado de las membranas durante el proceso de acondicionamiento.

Membrana	Cant. de sal de Ni (g) y (Ni en mg) utilizados en la preparación de la membrana	Ni removido (mg)	Ni remanente (presente en la membrana, mg). ( milimoles )
M-0.057	0.057 (11.50)	1.06	10.44 (0.1778)
M-0.114	0.114 (23.00)	1.58	21.42 (0.3648)
M-0.228	0.228 (46.01)	2.95	43.06 (0.7334)
M-0.270	0.270 (54.48)	3.69	50.79 (0.8650)
M-0.341	0.341 (68.99)	6.86	63.13 (1.0580)
M-0.456	0.456 (92.62)	7.46	85.15 (1.4500)
M-0.569	0.569 (115.0)	7.69	107.30 (1.827)

#### D. Respuesta al ion nitrato

Con los resultados obtenidos de diferencia de potencial en mV (ver tabla 6.4) se construyen gráficos de voltaje de celda contra el  $-\log$  de la actividad de los iones nitrato (ver figuras 6.1 y 6.2), dichos resultados se les somete a un análisis de mínimos cuadrados, para conocer su coeficiente de correlación, su pendiente y su ordenada al origen (ver tabla 6.5). parámetros que se comparan con lo establecido por la ecuación (1.30), en cada uno de los casos.

En la figura 6.3 aparece la gráfica correspondiente a la mejor membrana M-0.228 (0.05 mm de espesor).

Se presentan los resultados de diferentes composiciones y espesores, para poder identificar la influencia que tienen tales características en la respuesta al ion nitrato, de cada membrana. En la figura 6.4 se presenta el gráfico que ilustra la influencia del espesor de membrana en la respuesta al ion nitrato.

Tabla 6.1 Respuesta al ion nitrato de las diferentes membranas

Conc. de la disolución problema	Coef. de Actividad	Actividad de la disolución problema	$pNO_3 = -\log a_{NO_3}$	Voltaje de celda (espesor en mm)									
				M-0.114 (.05-.05)	M-0.114 (.05-.08)	M-0.226 (0.056)	M-.0226 (.1-.14)	M-0.270 (.07-.12)	M-0.270 (0.120)	M-0.3419 (.07-.11)	M-0.3419 (.12-.17)	M-0.456 (.005-.10)	M-0.456 (.15-.18)
$1.00 \times 10^{-7}$	1.00	$1.00 \times 10^{-7}$	7.00	55.10	50.69	122.50	132.43	178.00	160.00	121.00	115.76	12.65	-31.60
$5.00 \times 10^{-7}$	1.00	$5.00 \times 10^{-7}$	6.30	54.90	50.30	121.20	132.01	178.00	160.00	120.7	115.09	11.20	-31.40
$1.00 \times 10^{-6}$	1.00	$1.00 \times 10^{-6}$	6.00	54.85	49.00	120.00	132.01	177.70	160.00	119.7	111.80	10.36	-30.60
$5.00 \times 10^{-6}$	1.00	$5.00 \times 10^{-6}$	5.30	51.98	46.69	120.00	125.80	177.60	154.00	117.50	111.80	7.30	-25.1
$1.00 \times 10^{-5}$	1.00	$1.00 \times 10^{-5}$	5.00	50.10	46.50	119.00	120.99	177.00	152.30	117.50	111.80	5.60	-26.8
$5.00 \times 10^{-5}$	1.00	$5.00 \times 10^{-5}$	4.30	49.71	47.60	115.00	120.1	162.60	130.50	112.10	111.50	5.40	-32.46
$1.00 \times 10^{-4}$	1.00	$1.00 \times 10^{-4}$	4.00	46.50	42.40	112.00	114.32	123.30	125.00	109.74	110.00	5.24	-31.40
$5.00 \times 10^{-4}$	0.985	$4.92 \times 10^{-4}$	3.30	37.40	50.03	105.00	92.45	121.40	85.60	91.20	89.10	4.80	-34.19
$1.00 \times 10^{-3}$	0.97	$9.70 \times 10^{-4}$	3.00	24.04	21.80	77.87	73.04	121.0	76.70	76.03	72.07	-1.48	-22.37
$5.00 \times 10^{-3}$	0.935	$4.67 \times 10^{-4}$	2.35	7.83	3.40	40.98	33.96	88.80	33.06	38.70	37.50	-5.29	-31.05
$1.00 \times 10^{-2}$	0.90	$9.00 \times 10^{-3}$	2.04	0.241	-4.55	21.22	17.37	63.50	16.35	20.20	21.06	-9.45	-35.50
$5.00 \times 10^{-2}$	0.825	$4.12 \times 10^{-2}$	1.38	-20.01	-15.60	-18.14	-20.74	25.64	-42.2	-18.70	-21.60	-24.63	-38.18
$1.00 \times 10^{-1}$	0.77	$7.70 \times 10^{-2}$	1.11	-35.08	-30.08	-37.55	-35.55	6.80	-56.15	-33.70	-31.70	-30.80	-40.90
$5.00 \times 10^{-1}$	0.635	$3.17 \times 10^{-1}$	0.498	-47.70	-46.87	-70.91	-68.34	-25.00	-81.70	-63.00	-62.04	-35.0	-44.92
$1.00 \times 10^0$	0.55	$5.5 \times 10^{-1}$	0.259	-62.32	-53.44	-81.81	-78.45	-43.20	-85.11	-76.29	-70.63	-53.60	-45.07

\* Estos datos no fueron considerados en el ajuste de mínimos cuadrados

\*\* Estos coeficientes de actividad fueron estimados construyendo un gráfico de concentración contra los coeficientes de actividad reportados (19)

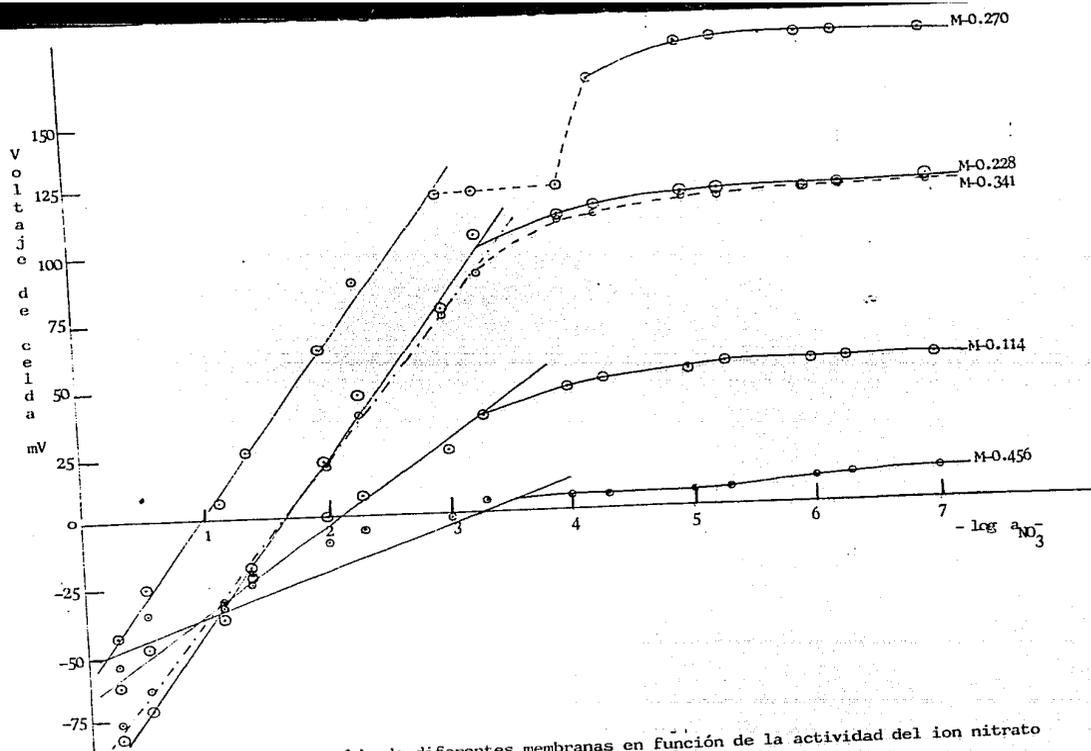


Figura 6.1 Voltaje de celda de diferentes membranas en función de la actividad del ion nitrato (membranas de espesores menores)

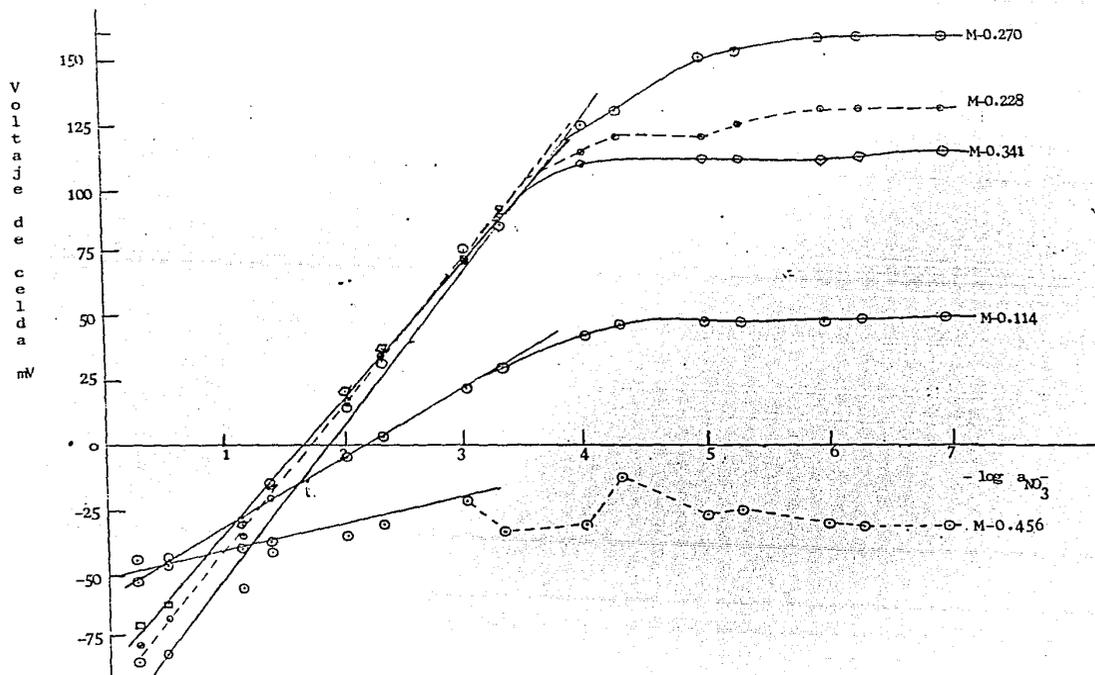


Figura 6.2. Voltaje de celda de diferentes membranas en función de la actividad del ion nitrato (membranas de espesores mayores)

Tabla 6.5 Resultados del análisis de mínimos cuadrados de los datos de la tabla 6.4 para cada membrana.

Membrana (espesor en mm)	Ordenada al origen	Pendiente	Coefficiente de correlación.
M-0.114 (0.038-0.0508)	-66.90	31.73	0.995
M-0.114 (0.050-0.0800)	-59.15	27.15	0.996
M-0.228 (0.0508)	-105.51	60.89	0.998
M-0.228 (0.1016-0.139)	-96.41	56.35	0.999
M-0.270 (0.0760-0.127)	-59.11	60.99	0.998
M-0.270 (0.120)	-111.73	60.06	0.993
M-0.341 (0.0762-0.114)	-92.28	55.52	0.999
M-0.341 (0.1270-0.177)	-87.27	53.33	0.998
M-0.456 (0.0030-0.101)	-49.85	18.08	0.958
M-0.456 (0.1524-0.183)	-48.93	7.96	0.975

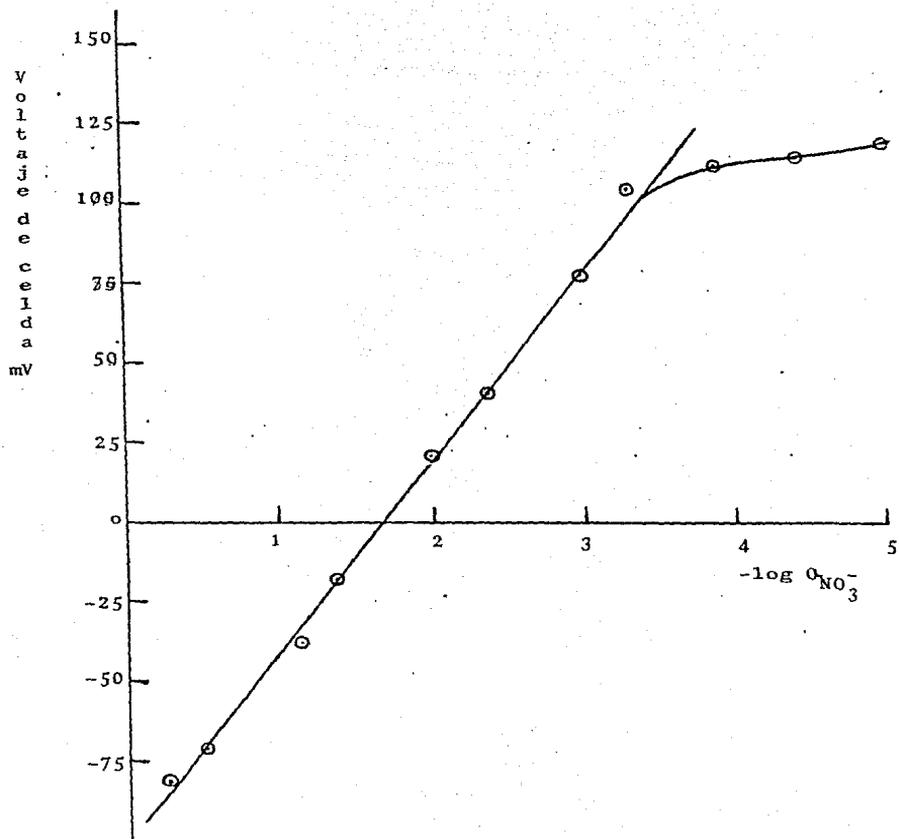


Figura 6.3. Gráfica correspondiente a la mejor membrana M-0.228 (0.05 mm de espesor)

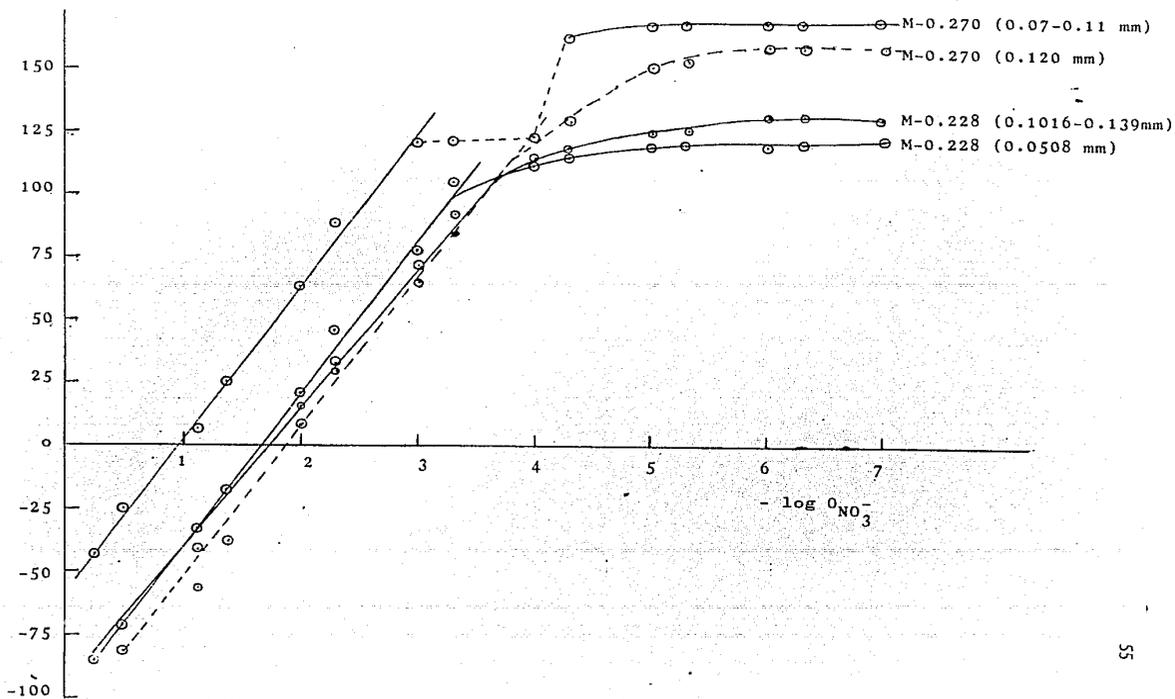


Figura 6.4. Influencia del espesor de membrana en la respuesta al ion nitrato. (espesor mm)

## E. Sensibilidad a otros aniones.

En la Tabla 6.6 se presentan los voltajes de celda, los productos  $k_0j^{z/n}$ , los porcentajes de error causados por la presencia de iones interferentes en la disolución problema (ver capítulo I, sección C). Las mediciones se realizaron con la membrana M-0.228 (0.05 mm de espesor).

Tabla 6.6. Resultados del error causado en la medición de nitratos, cuando se encuentran presentes iones interferentes a distintas concentraciones en la disolución problema.

Conc. (M) y composición de la disoln. de referencia	Conc. (M) y composición de la disoln. problema	Voltaje de la celda (mv)	$k_0 j^{z/n}$	% de error
*A	A	-43.00		
A	A + NaCl ( $10^{-3}$ )	-44.06	$-3.11 \times 10^{-3}$	1.6 %
A	A + NaCl ( $10^{-1}$ )	-48.60	-0.0150	-8.45%
*B	B	-49.3		
B	B + NaCl ( $10^{-3}$ )	-49.6	$-1.125 \times 10^{-5}$	-0.169%
A	A + NaNO <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ )	-43.47	$-2.56 \times 10^{-3}$	-1.318%
A	A + NaNO <sub>2</sub> ( $10^{-1}$ )	-71.80	$-52.25 \times 10^{-3}$	-14.26 %
B	B + NaNO <sub>2</sub> ( $10^{-3}$ )	-69.71	$-5.105 \times 10^{-4}$	-10.86 %
A	A + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ( $10^{-3}$ )	-59.33	-0.0368	-25.34 %
A	A + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ( $10^{-1}$ )	-60.02	-0.0378	-26.33 %
C	C + KBr ( $10^{-1}$ )	-48.91	$+6.846 \times 10^{-3}$	+ 3.32 %
*D	D	-53.66		
D	D + KBr ( $10^{-3}$ )	-59.5	$-1.97 \times 10^{-4}$	- 3.272%
C	C + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $10^{-3}$ )	-47.86	+0.0106	+35.72 %
C	C + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $10^{-1}$ )	-43.55	+0.0266	+48.24 %
D	D + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $10^{-3}$ )	-55.29	$-5.958 \times 10^{-5}$	-0.030 %
C	C + KBr ( $10^{-1}$ )	-48.91	$+6.846 \times 10^{-3}$	+3.32 %
*D	D	-53.66		
D	D + KBr ( $10^{-3}$ )	-59.5	$-1.97 \times 10^{-4}$	-3.272%
C	C + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $10^{-3}$ )	-47.86	+0.0106	+35.72 %
C	C + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $10^{-1}$ )	-43.55	+0.0266	+48.24 %
D	D + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $10^{-3}$ )	-55.29	$-5.958 \times 10^{-5}$	-0.030%

A = NaNO<sub>3</sub> ( $10^{-1}$ ); B = NaNO<sub>2</sub> ( $10^{-3}$ ); C = KNO<sub>3</sub> ( $10^{-1}$ ); D = KNO<sub>2</sub> ( $10^{-3}$ ).

En todos los casos [Ag<sup>+</sup>, citrico] = 0.1 N

\* Son las disoluciones cuyo valor en mv corresponde a E<sub>1</sub> en la ecuación (1.42), en cada uno de los casos.

#### F. Contenido de ion nitrato.

En la tabla 6.7 aparecen los resultados de la cantidad de nitratos liberados en el agua de lavado y la cantidad de los mismos que permanece en cada una de las membranas utilizadas. Como se mencionó en la sección 4.d. de métodos, el valor se obtiene midiendo el voltaje de la celda, interpolando el dato en el gráfico correspondiente a la mejor membrana (M-0.228), después la cantidad obtenida se interpola también en el de la figura 5.1 para conocer el coeficiente de actividad, dividir la actividad entre éste y conocer entonces la concentración de iones nitrato en ese volumen y corrigiendo finalmente para el volumen total de agua de lavado.

Tabla 6.7. Cantidad de nitratos liberados e incorporados en las membranas utilizadas.

Membrana	mv	$-\log a_{\text{NO}_3^-}$	Coficiente de Actividad	Concentración en 50 ml ( $\times 10^{-4}$ )	Milimoles de $\text{NO}_3^-$ liberados	Milimoles de $\text{NO}_3^-$ iniciales en la membrana	Milimoles de $\text{NO}_3^-$ remanentes (presentes en la membrana)
M-0.114	*125.8						
M-0.228	*120.14						
M-0.270	*123.4						
M-0.3419	82.9	3.1	0.975	8.146	0.2036	2.338	2.135
M-0.456	96.7	3.325	0.980	4.828	0.1207	3.136	3.015
M-0.5619	97.27	3.35	0.9875	4.523	0.1130	3.864	3.751

\* Estos valores de voltaje de celda caen dentro de la región de la meseta del gráfico de la figura 6.3 y su valor de actividad no puede ser conocido con precisión, por lo que sólo se espera que la concentración de iones nitrato en 50 ml sea menor que  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ .

## VII. ANALISIS Y DISCUSION

En el estudio realizado, se tenía como primer objetivo la obtención de un prepolímero de tipo fenólico, soluble, que permitiera incorporar la sal de níquel homogéneamente, lográndose esto si ambos son solubles en el mismo disolvente.

En la literatura consultada se encontró que dependiendo del tipo y concentración de catalizador utilizado, entre otras características de reacción (tiempo, temperatura, etc.) se obtienen diferentes tipos de resinas, que fundamentalmente difieren en su solubilidad.

En este trabajo mediante muchos experimentos se pudo demostrar que el polímero soluble se obtiene a concentraciones de amoníaco acuoso que van del 1 al 1.86%, dado que a concentraciones mayores el grado de polimerización es también mayor y la resina se convierte en un material difícil de manipular e insoluble, que para nuestros propósitos es inadecuado. El catalizador utilizado cumple doble función; promueve la polimerización del fenol y del formaldehído y además forma parte de la matriz, uniéndose en los grupos metileno del polímero, como lo predice Dobbstein [19].

Cuando se obtuvo un líquido viscoso y soluble en etanol, se realizaron los espectros de I.R. y de R.M.N., para que se pudieran comparar con los reportados en la literatura [16] y así corroborar que se trata de una resina fenólica tipo resol. En el anexo, aparecen ambos.

Ya corroborado el hecho de que se trataba del producto deseado, se procedió a determinar algunas de sus características, tales como el contenido de humedad, su solubilidad y el contenido de fenoles libres totales.

El contenido de humedad fue importante determinarlo, puesto

que ofreció un criterio para establecer si debió secarse el producto o no. El hecho de haber obtenido un 21.34% de humedad indicó que el prepolímero debió secarse (de lo contrario se obtienen membranas frágiles y de difícil manipulación), pero en realidad, aunque la determinación se haya realizado a temperatura ambiente y vacío, la resina seca ofrece un aspecto de alta viscosidad y por lo tanto difícil de manipular para poder ser pesada; ahora bien, en estas condiciones, cuando ya se ha eliminado la mayor parte del agua de condensación por decantación y evaporación con etanol, antes de evaluar su contenido de humedad, la resina no presentaba dificultades para poder incorporarse la sal de níquel y el plastificante; las membranas así obtenidas ofrecen buen aspecto, por lo que se decidió trabajar con el prepolímero con ese porcentaje de humedad, puesto que de todas maneras, la humedad se eliminaría en el proceso de curado. Debemos tener presente que en realidad en cada una de las membranas preparadas, la cantidad del prepolímero seco es de 0.668g (puesto que en los 0.85g utilizados en la preparación de cada membrana existe un 21.34% de humedad).

Las pruebas de solubilidad del prepolímero indican que es altamente soluble en disolventes polares, como era de esperarse, por estar constituido de moléculas, con grupos OH que son del tipo polar.

La determinación de fenoles libres indica que sólo un pequeño porcentaje, el 0.585% de fenol ha quedado sin reaccionar; tal determinación sirve como parámetro para poder controlar una de las características de la resina al elaborar varios lotes de la misma.

En la preparación de la membrana, la elección del tipo y

concentración de plastificante que ofreciera las mejores características de flexibilidad y resistencia a la ruptura, era de suma importancia, dado que si la membrana era demasiado quebradiza, no se podía cortar en el tamaño adecuado para ser montada en la celda electroquímica. Así, según la tabla 5.1, las membranas M-1 y M-2 que contenían DBP como plastificante en concentraciones del 12.5 y 50 % respectivamente, ofrecieron los mejores resultados de flexibilidad, resistencia a la ruptura, etc., pero como la adición de varios constituyentes puede afectar las características conductoras de la membrana, se prefirió utilizar la concentración menor correspondiente al 12.5 % de DBP en la membrana.

Una de las partes fundamentales de este trabajo, era la determinación experimental de la cantidad óptima de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que debe utilizarse en la preparación de la membrana; esta se evaluó en función de su respuesta al ion nitrato, principalmente. Para esto se prepararon 7 concentraciones de la sal en la membrana, desde el 5.5 al 37.2 % (ver tabla 5.2), dentro de las cuales la M-0.057 no logró separarse del recipiente contenedor, quedando fuertemente adherida a él, dando el aspecto de un recubrimiento café rojizo a la caja perti; solo se logró separar después de varios días con ayuda de una espátula provocando la destrucción de la membrana. La membrana M-0.569 tampoco se constituyó como tal; al sacarla de la estufa se observó completamente destruida, es decir, en pequeños pedazos de dimensiones menores a las del diámetro interno de la celda electroquímica y además demasiado quebradizas.

Por lo anterior, se procedió a evaluar la respuesta de las otras 5 membranas.

Debe hacerse hincapié, en que todas las membranas obtenidas fueron de espesor variable, incluso desde una zona a otra en

la misma; a pesar de que se intentaron varias técnicas para poder obtener membranas de un mismo espesor (cambiando por ejemplo el recipiente contenedor, utilizando un tira películas, cambiando las charolas de la estufa, etc.), sin poder lograr resultados satisfactorios. Por consiguiente, se reportan los límites de espesor obtenido del pedazo de membrana utilizado y la influencia del mismo se observa en la figura 6.4.

De las figuras 6.1, 6.2 y 6.4, podemos detectar como ambos parámetros (espesor y cantidad de la sal de níquel en la membrana) afectan la respuesta al ion nitrato.

Si observamos la figura 6.1, donde se reporta el comportamiento de cada membrana en un gráfico de voltaje de celda contra el  $pQ\text{NO}_3$  cuando los espesores son pequeños, los mejores comportamientos corresponden a las membranas M-0.228 y M-0.270, lo cual se corrobora al observar los resultados del análisis de mínimos cuadrados, cuyas pendientes y coeficientes de correlación son semejantes entre sí, y más cercanas al valor predicho teóricamente por la ecuación (1.30), que nos indica que la pendiente del trazo de Ecel contra  $pQ\text{NO}_3$  para un ion univalente tendrá un valor de 59.2. En los casos de las membranas M-0.228 y M-0.270, sus valores son 60.89 y 60.99, respectivamente y son las que ofrecen el comportamiento más cercano, de todas las demás membranas, a la ecuación (1.30). Difieren considerablemente los valores de sus respectivas ordenadas al origen, lo cual puede deberse a que los potenciales de unión líquida son diferentes, debido a una diferencia de concentración de la sal de níquel de aproximadamente el 2 % entre una y otra membrana y por los distintos espesores, resaltando el hecho de que la M-0.270, además de estar un poco más gruesa, posee un espesor variable. Por otra parte, en la tabla 6.4, se indican los datos que fueron considerados en el ajuste de mínimos cuadrados, y así

poder comparar para el caso de la M-0.270 se tomó desde el punto correspondiente a una concentración de  $1.00 \times 10^{-3}$  M y para la M-0.228 desde  $5.00 \times 10^{-4}$  M, con lo que de esta manera se esta advirtiendo que el comportamiento es lineal para la M-0.228, abarca concentraciones un poco más diluidas. En ambos casos se observa que a concentraciones del orden de  $1.00 \times 10^{-4}$  M, las membranas ya no distinguen propiamente las diferentes concentraciones (muy diluidas) y ofrecen un voltaje de celda casi constante, lo que en los gráficos (figura 6.1) se observa como una meseta.

Ahora bien, al analizar las mismas membranas a espesores mayores, se observa un cambio mas significativo de pendiente y de ordenada al origen en la M-0.228 debido a que su espesor es mayor y variable, por lo que la respuesta se ha alejado un poco más del comportamiento teórico esperado, lo que es justificable, ya que a mayor espesor de la membrana, aumenta la resistencia eléctrica, provocando las alteraciones mencionadas. Para la M-0.270. aunque es de espesor mayor, pero uniforme, casi todos los parámetros se mantienen constantes, excepto que disminuye considerablemente la ordenada al origen. De esto, se observa entonces que la ordenada al origen es disminuida al aumentar el grosor de la membrana, si la pendiente no varía (ver figura 6.4)

Por otro lado, las membranas M-0.114, M-0.341, M-0.456, poseen un comportamiento un poco más alejado del teórico.

Para los casos de las M-0.114 la respuesta al ion nitrato es en realidad mala, ya que (a todos espesores) su comportamiento, aunque sea lineal desde una concentración de  $5.00 \times 10^{-4}$  a  $1.00$  M, no muestra la pendiente esperada teóricamente; esto debido quizá, a que a esa concentración de nitrato de níquel (II) hexahidratado no existe una distribución uniforme de los sitios de níquel a través de la matriz (como lo ha postulado Dobbelstein), y la conductividad

de la membrana es, por tanto, variable de una zona a otra.

Lo mismo para las M-0.456, por poseer demasiada cantidad de sal de níquel, es posible que no exista un arreglo adecuado, lo cual se ve reflejado en la respuesta al ion  $\text{NO}_3^-$  y es aún más evidente para la membrana más gruesa, al presentar un comportamiento demasiado irregular (ver figura 6.2).

Se observa entonces (figuras 6.1 y 6.2) que al aumentar la concentración de la sal de níquel en la membrana, ésta presenta un comportamiento más próximo al ideal, pero a concentraciones mayores, nuevamente se tiene una respuesta desviada.

Ahora bien, se observa que tanto concentración de la sal de níquel como el espesor influyen considerablemente en la respuesta de la membrana, (dado que los demás parámetros se mantuvieron constantes, como son prepolímero, catalizador, plastificante, etc.), habiendo obtenido un comportamiento más cercano al teórico cuando los espesores son bajos, en la mayoría de los casos (ver figuras 6.1 y 6.2).

Se elige como la mejor membrana la M-0.228 (espesor 0.05 mm) por poseer las siguientes características: comportamiento próximo al teórico desde una actividad de  $4.92 \times 10^4$  a  $5.5 \times 10^1$  M, poseer un espesor pequeño y más o menos uniforme, y presentar un buen coeficiente de correlación ante los datos de voltaje de celda contra el  $\text{pO}_2$ .

Tomada la decisión anterior se procede a determinar el tipo y concentración de iones que pueden afectar una determinación de iones  $\text{NO}_3^-$ , con la membrana ya mencionada.

Se encontraron efectos leves de error cuando están presentes los iones cloruro, actuando como interferentes en la medición de la respuesta de los iones nitrato. Observamos que

a concentraciones 100 veces menores de cloruros que de nitratos la respuesta se ve modificada causando un 1.6 % de error, y que a concentraciones iguales pero altas (0.1 M), existe un mayor error, de aproximadamente 8 %, resultado lógico, dado que la concentración de ion interferente es muy alta. Sin embargo a concentraciones iguales pero bajas (0.001 M), el error causado es mucho menor, (aproximadamente 0.2 %) debido posiblemente a que a tales concentraciones la actividad del ion interferente es muy baja y su contribución a la actividad del  $\text{NO}_3^-$  es prácticamente despreciable.

Los porcentajes de error positivos y negativos se deben a que el ion interferente puede contribuir positiva o negativamente a la actividad del  $\text{NO}_3^-$ , haciendo más positivo o más negativo el voltaje de la celda.

Para el caso en que el ion interferente es nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) los errores causados en la respuesta son de mayor importancia, obteniéndose hasta un 44 % de error por la presencia de nitritos en concentración de 0.1 M, lo cual significa que la membrana de electrodo selectiva de iones es más sensible al ion nitrito que al cloruro discutido anteriormente, dado que el nitrito es un ion que contiene nitrógeno y la misma carga que el nitrato, puede existir una competencia por el sitio activo de níquel, entre ambos, por lo que se afecta considerablemente la respuesta.

Cuando sales como  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  están presentes en la disolución problema de nitratos, los errores causados son de alrededor del 25 al 27 % a concentraciones altas y bajas de interferentes, por lo que se puede pensar que la membrana responde a tales iones de la misma manera independientemente de la concentración y que solo en disoluciones muy diluidas (0.001 M) de nitratos y de interferente, la respuesta se verá afectada en menor grado, en aproximadamente 3 % para la sal  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y en 10 % para  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , datos que sugieren una mayor

sensibilidad para la sal de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

De la tabla (6.6), se observa que el ion bromuro afecta en menor grado a la respuesta, en un  $\pm 3\%$  de error a todas las concentraciones probadas, indicando de esta manera que la membrana ion selectiva desarrollada es poco sensible a bromuros a todas concentraciones.

Así para los iones sulfato, el efecto de error es más significativo y depende directamente de la concentración en que se encuentren presentes, dado que a disoluciones de 0.1 M de nitratos y de 0.001 M de sulfatos produce un gran porcentaje de error del 35 % y sólo a concentraciones muy diluidas tanto de nitratos como de sulfatos, el error producido es mínimo.

Todo lo anterior lleva a la conclusión de que iones tales como cloruros y bromuros afectan poco la respuesta de la membrana al ion nitrato y para el caso de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sólo en concentraciones de 0.01 M de interferente y de nitratos, no existirá gran error. En cuanto al efecto producido por los demás iones, este es mucho más significativo por lo que deben estar ausentes en la determinación de iones nitrato en la disolución problema.

Se ha observado que el níquel juega un papel muy importante en la respuesta del electrodo; si observamos en la tabla 6.3 donde se reporta la cantidad de níquel que no se incorporó en la membrana y que quedó disuelta en el agua de humedecimiento, vemos que la cantidad de níquel no incorporado es proporcional a la cantidad de níquel adicionado a la membrana, en la forma de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , es decir, que entre más sal de níquel se utilice en la preparación de la membrana más níquel se pierde o queda sin incorporarse; ocurre lo contrario con los nitratos liberados (ver tabla 6.7)

Es importante el conocimiento de la relación que existe

entre la cantidad de Ni y  $\text{NO}_3^-$  que se ha incorporado en la membrana, para esto, dividimos la cantidad de  $\text{NO}_3^-$  remanentes en milimoles, entre la cantidad de níquel remanente, también en milimoles. Por desgracia, los valores de voltaje de la celda para las membranas M-0.114, M-0.228 y M-0.270 en la cuantificación de nitratos remanentes no pudieron ser interpolados en la curva de la figura 6.3, puesto que caen dentro de la meseta del gráfico por lo que la relación  $\text{NO}_3^-/\text{Ni}$  solo puede conocerse para las demás membranas (ver tablas 6.3 y 6.7), obteniéndose un valor aproximadamente de dos para todos los casos, lo cual significa que existen dos iones nitrato por ion níquel en la resina.

La cuantificación de nitratos de una disolución problema, como lo fueron las disoluciones anteriormente mencionadas, implicó el uso del electrodo selectivo de iones con la membrana que ofreció los mejores resultados y bajo las mismas condiciones (pH = 2). Como es sabido, la membrana es sensible a las actividades iónicas de las disoluciones problema, por lo que, para conocer su concentración, nos auxiliamos de un gráfico como el de la figura 5.1, donde los ejes corresponden a los coeficientes de actividad reportados [19] contra el  $\text{p}a_{\text{NO}_3^-}$  y conociendo la actividad del  $\text{NO}_3^-$  de la disolución problema, se interpolaron estos datos para conocer sus coeficientes de actividad y de esta forma dividir la actividad entre sus coeficientes y así conocer la concentración, haciendo las correcciones necesarias. Sin embargo, este procedimiento muestra una de las limitaciones de la membrana de electrodo elaborada, dado que para concentraciones muy diluidas, el proceso de interpolación ya no es adecuado.

Sabemos que factores tales como el grado de polimerización de la resina, el tipo y concentración de catalizador, la relación fenol/formaldehído, la naturaleza y cantidad de sal incorporada, la temperatura y tiempo de polimerización; el tipo y concentración de plastificante; así como también los materiales utilizados en su preparación, influyen en las características físicas y electroquímicas de la membrana.

### VIII. CONCLUSIONES Y PROPUESTAS

1. En condiciones experimentales adecuadas (tiempo y temperatura de reacción, relación de fenol-formaldehído, cantidad de catalizador), es posible obtener un prepolímero soluble en disolventes polares.
2. Fue posible la elaboración de una membrana de electrodo selectiva a iones nitrato, la cual incorporada a una celda electroquímica posee un comportamiento próximo al teórico a actividades de ion nitrato de  $5.5 \times 10^{-1}$  a  $4.92 \times 10^{-4}$  M, la que posiblemente se pueda mejorar mediante un método y/o aparato que controle los espesores de la membrana y permita obtener membranas más delgadas.
3. El espesor de la membrana es un factor importante que influye en la respuesta de la misma; su mayor efecto es a través del potencial de unión líquida involucrado.
4. De lo anterior, es evidente el uso de una membrana como la preparada en este trabajo para la determinación de la concentración de iones nitrato, implica el conocimiento previo de su comportamiento en el intervalo de actividades de interés.
5. La membrana se puede utilizar con cierto grado de confianza aún en presencia de bajas concentraciones de cloruros y bromuros, pero otros aniones (nitritos, sulfatos, etc.) pueden afectar una determinación.

### IX. ANEXO

En las figuras A-I, A-II, A-III, aparecen los espectros de I.R. y R.M.N. respectivamente.

En la figura A-I se muestra el espectro de I.R., en donde se pueden observar que las bandas que aparecen corresponden a los siguientes grupos funcionales que posee el prepolímero:

I.R.  $\nu^{\text{cm}^{-1}}$  (película); 760 (fenol sustituido en orto); 870 (fenol sustituido en para); 1320 (C-N); 1375 (-OH); 1460 (C=C); 1600 (-N-H); 2800-3000 (-CH<sub>2</sub>-); 3100-3600 (-OH).

En la figura A-II se observa el espectro de R.M.N., donde los picos correspondientes a las señales de protones son las siguientes:

R.M.N. (DMS., p. p. m.) 3.25-4, multiplete (3p, -CH<sub>2</sub>-; -NH); 4.5 multiplete (2p; -CH<sub>2</sub>-); 6.5-7.33 multiplete (4p; -Ar); 8.33-9.5 multiplete (1p; -OH).

En la figura A-III, aparece el intercambio por agua, de la muestra anterior (A-II).

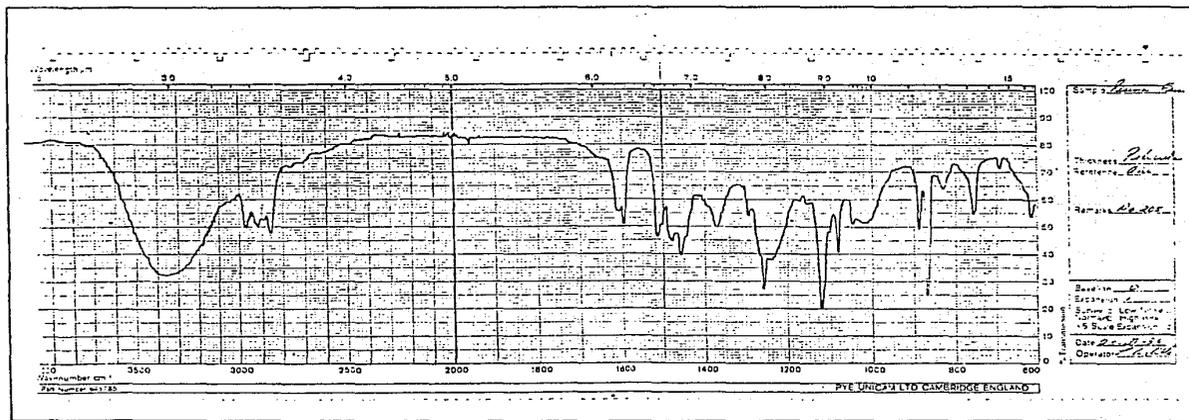


Figura A-I. Espectro de I.R. del prepolímero

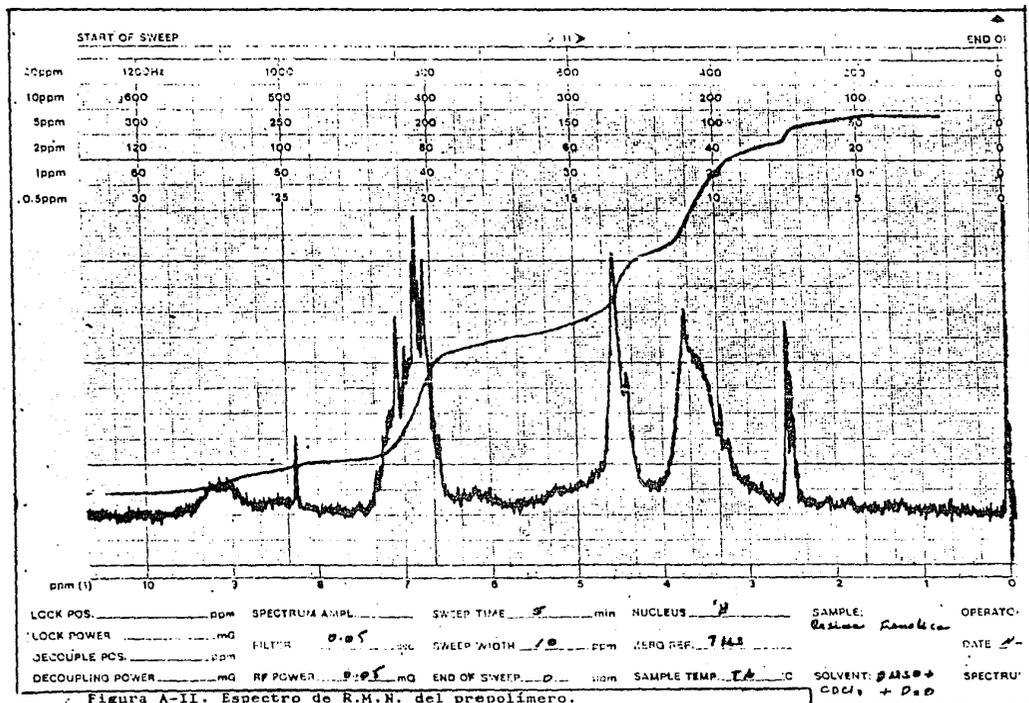


Figura A-II. Espectro de R.M.N. del prepolimero.

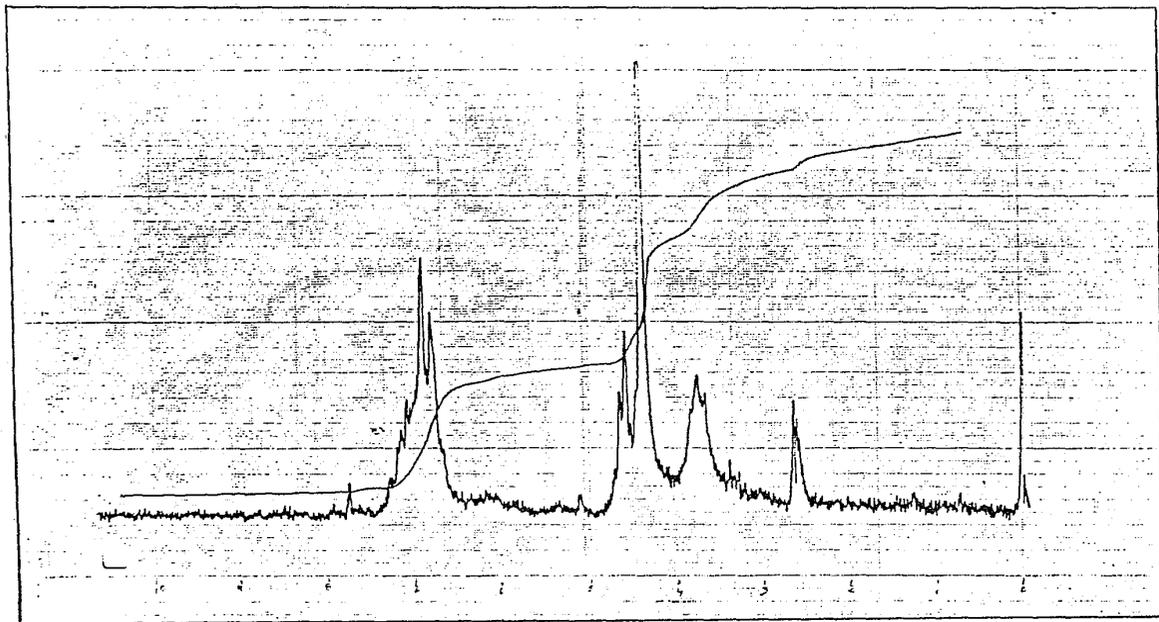


Figura A-III. Espectro de R.M.N. del prepolimero (intercambio por D<sub>2</sub>O en la muestra anterior)

X. BIBLIOGRAFIA

1. Wyllie, M.R., Patnode, H.W. "The Development of Membranes prepared from artificial cation exchange with particular reference to the Determination of sodium ion activities" J. Phys. Chem. 54, 204 (1950).
2. Marshall, C.E., Ayres, A.D. "The Development of Artificial Shale Membranes" J. Am. Chem. Soc. 70, 1297 (1948).
3. Sanchez, B. Química Electroanalítica. Ed. Alhambra. Madrid Espana (1981).
4. Kirk Othmer. Encyclopaedia of Chemical Technology. 3rd. Edition. Vol. 17,18. John Wiley & Sons. Inc. (1982).
5. Kressman, T.R., Kitchener, J.A. "Cation Exchange with a Synthetic Phenolsulfonate Resin. Part I. Equilibria with Univalent Cations" J. Chem. Soc. 1190 (1949).
6. Sánchez, H. Memorias del III Foro Nacional de Electroquímica. Sociedad Mexicana de Electroquímica. 9-14 (1987).
7. Costa, J.M. Fundamentos de Electrónica. Ed. Alhambra. Madrid, España (1980).
8. Posadas, D. Introducción a la Electroquímica. Departamento de Asuntos Científicos y Tecnológicos de la Sria Gral de la Organización de los estados Americanos (O.E.A) (1980).
9. Damanskin, B.B., Petri, O.A. Fundamentos de la Electroquímica Teórica. Ed. Mir. Moscú, Rusia (1981).

10. Kortum, G. Treatise on Electrochemistry. 2nd. Edition. Elsevier Publishing Company, Netherlands, (1965).
11. Castellan, G.W. Fisicoquímica. Ed. Fondo Educativo Interamericano. Mexico, D.F. (1974).
12. Cotton, F.A. Química Inorgánica Avanzada. Editorial Limusa, S.A. Mexico, D.f. (1969).
13. Wingrove, A.S., Caret. R.L. Química Organica. Harla. Mexico, D.F. (1981).
14. Ferris, C.D. Introduction to Bioelectrodes. Plenum. Press, New York (1974).
15. Vosta, L., "Potentiometric determination of percholate and quaternary sodium salts with the use an ion selective electrode" Scr. Fac. Sci. Nat. Unix. 3, 99-107 (1973).
16. Haslam, J. Identification and Analysis of Plastics. 2nd. Ed. Iliffe Books Londosn. (1972).
17. Knevel, A.M. Jenkins' Quantitative Pharmaceutical Chemistry. 7th Edition. Mc. Graw Hill Book Company, U.S.A. (1977).
18. Graydon, W.F. , Steyewart, R. J. "Ion Exchange Membranes. I. Membrane Potentials" J. Phys Chem. 59, 86 (1955).
19. Dobbelstein, T.N., Harvey, D. "A Membrane Electrode for Univalent Anions". Talanta. 16, 1341-1352. (1969).
20. Clarke, J.T. Marinsky, J.A. "Electrochemical Properties of

- a permionic anion Membrane". J. Phys. Chem. 56, 100-105 (1952).
21. Hoffman, A.S., Modell, M. "Polyacrylic Desalination Membranes. I. Synthesis and Characterization" J. Appl. Polym. Sci. 13, 2223-2234 (1978).
22. Osh, G.W., Griepink, B. "The Use of a gold Containing Membrane for Ion Sensitive Electrodes and their Application in Analysis Systems.I." Z. Anal. Chem. 273, 271- 274 (1975).
24. Juda, W., Rosenberg, N, "Electrochemical Properties of Ion Exchange resins I. Donnan Equilibria, Membrane potentials and Conductivities" J. Am. Chem. Soc. 74, 3736-3738 (1952).
- 25 Hirata, H., Higashiyama, K. "A new type of Lead (II) Ion-selective Ceramic Membrane Electrode" Anal. Chim. Acta. 54, 415-422 (1971).
26. Vogel, A.I. Química analítica Cualitativa. Ed. Kapeluz. Buenos Aires, Argentina (1974).
27. Ayres, G.H. Análisis Químico Cuantitativo. Harla, S.A. México, D.f. (1970).
28. Alexeev, V.N. Análisis Cuantitativo. Ed. Mir. Moscú, Rusia, URSS (1976).
29. Mansfield, D, Electrochemistry. Ed. Heinemen Educational Books. Ltd. London. (1974).