

38
2e J.



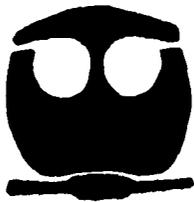
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MEMBRANAS EN SISTEMAS ELECTROQUIMICOS,
ASPECTOS BASICOS Y PRINCIPALES APLICACIONES

SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA
SECRETARIA DE QUIMICA

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ISABEL CHAVEZ HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFRA. SILVIA LILIA TEJADA CASTAÑEDA

VOCAL: PROFR. JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA

SECRETARIO: PROFR. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

1er. SUPLENTE: PROFRA. ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ

2do. SUPLENTE: PROFRA. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJÍA

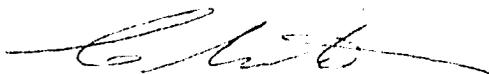
SITIO DE DESARROLLO DEL TEMA:

LAB. 112 FÍSICOQUÍMICA, POSGRADO FAC. DE QUÍMICA

BIBLIOTECAS:

LICENCIATURA, FAC. DE QUÍMICA
POSGRADO, FAC. DE QUÍMICA
INST. DE MATERIALES
INST. DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA



DR. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

SUSTENTANTE



ISABEL CHAVEZ HERNANDEZ

Mi más profundo agradecimiento a:

Dios, la Razón de mi ser y de todas las cosas

Mi madre **Cristina** por su motivación y cariño
Mi padre **Narciso** por su ejemplo de trabajo y honestidad
Mis hermanos **Omar y Narciso** por su apoyo

Armando por su invaluable e incondicional apoyo
durante la elaboración de este trabajo

Mis compañeros y amigos **José Carlos, Ricardo,
Carlos, Eric y Jesús**

Todas las personas que de alguna forma contribuyeron
a la realización de este trabajo.

Los esclavos hacen de la dignidad un simple valor de cambio

Carl Marx

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS BÁSICOS DE LAS MEMBRANAS.	
I. 1 Definición de membrana	3
I.1.1 Membranas sintéticas	3
I.1.2 Matriz de una membrana	4
I. 2 Clasificación de las membranas	4
I.2.1 Clasificación con base en su estructura física y funcional	4
I.2.2 Clasificación por sistemas modulares	9
I.2.3 Otras clasificaciones	16
I. 3 Materiales de las membranas	18
I. 4 Procesos de fabricación de membranas	18
I.4.1 Proceso de inversión de fase	20
I.4.2 Membrana de mezclas de polímeros	22
I. 5 Membranas de intercambio iónico	24
I. 6 Membrana bipolar	25
I. 7 Membrana mosaico	27
I. 8 Equilibrio Donnan	27
I. 9 Difusión de las membranas	30
I.9.1 Primera Ley de Fick	30
I.9.2 Segunda Ley de Fick	31
CAPÍTULO II. MEMBRANAS EN LA ELECTROQUÍMICA	
II. 1 Separación electroquímica	32
II. 2 Membranas en electrodos de ion selectivo	34
II. 3 Sensores electroquímicos	38
II. 4 Celdas electrolíticas cloro-álcali	39
II. 5 Capacitancia de membranas	41
II.5.1 Capacitancia de una membrana planar	41
II.5.2 Capacitancia de una membrana esférica	42

II. 6 Potencial electroquímico	43
II. 7 Electrodifusión	44
CAPÍTULO III. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE MEMBRANAS	
III. 1 Pruebas ópticas	45
III. 2 Métodos de barrido	46
III. 3 Métodos de resonancia magnética	47
III. 4 Técnicas electroanalíticas	48
III.4.1 Técnicas potenciométricas	48
III.4.1.1 Potenciometría	48
III.4.2 Técnicas potenciodinámicas	49
III.4.2.1 Amperometría	50
III.4.2.2 Cronoamperometría	50
III.4.2.3 Polarografía d-c	51
III.4.2.4 Voltametría de barrido lineal (VBL)	53
III.4.2.5 Voltametría pulsada diferencial (VDP)	53
III.4.2.6 Voltametría cíclica	53
III.4.2.7 Voltametría de disco rotatorio (RDE)	54
CAPÍTULO IV. USOS Y APLICACIONES DE LAS PRINCIPALES MEMBRANAS SINTÉTICAS	
IV. 1 Membranas en sistemas electroquímicos	55
IV. 2 Nafion en sistemas electroquímicos	78
IV. 3 Membranas en otros sistemas	108
CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES	124
APÉNDICE	127
GLOSARIO	128
ÍNDICE ALFABÉTICO DE LAS MEMBRANAS	143
BIBLIOGRAFÍA	149

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo monográfico presenta información básica sobre lo que son las membranas y sus aplicaciones en la Electroquímica.

Las membranas pueden ser biológicas o sintéticas. Para este trabajo, únicamente han sido tomadas en cuenta las membranas sintéticas, debido a su amplio campo de aplicación y lo más importante, a su continua evolución.

En la última década, se han estudiado y evaluado muchas membranas sintéticas para ser utilizadas en diferentes procesos industriales tales como: ósmosis inversa, filtración, ultrafiltración, etcétera. Por ejemplo, los filtros de carbón han sido sustituidos por membranas y así se ha mejorado la eficiencia del proceso.

Además, la mayoría de los procesos industriales producen efluentes contaminantes, mismos que para ser reutilizados en otros procesos pueden ser tratados mediante procedimientos de separación o purificación que se basan en el uso de membranas. De esta forma se contribuye a no incrementar la contaminación del medio ambiente. Por otra parte, existe un factor que frecuentemente obstaculiza el uso de membranas y este factor es el económico, ya que aún no se ha podido minimizar el costo de fabricación.

Este trabajo consta de cuatro capítulos. En los tres primeros, se presentan de manera sencilla los conceptos básicos que involucran la aplicación de las membranas en sistemas electroquímicos, con el fin de que el lector comprenda mejor la terminología utilizada.

El cuarto capítulo es la recopilación de alrededor de 210 artículos de revistas periódicas como: Journal of Electrochemical Society, Journal of Electroanalytical Chemistry, Electrochimica Acta, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Journal of Applied Polymer Science, Polymer, Polymer International, Macromolecules y Macromolecules Symposium. Los artículos presentan los usos y aplicaciones que se les han dado a las membranas en los últimos años. Este capítulo está dividido en tres secciones: la primera abarca una serie de membranas que han sido utilizadas en la Electroquímica; la segunda, describe la aplicación en específico de la membrana

polimérica Nafion en la Electroquímica. Ambas secciones contienen los usos y aplicaciones en un pequeño resumen, así como su referencia para facilitar a su acceso. La tercera sección, es una recopilación de referencias de usos de las membranas en otro tipo de sistemas, que para este trabajo no se han considerado como fundamentales. Las tres secciones están ordenadas alfabéticamente por el tipo o aplicación, de acuerdo al índice de este trabajo.

Con este trabajo pretendo que toda persona interesada en la investigación de las membranas, disponga de un compendio sencillo sobre las mismas y que, si desea profundizar en el tema, tenga como apoyo una referencia actualizada.

CAPITULO I. FUNDAMENTOS BÁSICOS DE LAS MEMBRANAS

I.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA

Una membrana es una barrera delgada que permite el transporte selectivo de masa. De este modo, el término **selectividad** es utilizado para distinguir a las membranas de otras capas delgadas no selectivas o películas no permeables. Las membranas pueden ser hechas de un material inorgánico u orgánico y de origen biológico o sintético.

La diferencia entre una membrana biológica y una membrana sintética radica en que la primera es la frontera de las células vivas, cuya versatilidad es un resultado del proceso de evolución de los organismos vivos, mientras que la ciencia y la tecnología de la membrana sintética se vincula a la relativamente corta historia de la ciencia de los polímeros.

Como se mencionó con anterioridad, el presente trabajo se enfocará únicamente a las membranas sintéticas.

I.1.1 MEMBRANAS SINTÉTICAS

Una membrana es una interfase que separa dos fases y restringe el transporte de especies químicas de una manera específica. Una membrana sintética puede ser:

- Homogénea o heterogénea
- De estructura simétrica o asimétrica
- Sólida o líquida o geles
- Neutral o cargada positiva o negativamente
- Con grupos funcionales específicos.

El espesor de las membranas es, aproximadamente, de 100 nm a 1 cm. Su **resistencia eléctrica** puede variar de miles de megaohms a una fracción de ohm. El transporte de masa a través de una membrana puede ocurrir vía **difusión** de moléculas individuales o **convección** inducida por gradientes de concentración, de presión, de temperatura o de potencial eléctrico.

Nota: Todas las palabras en negritas pueden consultarse en el glosario.

Una membrana se describe en términos de su estructura, pues ésta determina sus funciones y propiedades específicas. Sin embargo, todos los materiales que funcionan como membranas tienen una característica común: restringir el paso de diferentes componentes en una manera específica. (Ver apéndice 1).

1.1.2 MATRIZ DE UNA MEMBRANA

La matriz de una membrana es el "esqueleto" o los espacios entre los diferentes grupos funcionales de alto peso molecular (por ejemplo, poliestireno, polietileno o polisulfones) contenidos en la membrana, los cuales se encuentran firmes y ligados químicamente. La matriz está frecuentemente entrecruzada con otras matrices y en ella se fijan las cargas negativas o positivas.

I. 2 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

La clasificación de las membranas puede hacerse de varias maneras; a continuación se presentan las clasificaciones más comunes.

I.2.1 Clasificación con base en su estructura física y funcional.

Esta clasificación comprende los siguientes tipos:

- Membranas de microporo
- Membranas homogéneas
- Membranas asimétricas
- Membranas con carga eléctrica
- Membranas líquidas

1) Membranas de microporo.

Las membranas de microporo consisten en una matriz sólida que contiene cavidades o poros con diámetros entre 1 μm y 20 μm . La separación de componentes químicos, se basa estrictamente en el mecanismo determinado por el diámetro del poro y el tamaño de la partícula transportada. Las membranas de microporo pueden ser hechas de materiales tales como cerámica, grafito, metales, óxidos metálicos y polímeros. Su

estructura puede ser simétrica (el diámetro de los poros es prácticamente constante a lo largo de la sección transversal de la membrana) o asimétrico (el diámetro del poro incrementa de uno de los lados de la membrana al otro por un factor de 10-1000).

Las técnicas para la preparación de membranas de microporo incluyen procesos de síntesis, irradiación, técnicas de decapado (etching), inversión de fase y precipitación de polímeros.

Las membranas de microporo se usan en procesos de micro- o ultrafiltración y de diálisis para separar componentes que difieren en tamaño de partícula o en masa molecular.

2) Membranas homogéneas.

Una membrana homogénea es una película gruesa a través de la cual se transporta una mezcla de moléculas por gradientes de presión, de concentración o de potencial eléctrico.

La separación de los componentes de una mezcla está directamente relacionada con sus propiedades de transporte en el interior de la membrana, las cuales son función, principalmente, de sus difusividades y concentraciones en la matriz de la membrana. Una propiedad importante de las membranas homogéneas es que las especies químicas de tamaño similar, y en consecuencia con difusividades similares pueden ser separadas eficientemente cuando sus concentraciones (solubilidades en la membrana) difieren significativamente.

Las membranas homogéneas están preparadas con polímeros, metales o aleaciones metálicas por técnicas de formación de películas. Ya que el transporte de masa en membranas homogéneas ocurre estrictamente por difusión, sus permeabilidades son relativamente bajas.

Las membranas homogéneas son usadas principalmente para separar moléculas de tamaño similar pero diferente naturaleza química, en procesos tales como: microfiltración, electrodiálisis, evaporación, ósmosis inversa, y separación de gases y vapores.

3) Membranas asimétricas.

La mayor parte de las membranas usadas en procesos de separación a gran escala tienen estructuras asimétricas, las cuales requieren de dos propiedades básicas (alta relación de transporte de masa para ciertos componentes y buena resistencia mecánica); estas propiedades se pueden lograr en el momento de preparación de las membranas.

Una membrana asimétrica consiste de una capa delgada de 0.1 a 1 μm con una alta porosidad y de una subestructura gruesa de 100 a 200 μm . La capa delgada que está sobre la estructura asimétrica porosa, es en realidad la membrana selectiva; la subcapa porosa sirve únicamente como un soporte de la película delgada. (Fig. 1).

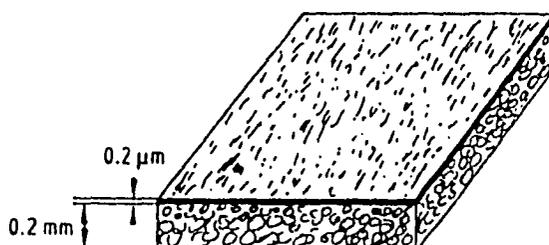


Figura 1. Dibujo esquemático de la sección transversal de una membrana asimétrica

Las membranas asimétricas son filtros superficiales y retienen a todos los materiales de desecho en la superficie (Fig. 2-B), donde dichos materiales pueden ser removidos por una fuerza de raspado aplicada cuando la solución de alimentación se mueve paralelamente hacia la superficie de la membrana.

Se usan dos técnicas para preparar membranas asimétricas: una emplea el proceso de inversión de fase que conduce a una estructura integral; la segunda resalta la presencia de una película polimérica extremadamente delgada en una subestructura de microporos.

Las membranas asimétricas son utilizadas primordialmente en procesos que manejan presión como: ósmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración, separación de gases y pervaporación.

Por el contrario, las estructuras simétricas convencionales actúan como filtros profundos que retienen partículas en su estructura interna. Ésta atrapa partículas y las incorpora a la membrana produciéndose un descenso del flux durante su uso (Fig. 2-A).

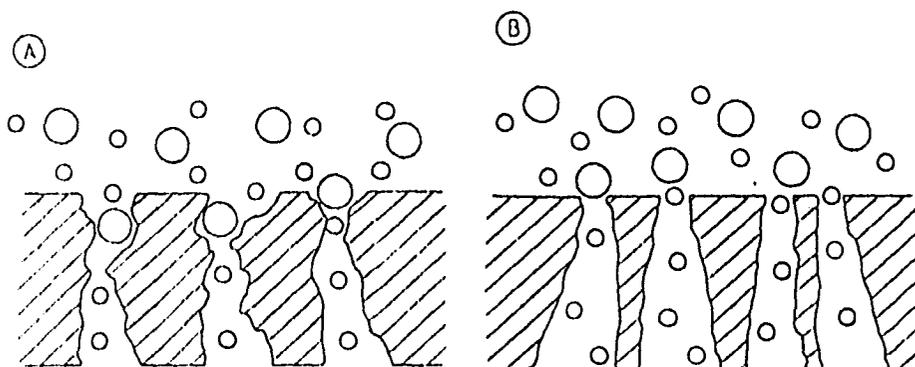


Figura 2. Diagrama esquemático del proceso de filtración en una membrana simétrica (A) y asimétrica (B)

4) Membranas con carga eléctrica.

Las barreras con carga eléctrica, también conocidas como membranas de intercambio iónico (i.i), consisten en geles engrosados o hinchados (swollen) que tienen cargas fijas positivas o negativas. Las propiedades y preparación de membranas de intercambio iónico son semejantes a las de las resinas de intercambio iónico; en ambos casos muchas de sus propiedades se mejoran mediante la combinación de diferentes matrices de polímeros orgánicos o grupos funcionales; también se utilizan pero con menor frecuencia, materiales inorgánicos de intercambio iónico principalmente basados en zeolitas y bentonitas.

En una membrana de intercambio catiónico, hay grupos cargados negativamente fijos en la matriz polimérica. En una membrana de intercambio aniónico, dichos grupos fijos están cargados positivamente. En una membrana de intercambio catiónico, los aniones fijos están en equilibrio eléctrico con cationes móviles en los intersticios del polímero. Por lo contrario, los aniones móviles están casi completamente excluidos de la membrana porque su carga eléctrica es igual a la de los iones fijos. Como resultado, una membrana de intercambio catiónico permite únicamente la transferencia de cationes y una membrana de intercambio aniónico es penetrada únicamente por aniones.

Las principales aplicaciones de las membranas de intercambio iónico están en: electrodiálisis, electrólisis, baterías, celdas de combustible, y más recientemente, en la separación de líquidos orgánicos o inorgánicos por evaporación.

En el punto 1.5 este tipo de membranas se presentan con mayor detalle.

5) Membranas líquidas.

Las membranas líquidas han facilitado el transporte de masa, ya que utilizan "conductores" (carrier) para el transporte selectivo de componentes tales como iones metálicos, a relaciones de transporte relativamente altas a través de la interfase -membrana.

Generalmente, la formación de una película delgada para fluidos es sencilla ya que difícilmente se presentan problemas durante su fabricación; sin embargo, para mantener y controlar las películas líquidas así como sus propiedades durante algún proceso de separación de masa es necesario evitar la dispersión de la película.

Existen dos técnicas para la preparación de membranas líquidas. En el primer método, el material de la barrera selectiva líquida se mantiene estable como una película delgada por medio de un surfactante en una emulsión. En la segunda técnica, una estructura polimérica de microporo se rellena con la membrana líquida. Ambos tipos de membrana suelen usarse en plantas piloto para remover selectivamente los iones de metales pesados y solventes orgánicos en las industrias que consumen vapor. También son utilizadas en la separación de oxígeno y nitrógeno.

La clasificación anterior es arbitraria ya que muchas estructuras no corresponden sólo a una de las clases mencionadas, esto es, pueden caer en varias de éstas.

Diversos autores han realizado otras clasificaciones de las membranas desde un punto de vista particular. Estos puntos pueden ser: por los métodos de separación que se están aplicando (difusión, carga eléctrica, solubilidad, presión de vapor, etc.); por el tipo de fuerza que se maneja (gradientes de presión, de temperatura, de concentración o de potencial eléctrico); por las propiedades del poro tales como tamaño, distribución, expansión y flujo en la membrana o por los sistemas modulares de las membranas.

1.2.2 Clasificación por sistemas modulares.

A nivel laboratorio, se investigan y desarrollan las membranas con áreas de flujo $< 1 \text{ m}^2$ en un intervalo de flux de $0\text{-}50 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. En procesos a gran escala, por ejemplo, para la desalinización de $12\,000 \text{ m}^3/\text{día}$ de agua de mar, se requiere de una gran área de membrana aproximadamente de $10^3\text{-}10^7 \text{ m}^2$, por lo que se necesita una configuración con una relación alta de área/volumen; a esta relación se le conoce como densidad de empaque (packing) de la membrana. Teóricamente, la densidad más alta de empaque es la del sistema modular de fibras huecas.

Los sistemas modulares son paquetes de membranas que se diseñan en varias formas en función del tipo de separación, de la dinámica del fluido, durabilidad, costos de mantenimiento y otros factores.

A escala industrial, la clasificación más importante y usual de los sistemas modulares, incluye seis tipos:

- Filtro en cartucho de platos
- Pliegue y arreglo de membranas
- Espiral enrollado
- Tubular
- Capilar
- Fibras huecas

1) Filtro en cartucho de platos (Filtro de presión).

Se usa principalmente en la etapa final de la microfiltración. Consiste de un cartucho con un plato de membrana instalado a presión en un lugar de almacenaje (tipo caja). La solución de alimentación entra al filtro por el lado de la caja y el producto es colectado en un tubo central, el cual está sellado a la caja. El cartucho filtrante opera a presiones hidrostáticas relativamente bajas. Su vida útil es limitada ya que los poros se tapan por retención de solutos. El cartucho está hecho con hojas de membranas plegadas, protegidas al final con una resina apropiada o un adhesivo que funda a alta temperatura (Fig. 3-A).

2) Pliegue y arreglo de membranas.

Es otro tipo modular usado en la industria para varios procesos de separación como ultrafiltración, ósmosis inversa, separación de gases, diálisis y evaporación. Este arreglo de membranas tiene sus orígenes en el concepto convencional del filtro de presión. Consiste en una serie de membranas intercaladas con soportes porosos y espacios libres alternados; éstos últimos actúan como canales de fluidez por donde pasa la solución alimentada y el líquido filtrado (Fig. 3-B).

Las membranas son de 10-500 μm de espesor y su densidad de empaque depende del tamaño de los espacios entre los grupos funcionales (matriz), lo que determina la eficiencia de la membrana.

3) Espiral enrollado.

Este sistema consiste de dos membranas colocadas de extremo a extremo de un tubo y separadas por espacios, los cuales proporcionan los canales de fluidez a la alimentación y al líquido filtrado. Estas capas están alrededor de un tubo central poroso, mostrándose una estructura multicapa cilíndrica. La mezcla de alimentación fluye axialmente en los canales, mientras que el líquido filtrado fluye espiralmente en los poros del tubo hacia afuera del sistema (Fig. 3-C). La densidad de empaque es dos veces mayor que la de pliegues y arreglo.

Este sistema también puede clasificarse como un sistema de cartucho. Esta configuración es especialmente conveniente para aplicaciones de alta presión hidrostática, tales como la ósmosis inversa, la separación de gases y la ultrafiltración.

4) Tubular.

Las membranas pueden acomodarse en una configuración tubular con un diámetro entre 0.4 y 10 cm. El módulo tubular consiste en tubos porosos con membranas conectadas en cualquiera de los lados (dentro o fuera), dependiendo de la dirección de la barrera selectiva y la aplicación (Fig. 3-D). Las membranas tubulares, pueden ser superficies selectivas isotrópicas o anisotrópicas. La ventaja de este sistema es la facilidad de manipular los líquidos que contienen sólidos suspendidos o coloides sin un gran pretratamiento. Este sistema puede limpiarse, mantenerse y reemplazarse fácilmente. Cuando la solución alimentada contiene una alta concentración de partículas suspendidas,

tapa los poros de la membrana y aumenta la densidad de empaque lo que ocasiona que las membranas tengan que ser reemplazadas. El ajuste de las membranas al diámetro del tubo ha incrementado mucho su uso. Esta configuración es usada en ultrafiltración y ósmosis inversa.

5) Capilar.

Consiste de un gran número de membranas capilares, con un diámetro interno de 0.2-3 mm, arregladas en paralelo como un haz en el interior de un tubo. La solución de alimentación se hace fluir a lo largo del tubo en su parte central, y penetra por filtración a las paredes capilares para que, posteriormente, el líquido filtrado sea colectado por un tubo perpendicular al tubo que contiene las membranas capilares (Fig. 3-E).

Este módulo requiere de membranas con la misma configuración de soporte capilar, las cuales al ser estructuras asimétricas, forman una barrera selectiva. Este sistema de membranas se usa típicamente en el proceso de ultrafiltración.

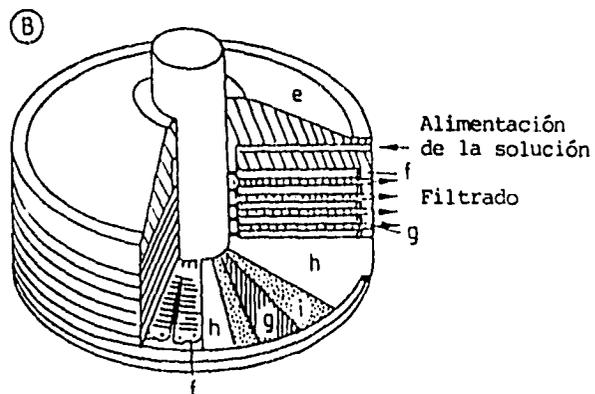
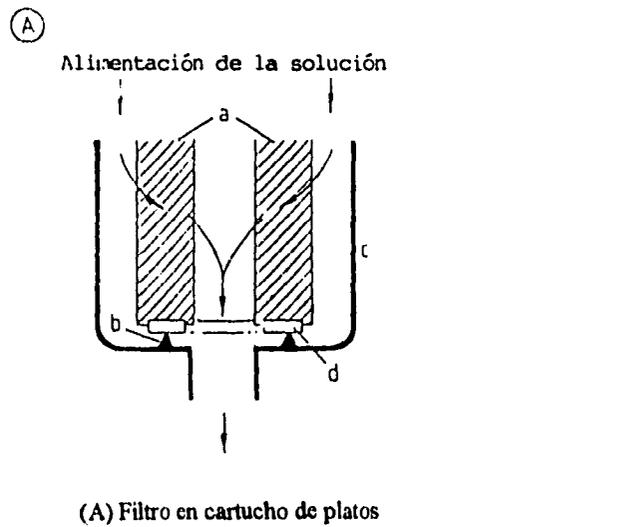
6) Fibras huecas.

Estas membranas tienen fibras huecas, las cuales tienen un diámetro externo de 50-100 μm . La selectividad de la capa está en la parte externa de la fibra, la cual está instalada como un haz de miles de fibras en una media curva, cuyos extremos libres están fijados con una resina epóxica a una presión alta en el tubo. El líquido filtrado pasa a través de las paredes de la fibra y fluye sobre los extremos abiertos de las fibras en la parte superior del epóxido (Fig 3-F). La relación área superficial/volumen varía en forma inversamente proporcional con el diámetro de la fibra, por lo que estas membranas tienen una ventaja sobre las tubulares: exhiben alta productividad por unidad de volumen aún con el mismo soporte. La alta productividad se deriva de la alta densidad de empaque y la gran área superficial.

Las membranas se emplean en ultrafiltración dializada o en ósmosis inversa. Uniendo los espacios, los soportes porosos o ambos, pueden utilizarse simplemente tubos de tamaño estándar de plástico o metal. La desventaja primordial de estas fibras huecas es su vulnerabilidad al incrustamiento de partículas suspendidas en la alimentación de vapor.

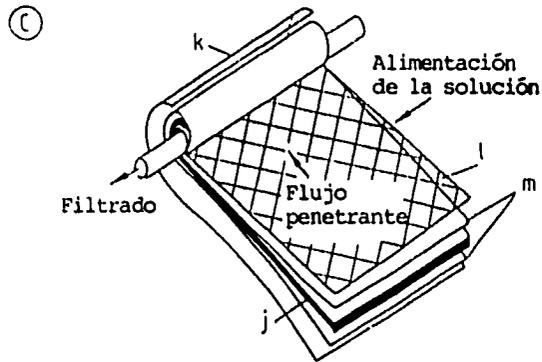
El módulo de fibras huecas contiene miles de fibras y se emplea en homodiálisis, en ósmosis inversa a gran escala y en separación de gases.

Figura 3. Presentación modular de las membranas utilizadas en los procesos de separación.

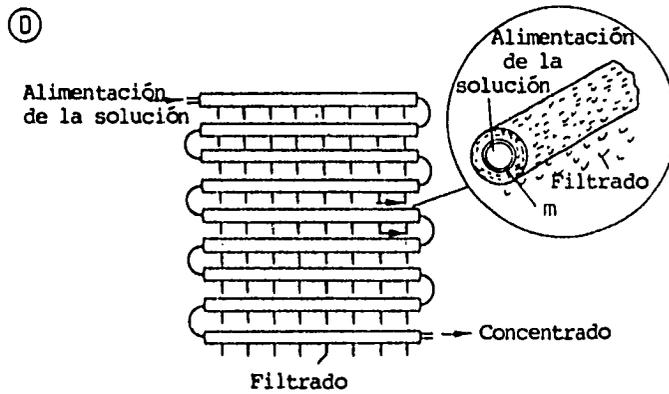


a) Filtro en cartucho, b) Cuchilla sella en el borde del almacén, c) Almacén del filtro, d) Empaques elásticos planos, e) Plato final, f) Espaciado, g) Plato soporte de la membrana, h) Membrana, i) Papel filtro

Figura 3. (Cont.)



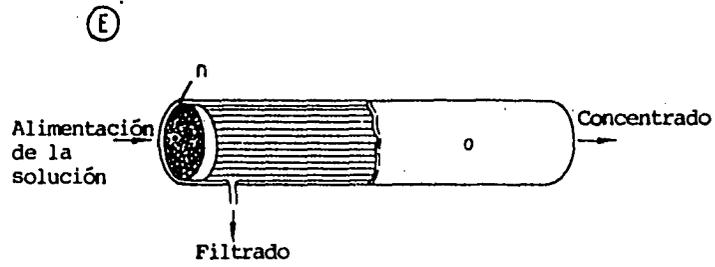
(C) Espiral enrollado



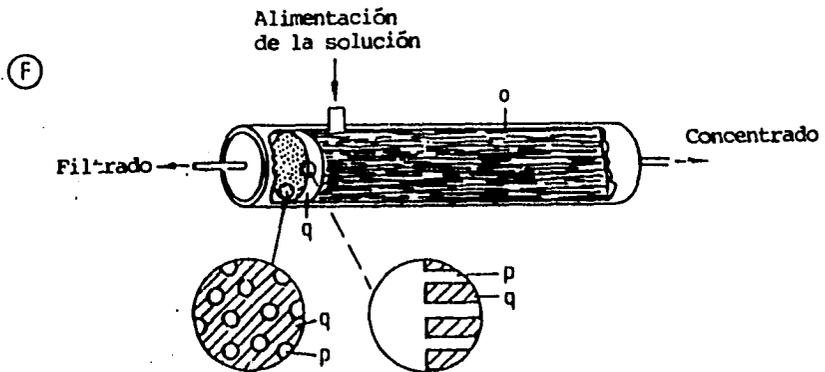
(D) Tubular

j) Soporte poroso de la membrana, k) Lámina protectora, l) Tamiz, m) Membrana

Figura 3. (Cont.)



(E) Capilar



(F) Fibras huecas

n) Membrana capilar, o) Tubo; p) Fibra hueca; q) Resina epóxica

A continuación se presenta de manera resumida las características particulares de estos tipos de membranas modulares, excepto el sistema modular filtro en cartucho de platos, debido a que no existen datos disponibles. (Tabla 1).

Tabla 1. Sistemas modulares de las membranas. (Ref 28)

1.1 Características particulares.

Características	Pliegue y arreglo	Espiral enrollado	Tubular	Fibras huecas
DL	200-400	300-900	150-300	10000-75000
FP	0.3-1.0	0.3-1.0	0.3-1.0	0.004-0.1
DF	60-400	90-900	45-300	36-2400
LR	Láminas	Montaje modular	Tubular	Módulo total
CPLP	Media	Media	Baja	Alta
CPLA	Media	Media	Alta	Baja
ASS	Baja-media	Media-alta	Baja	Alta

DL = Densidad de empaque, m^2/m^3

FP = Flujo penetrante, m^3/m^2 por día

DF = Densidad de flujo, m^3/m^2 por día

LR = Lado de reemplazamiento

CPLP = Caída de presión del lado de los productos

CPLA = Caída de presión del lado de la alimentación

ASS = Acumulación de sólidos suspendidos

1.2 Otras características

Pliegue y arreglo:

Su reemplazamiento es el más barato, pero de maniobra difícil; presenta problemas comunes de fugas; requiere de un pretratamiento; intervalo de operación (IO): 100-500 W/m^2 ; intervalo de flujo (IF): 20-100 L/m^2 por h; requerimientos de energía (E): 5-20 $W h/L$ penetrado.

Espiral enrollado:

Membrana y canal de penetración enrollados alrededor del tubo penetrante; equipo metálico económico, posible alta presión; requiere pretratamiento; dificultad de limpieza; IO=20-70 W/m^2 , IF=10-50 L/m^2 por h, E=1-6 $W h/L$ penetrado.

Tubular:

Diámetro menor a 10 mm; alimentación del lado del tubo, facilidad de limpieza; mínimos requerimientos de pretratamiento; no hay puntos de estancamiento del flujo, sistema costoso; IO=50-500 W/m^2 ; IF=20-100 L/m^2 por h; E=3-20 $W h/L$ penetrado.

Capilar:

Alimentación del lado del tubo; limpieza por medio del paso inverso del flujo; pretratamiento requerido para prevenir taponamiento; intolerancia de ruptura capilar, IO= 200 W/m^2 ; IF=20-50 L/m^2 por h, E=4-10 $W h/L$ penetrado.

Fibras huecas:

Fibras finas con alimentación del lado del tubo; sistema muy compacto. tolerancia por alguna ruptura de fibras; manejo de alta presión; difícil maniobra de limpieza; sensible a alimentación sucia, IO=Dato no disponible (ND), IF=ND, E=ND

I.2.3 Otras clasificaciones.

Las membranas sintéticas, como barreras selectivas, han sido empleadas en una variedad de aplicaciones y como hemos visto pueden ser clasificadas arbitrariamente. A continuación se muestran otras clasificaciones.

Tabla 2. Membranas sintéticas en aplicaciones y procesos. (Ref. 28)

Aplicación especial de la membrana como barrera selectiva	Membrana como barrera selectiva	Reactor de membrana
Electrodos de iones específicos	Diálisis	Inmovilizador de catalizador y en las membranas sin enzimas
Control para la liberación de sustancias específicas	Microfiltración	
Crecimiento de tejidos Biosensores	Ultrafiltración Ósmosis inversa Bombeo osmótico Evaporación Separación gaseosa Electrodiálisis Diálisis Donnan Membranas de destilación Filtración de vapor Termoósmosis	

Tabla 3 Clasificación de las membranas según el material de separación (Ref. 125)

<p>3.1 Polímeros</p> <p>Estructura: Homogénea, asimétrica y composite</p> <p>Morfología: No porosa, microporosa y barrera no porosa soportada en sustrato microporoso</p> <p>Geometría: Hoja plana, fibras huecas y tubular</p> <p>Métodos de fabricación: Extrusión, inversión de fase y polimerización con plasma</p> <p>Aplicaciones: Diálisis, electrodiálisis, microfiltración, ultrafiltración, destilación, ósmosis inversa, separación de gases y preevaporación.</p>
<p>3.2 Líquidas</p> <p>Estructura: Continua y emulsión</p> <p>Morfología: Líquido inmovilizado por un sustrato microporoso</p> <p>Geometría: Hoja plana y fibras huecas</p> <p>Métodos de fabricación: Impregnación y emulsificación.</p> <p>Aplicaciones: Extracción, transporte de pares iónicos y separación de gases</p>
<p>3.3 Gas</p> <p>Estructura: Continua</p> <p>Morfología: Trampa de gas soportada en sustratos microporosos</p> <p>Geometría: Hoja plana y fibras huecas</p> <p>Métodos de fabricación: ND</p> <p>Aplicaciones: Recuperación de líquidos volátiles.</p>
<p>3.4 Inorgánicas (cerámica, metal, vidrio)</p> <p>Estructura: Asimétrica</p> <p>Morfología: Microporosa</p> <p>Geometría: Tubular</p> <p>Métodos de fabricación: Síntesis</p> <p>Aplicaciones: Microfiltración y ultrafiltración</p>
<p>3.5 Coloidal (dinámica)</p> <p>Estructura: ND</p> <p>Morfología: Barrera soportada en sustrato poroso</p> <p>Geometría: Tubular</p> <p>Métodos de fabricación: ND</p> <p>Aplicaciones: Ultrafiltración, ósmosis inversa y separación de líquidos orgánicos</p>

ND = Dato no disponible.

1.3 MATERIALES DE LAS MEMBRANAS

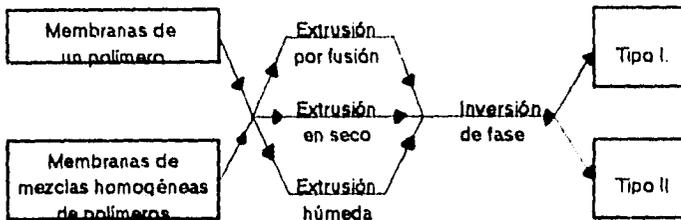
Las membranas son preparadas con casi todos los materiales sintéticos disponibles. En producción a gran escala, se preparan principalmente con termoplásticos comerciales y celulosa. Los polímeros pueden ser fabricados para aplicaciones específicas, pero a mediados de 1980 sólo unos cuantos polímeros habían sido desarrollados como una necesidad específica para una determinada membrana selectiva; por ejemplo, el ionómero perfluorado (Nafion) y el copolímero policarbonato.

El proceso de selección de materiales para la construcción de membranas requiere del entendimiento de la relación estructura-propiedad, la cual afecta el transporte de masa. Hasta ahora, la mayoría de las membranas selectivas han sido preparadas a través de procesos de prueba y error, lo que ha ido marcando el avance tecnológico de las membranas.

1.4 PROCESOS DE FABRICACIÓN DE MEMBRANAS.

Las membranas pueden estar hechas de un polímero o de una mezcla de polímeros y su fabricación es un proceso de multietapas. Las membranas sólidas inicialmente están formadas por extrusión y posteriormente son sometidas una variedad de tratamientos que establecen la selectividad y la durabilidad de la membrana (Fig. 4).

Figura 4 Secuencia más común en la fabricación de membranas



Tipo I. Son las membranas isotrópicas que por procesos adicionales se obtienen: Películas extendidas semicristalinas, tipo nucleación y membranas de incrustación de partículas.

Tipo II. Son las membranas anisotrópicas que se obtienen por procesos posteriores como el moldeado húmedo y el hilado.

Son varios los procesos que se pueden seguir para la fabricación de membranas. En las sólidas preparadas con polímeros se utiliza el proceso de extrusión convencional, que puede ser por fusión, en seco o por vía húmeda:

a) En la extrusión por fusión, un polímero fundido es extruido en una atmósfera fría, la cual induce la transición de fase; el control de la solidificación de la membrana en creación es lo que determina sus características. La extrusión por fusión de un polímero generalmente produce una membrana isotrópica. En este tipo de extrusión se utiliza un solvente "latente", que puede ser algún compuesto miscible con el polímero a la temperatura de extrusión pero no a temperatura ambiente ya que durante el enfriamiento podría ocurrir una separación secundaria de fases a temperaturas superiores a la de enfriamiento. Al remover este solvente se produce una membrana isotrópica porosa. Mediante el uso de plasticidas, la extrusión por fusión de las fibras huecas produce fibras anisotrópicas.

b) En los procesos en seco, la mezcla de extrusión consiste de el(los) polímero(s) disueltos en una mezcla de solventes volátiles, la cual es transferida a una cámara de evaporación para la formación de una membrana porosa isotrópica o anisotrópica.

c) En los procesos húmedos, la mezcla de extrusión es coagulada por exposición a un no solvente en forma de vapor o líquido; este proceso es el que se conoce como el proceso de inversión de fase, el cual se mencionará con más detalle en el punto (I.4.1).

La mayoría de las membranas usadas en microfiltración, diálisis, ósmosis inversa y procesos de separación de gases se preparan por el proceso de extrusión húmeda.

Los procesos de extrusión por fusión y en seco, son los más empleados para producir membranas ya que ofrecen una mayor factibilidad de uso en comparación con los procesos húmedos. Sin embargo, estos últimos pueden ser usados para producir casi todo tipo de morfología de la membrana.

Los procesos por fusión o en seco son similares para las industrias de textiles y plásticos que utilizan fibras o películas.

Existen diversos subprocesos para la fabricación de membranas, pero el más utilizado es el proceso de inversión de fase para obtener membranas isotrópica o anisotrópicas, a ellos se les pueden adicionar otros procesos para obtener diversos tipos de membranas.

I.4.1 PROCESO DE INVERSIÓN DE FASE.

Para la fabricación de las membranas, se preparan las soluciones homogéneas de los polímeros en solventes y en mezclas de no-solventes. La inversión de fase se puede realizar: 1) Por la evaporación del solvente; 2) por exposición del exceso del no-solvente; y 3) por la gelatinización térmica. Estos métodos pueden ser aplicados a una gran variedad de polímeros así como a muchos materiales inorgánicos. El fenómeno de separación de fase puede ser caracterizado por parámetros termodinámicos y cinéticos. La relación que toma la fase de separación determina qué parte de la estructura de la membrana precipita como resultado de la nucleación o descomposición espinodal (spinodal). Esto determina el grado de cristalinidad y fuerza en la matriz de la membrana como un resultado de la rápida transformación de la membrana naciente de un estado de alta plasticidad a un cristal amorfo.

La inversión de fase sirve para obtener membranas isotrópicas o anisotrópicas:

1) Para la formación de una membrana isotrópica porosa para microfiltración, se precipita la capa moldeada por exposición en un coagulante en fase vapor; la formación de la membrana es relativamente lenta. Este proceso se basa en la difusión del coagulante en la fase vapor dentro y fuera de la capa moldeada. Si son usados solventes con baja presión de vapor, la solidificación depende de la cantidad de coagulante que tiene que ser absorbida para efecto de separación de fase. En tales casos, el gradiente de concentración de la penetración del coagulante en la capa moldeada es caracterizado por el perfil de concentración, y la coagulación ocurre al mismo tiempo en toda capa, produciéndose así un material isotrópico poroso. La membrana coagulada en un recipiente que contiene un no-solvente precipita rápidamente; el gradiente de concentración en la penetración del coagulante es alta, y entonces se forma una membrana porosa anisotrópica, la cual puede ser empleada para ósmosis inversa, ultrafiltración y separación gaseosa.

De esta manera, la diferencia entre una membrana isotrópica y una anisotrópica se establece por los perfiles de concentración en la precipitación de la solución fundida a un tiempo t durante la formación.

Las membranas porosas isotrópicas más comunes pueden ser de tres tipos:

- Películas extendidas semicristalinas
- Membranas tipo nucleación
- Membranas de partículas incrustadas

a) Películas extendidas semicristalinas. Una película o fibra hueca es extruida bajo una tensión de fusión. Este proceso es aplicado a polímeros cristalinos para dar como resultado una película altamente orientada. En consecuencia, la extrusión es extendida bajo temperatura de ebullición frecuentemente en presencia de un hidrocarburo aromático que engrosa la región amorfa, produciendo la porosidad de la membrana. Ejemplos de membranas isotrópicas son: polipropileno (Celgard), polietileno y politetrafluoroetileno (Gore-Tex); todas son membranas químicamente inertes y están disponibles en un amplio intervalo de porosidad.

b) Membranas tipo nucleación. Otras membranas isotrópicas son las que siguen la ruta de nucleación, las cuales se fabrican con sustancias no conductoras como mica, policarbonato y ésteres de celulosa, las cuales son expuestas a un haz de fragmentos

fisionados por decaimiento radioactivo. Subsecuentemente, son decapadas con reactivos adecuados que producen poros cilíndricos bien definidos con una distribución limitada de tamaño de poros. A esta manufactura de membranas se le conoce como Nucleoporo.

Cabe mencionar, que es muy poco probable la generación de residuos radioactivos dañinos en este tipo de preparación.

c) Membranas de partículas incrustadas. Finalmente, otro tipo de membranas isotrópicas son las de incrustación de partículas. Éstas se hacen por calentamiento uniforme de partículas reunidas, bajo la temperatura de ebullición del material. Las partículas se funden al contacto puntual. La fusión completa resulta en una película puntual, en una película gruesa o bien en una estructura de celda cerrada. El proceso se lleva a cabo a bajas presiones y con aditivos para mejorar la fusión superficial. Los aditivos pueden ser extraídos de las membranas después de la incrustación. Una variedad de membranas de filtración, hechas por este proceso, son las de polietileno, politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno.

2) La fabricación de membranas anisotrópicas radica en el proceso de inversión de fase, utilizando el moldeado húmedo o el hilado; en un principio fueron procesos empíricos, pero actualmente ya se han establecido las reglas de preparación. Lo básico en estos procesos son los parámetros de solubilidad de la composición fundida, ya que podrían estar cerca de los límites de solubilidad del medio coagulante; la planeación de dichos parámetros se hace por medio de diagramas, en los que se observa el tipo de transición del coagulante en la solución fundida y se pueden predecir los procesos de gelatinización y de solidificación, introduciendo los aditivos, agentes engrosantes y los solventes con la gravedad específica adecuada, para obtener la morfología deseada en la membrana.

Las membranas anisotrópicas son generalmente de acetato de celulosa, de derivados de poliamida, de mezclas de polisulfones y polioxidos de dimetilfenilina para la formación de membranas anisotrópicas o membranas anisotrópicas hidrofóbicas.

1.4.2 MEMBRANAS DE MEZCLAS DE POLÍMEROS.

Las membranas también pueden ser producidas por una mezcla homogénea de diferentes polímeros. La mezcla polimérica se desarrolla por diferentes métodos: vía copolimerización o por formación de matrices interpenetrantes.

fisionados por decaimiento radioactivo. Subsecuentemente, son decapadas con reactivos adecuados que producen poros cilíndricos bien definidos con una distribución limitada de tamaño de poros. A esta manufactura de membranas se le conoce como Nucleoporo.

Cabe mencionar, que es muy poco probable la generación de residuos radioactivos dañinos en este tipo de preparación.

c) *Membranas de partículas incrustadas.* Finalmente, otro tipo de membranas isotrópicas son las de incrustación de partículas. Éstas se hacen por calentamiento uniforme de partículas reunidas, bajo la temperatura de ebullición del material. Las partículas se funden al contacto puntual. La fusión completa resulta en una película puntual, en una película gruesa o bien en una estructura de celda cerrada. El proceso se lleva a cabo a bajas presiones y con aditivos para mejorar la fusión superficial. Los aditivos pueden ser extraídos de las membranas después de la incrustación. Una variedad de membranas de filtración, hechas por este proceso, son las de polietileno, politetrafluoroetileno y policlorotrifluoroetileno.

2) La fabricación de membranas anisotrópicas radica en el proceso de inversión de fase, utilizando el moldeado húmedo o el hilado; en un principio fueron procesos empíricos, pero actualmente ya se han establecido las reglas de preparación. Lo básico en estos procesos son los parámetros de solubilidad de la composición fundida, ya que podrían estar cerca de los límites de solubilidad del medio coagulante; la planeación de dichos parámetros se hace por medio de diagramas, en los que se observa el tipo de transición del coagulante en la solución fundida y se pueden predecir los procesos de gelatinización y de solidificación, introduciendo los aditivos, agentes engrosantes y los solventes con la gravedad específica adecuada, para obtener la morfología deseada en la membrana.

Las membranas anisotrópicas son generalmente de acetato de celulosa, de derivados de poliamida, de mezclas de polisulfones y polióxidos de dimetilfenilina para la formación de membranas anisotrópicas o membranas anisotrópicas hidrofóbicas.

1.4.2 MEMBRANAS DE MEZCLAS DE POLÍMEROS.

Las membranas también pueden ser producidas por una mezcla homogénea de diferentes polímeros. La mezcla polimérica se desarrolla por diferentes métodos: vía copolimerización o por formación de matrices interpenetrantes.

Las mezclas homogéneas de polímeros consisten de dos o más polímeros miscibles a un determinado nivel molecular y combinan las propiedades de los componentes para producir un nuevo material. Sin embargo, los parámetros termodinámicos no explican la formación de la membrana, excepto en algunos sistemas de polímeros que despliegan interacciones específicas. Aún con estas características, el grado de miscibilidad de los componentes poliméricos no está bien definido, y la agregación y agrupación de las macromoléculas son básicamente función de la preparación de la membrana. La compatibilidad de los polímeros para producir una mezcla que despliegue propiedades homogéneas, está basada en las observaciones hechas de algunas propiedades ópticas, de la temperatura de transición y de propiedades de transporte másico en las membranas.

Tabla 4. Algunas membranas de mezclas de polímeros.

Mezclas
Acetato de celulosa-polióxido de fenilina dimetil fosfórico
Acetato de celulosa-policistireno dimetil fosfórico
Acetato de celulosa-poli(4-vinilpiridina)
Diacetato de celulosa-triacetato de celulosa
Nitrato de celulosa-polivinil pirrolidina
Dimetilamino etil metacrilato-metil metacrilato
Copolímero dimetilamino etil-polifluoruro de vinilideno
Poli(etilenglicol)-polifluoruro de vinilideno
Poliacrilonitrilo-poliviniltetrazol
Polisulfuro-polivinil pirrolidina
Polimetil acrilato-poliepiclorohidrina

Las mezclas homogéneas de polímeros consisten de dos o más polímeros miscibles a un determinado nivel molecular y combinan las propiedades de los componentes para producir un nuevo material. Sin embargo, los parámetros termodinámicos no explican la formación de la membrana, excepto en algunos sistemas de polímeros que despliegan interacciones específicas. Aún con estas características, el grado de miscibilidad de los componentes poliméricos no está bien definido, y la agregación y agrupación de las macromoléculas son básicamente función de la preparación de la membrana. La compatibilidad de los polímeros para producir una mezcla que despliegue propiedades homogéneas, está basada en las observaciones hechas de algunas propiedades ópticas, de la temperatura de transición y de propiedades de transporte másico en las membranas.

Tabla 4. Algunas membranas de mezclas de polímeros.

Mezclas
Acetato de celulosa-polióxido de fenilina dimetil fosfórico
Acetato de celulosa-poliestireno dimetil fosfórico
Acetato de celulosa-poli(4-vinilpiridina)
Diacetato de celulosa-triacetato de celulosa
Nitrato de celulosa-polivinil pirrolidina
Dimetilamino etil metacrilato-metil metacrilato
Copolímero dimetilamino etil-polifluoruro de vinilideno
Poli(etilenglicol)-polifluoruro de vinilideno
Poliacrilonitrilo-poliviniltetrazol
Polisulfuro-polivinil pirrolidina
Polimetil acrilato-poliepiclorohidrina

1.5 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico se componen de polímeros con grupos de intercambio catiónico o aniónico. Principalmente, tienen grupos carboxílicos o de ácido sulfónico, y además, contienen grupos cuaternarios, en esencia, sales cuaternarias de amonio. Estas membranas son generalmente usadas en electrodiálisis, diálisis de Donnan, ósmosis inversa, evaporación y otras aplicaciones.

Las membranas de intercambio iónico se caracterizan por tener una mayor conductividad eléctrica y mayor permeabilidad a los contraiones que las de los co-iones presentes; estos últimos comprenden las especies iónicas con el mismo signo de carga que el sistema de intercambio. La membrana limita la entrada de los co-iones a través del potencial químico, el cual es más bajo en el seno de la solución que dentro de la membrana.

En una solución diluida de un electrolito fuerte, migran tanto los cationes como los aniones de la solución a la membrana ajustándose a la mínima diferencia de potencial eléctrico entre las dos fases. Este potencial está determinado por el potencial de Donnan; los cationes al estar cargados negativamente son los iones de intercambio, mientras que los aniones quedan en la solución. Al equilibrio, los iones tienden a compensarse, es decir, ante la existencia de una diferencia de concentración entre la membrana y la solución, los iones se distribuyen de manera balanceada por la acción de un campo eléctrico (Fig. 5). De este modo se conservan las condiciones de electroneutralización. Como consecuencia del potencial Donnan, los co-iones son repelidos de la membrana de intercambio, y su concentración en la membrana se mantiene menor a la concentración en el seno de la solución. La selectividad de las membranas se deteriora gradualmente cuando la concentración de los iones en la solución disminuye al nivel de concentración de los sitios fijos iónicos en la membrana. Esto se refiere a la densidad de carga, la cual se expresa como equivalentes por unidad de volumen o peso.

La relación de difusión de los contraiones en una membrana de intercambio iónico es muy alta (10^{-6} - 10^{-7} cm^2/s para iones monovalentes), considerando que la interacción entre los iones es baja. La movilidad de los contraiones depende del grado de entrecruzado en la matriz, y de la densidad de carga, determinando la absorción de agua. En una membrana altamente entrecruzada, iones multivalentes exhiben movilidad progresivamente baja, con una difusión constante que oscila de 10^{-6} cm^2/s a 10^{-10} cm^2/s en una membrana muy gruesa.

En cualquier membrana de intercambio iónico el equilibrio del sistema está regido por el proceso Donnan.

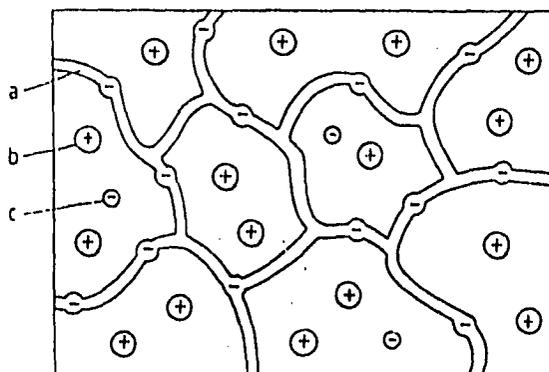


Figura 5. Estructura de una membrana de intercambio catiónico
 a) Matz del polímero con cargas negativas fijas; b) Contraiones positivos;
 c) Co-iones negativos

1.6 MEMBRANA BIPOLAR

Una membrana bipolar está constituida por regiones aniónicas y catiónicas o por mezclas de dos fases para la formación de una membrana hidrofílica con reactivos químicos que imparten características duales a la membrana. Por ejemplo, la disociación del agua ocurre en el interior de la membrana cuando está colocada en una celda de electrodiálisis. De este modo, el ácido y la base pueden ser producidos cuando H^+ y OH^- migran a través de los componentes aniónicos y catiónicos de la membrana. El contenido de agua dentro de la membrana puede ser disminuido por una difusión de ésta en la membrana (Fig. 6 y 7).

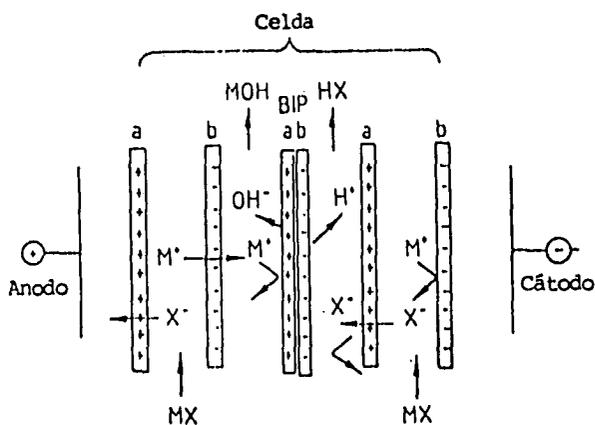


Figura 6. Celda para electrodiálisis con una membrana bipolar para la producción de un ácido (HX) y una base (MOH) a partir de una sal (MX). a) Membrana de intercambio aniónico; b) Membrana de intercambio catiónico.

El proceso es eficiente y comercialmente factible únicamente en las membranas de baja resistencia eléctrica y bajo contenido de agua (deshidratadas). Estas condiciones, sin embargo, están lejanas de los requerimientos de las membranas comerciales, por lo que casi no se emplean.

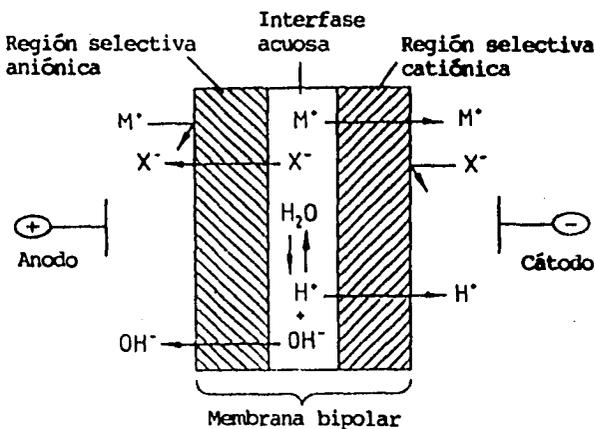


Figura 7. Principio de la fuerza eléctrica en la disociación del agua en una membrana bipolar.

1.7 MEMBRANA MOSAICO

Una membrana mosaico está compuesta de una región de intercambio catiónico adyacente a una región aniónica (Fig. 8). Este tipo de membrana se usa en la desalinización del agua. En un proceso de electrodialisis, esta estructura permite el transporte de iones a través de la membrana, y la electroneutralización se conserva, en tanto la solución de alimentación se desaliniza. Para una eficiente desalinización, la membrana debe ser ultrafina y poseer un alto grado de impermeabilidad al agua, por lo que este tipo de membrana continúan siendo investigadas.

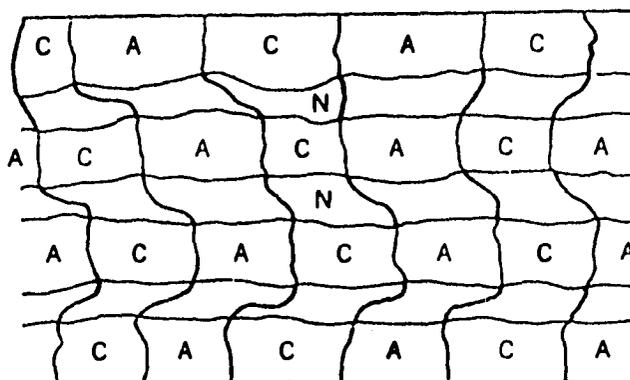


Figura 8. Estructura de una membrana mosaico:

A-aniónica C-catiónica N-neutral

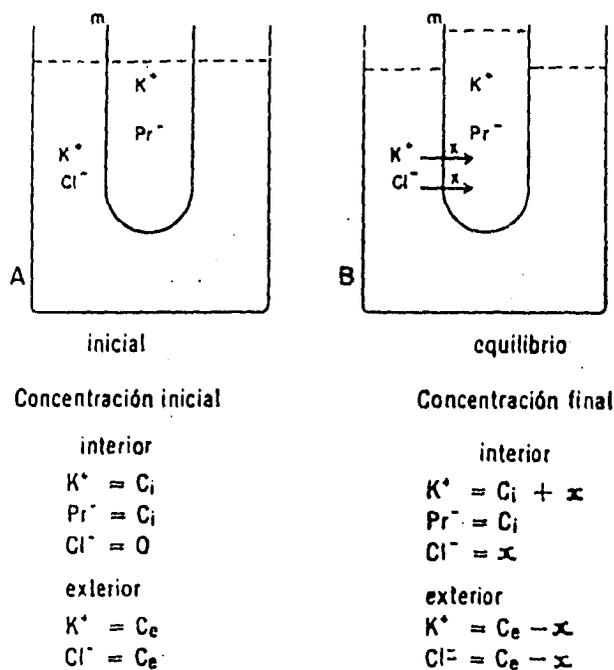
1.8 EQUILIBRIO DONNAN

Las proteínas también forman iones. Si se pone en una membrana (impermeable a las proteínas) una solución de proteinato de potasio de pH apropiado y se sumerge la membrana en una solución de cloruro de potasio, la distribución inicial aparece en la figura 9-A. En este momento, en el interior de la membrana la concentración inicial de iones potasio es C_1 ; la concentración de cloruro es cero, y la concentración de proteinato

es C_i . En el exterior de la membrana la concentración inicial de iones de potasio en este momento es C_o , y también la de cloruro es C_o .

Los iones cloruro se difunden hacia adentro como reacción al gradiente de concentración. Para conservar la neutralidad eléctrica, los iones de potasio los acompañan. Por lo tanto, en el equilibrio habrá pasado a través de la membrana una concentración determinada, X , de iones de potasio y cloruro, como se muestra en la figura 9-B. Al mismo tiempo, la concentración de iones de potasio dentro de la membrana será $(C_i + X)$; la de iones de cloruro será X . La concentración de iones de potasio fuera de la membrana será $(C_o - X)$ y la de los iones de cloruro $(C_o - X)$.

Figura 9. Equilibrio Donnan

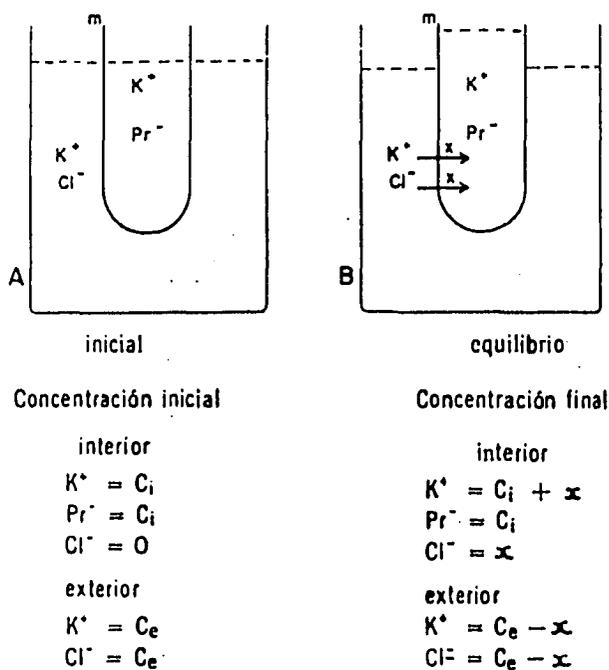


La membrana (m) en cuyo interior se encuentra la solución de proteínas es impermeable a los iones proteínicos, pero permite el paso de todos los demás. *Nota* Entran sales en el tubo que contienen las proteínas, la **presión osmótica** aumenta y hay entrada de agua también.

es C_i . En el exterior de la membrana la concentración inicial de iones de potasio en este momento es C_o , y también la de cloruro es C_o .

Los iones cloruro se difunden hacia adentro como reacción al gradiente de concentración. Para conservar la neutralidad eléctrica, los iones de potasio los acompañan. Por lo tanto, en el equilibrio habrá pasado a través de la membrana una concentración determinada, X , de iones de potasio y cloruro, como se muestra en la figura 9-B. Al mismo tiempo, la concentración de iones de potasio dentro de la membrana será $(C_i + X)$; la de iones de cloruro será X . La concentración de iones de potasio fuera de la membrana será $(C_o - X)$ y la de los iones de cloruro $(C_o - X)$.

Figura 9. Equilibrio Donnan



La membrana (m) en cuyo interior se encuentra la solución de proteínas es impermeable a los iones proteínicos, pero permite el paso de todos los demás. *Nota:* Entran sales en el tubo que contienen las proteínas, la **presión osmótica** aumenta y hay entrada de agua también.

Donnan (1927) encontró que en el equilibrio el producto de las concentraciones de iones difusibles es igual dentro y fuera de la membrana. Con base en lo anterior, propuso la ecuación para el potencial eléctrico, ΔE , causado por la desigual distribución de los cationes, y que para iones monovalentes debe ser idéntico al potencial creado por la distribución desigual de aniones, en donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y F la constante de Faraday (96 500 coulombs).

$$\begin{aligned}\Delta E &= RT / F \ln [K]_{\text{dentro}} / [K]_{\text{fuera}} \\ &= -RT / F \ln [Cl]_{\text{dentro}} / [Cl]_{\text{fuera}}\end{aligned}$$

De lo cual se deduce:

$$[K^+]_{\text{dentro}}[Cl^-]_{\text{dentro}} = [K^+]_{\text{fuera}}[Cl^-]_{\text{fuera}}$$

Sustituyendo estos símbolos por las concentraciones antes señaladas (para el caso más simple, en el cual los compartimientos son iguales), puede escribirse la siguiente ecuación:

$$(C_i + X)X = (C_o - X)(C_o - X)$$

Si despejamos X de la ecuación anterior, se obtiene:

$$X^2 + C_i X = C_o^2 - 2C_o X + X^2$$

$$X = C_o^2 / (C_i + 2C_o)$$

Si se conocen las concentraciones iniciales dentro y fuera de la membrana, esta ecuación permite encontrar X , concentración (en el equilibrio) de los iones difusibles que han atravesado la membrana.

Si por ejemplo, se pone dentro o fuera de un tubo que contiene la proteína bajo la forma de su sal potásica una mezcla de electrolitos univalentes, difusibles y capaces de atravesar las membranas, tales como $NaCl$, KNO_3 , $LiBr$ y Hl , encontramos

que las relaciones de concentraciones del estado inicial fuera y dentro del tubo son iguales para cada ion:

$$\begin{aligned}
 [\text{Na}^+]_i / [\text{Na}^+]_o &= [\text{K}^+]_i / [\text{K}^+]_o = [\text{Li}^+]_i / [\text{Li}^+]_o = [\text{H}^+]_i / [\text{H}^+]_o \\
 &= [\text{Cl}^-]_i / [\text{Cl}^-]_o = [\text{NO}_3^-]_i / [\text{NO}_3^-]_o = [\text{Br}^-]_i / [\text{Br}^-]_o = [\text{I}^-]_i / [\text{I}^-]_o
 \end{aligned}$$

El equilibrio Donnan nos permite conocer y predecir las concentraciones de los iones de las soluciones electrolíticas en estudio, y en función de esto, determinar el tipo de membrana que debe emplearse para la separación de los iones deseados.

I.9 DIFUSIÓN DE LAS MEMBRANAS

I.9.1 Primera Ley de Fick

Si una membrana es similar a una fase homogénea, el transporte de moléculas a través de ésta, puede ser descrito con una variable continua x perpendicular a la superficie de la membrana. El flux (moles/unidad de área) a través de la membrana es entonces directamente proporcional a la fuerza F aplicada perpendicularmente a la superficie de la membrana.

El flux de moléculas a través de la membrana es también proporcional a la movilidad molecular (u) en la fase membrana,

$$u = vF$$

Si la concentración (c) de las moléculas en la fase está (en moles/cm²), el flux J es entonces,

$$J = ucF$$

con unidades de moles/cm²seg.

Si dos soluciones están separadas por una membrana en un recipiente y contienen diferentes concentraciones de una molécula penetrante neutral, la fuerza conductora del transporte molecular está determinada por el potencial químico μ de cierta posición x en la membrana. Este potencial químico está determinado por la actividad (a) o concentración de la molécula (c),

$$\mu = RT \ln a \quad \mu = RT \ln [c]$$

y la fuerza conductora es la derivada negativa de este potencial con respecto a la posición x .

$$F = -d\mu / dx = -[RT/c] dc / dx$$

Esta es la fuerza usada para establecer la 1ra. Ley de Fick para un flux en estado molecular,

$$J = -uc d\mu / dx = -uRT dc / dx = -D dc / dx$$

En la cual se puede utilizar el coeficiente de difusión D (cm^2/seg) en lugar de la movilidad molecular en la membrana, ya que son directamente proporcionales,

$$D = uRT$$

Cuando el flux de la membrana es constante, la 1ra. Ley de Fick se integra fácilmente a través del espesor de la membrana (L), obteniendo de ello una relación D/L , el cual es el coeficiente de penetrabilidad P del material en la membrana con unidades de cm/seg . Este coeficiente depende de la molécula penetrante y del medio de la membrana.

Por lo tanto, la ecuación para el flux es la siguiente,

$$J = (D/L) (c_2 - c_1)$$

en donde c_1 y c_2 son las concentraciones de la molécula penetrante en la membrana en las dos interfaces.

Para membranas homogéneas bajo un flux en condiciones constantes, la concentración de las moléculas que entran en la membrana varía linealmente a través de la membrana,

$$c_1 + (c_2 - c_1)(x/L)$$

1.9.2 Segunda Ley de Fick

En esta ley, el flux no está en condiciones constantes, esto es, la concentración de la molécula penetrante en cierto punto x en la membrana cambia con el tiempo. Cuando el sistema no está en estado estacionario, el flux de entrada es diferente al de salida, y esta variación se describe por la ecuación de continuidad, en donde el proceso de difusión es función de dos variables: tiempo y posición. La ecuación diferencial obtenida para la difusión es resuelta por el análisis Fourier (series de Fourier), mostrando la distribución lineal de las moléculas penetrantes del sistema en un estado estacionario.

CAPITULO II. MEMBRANAS EN LA ELECTROQUÍMICA

Las membranas sintéticas se han empleado en numerosas áreas técnicas y científicas, pero se han visto más frecuentemente utilizadas en la **Electroquímica**.

Actualmente, muchos procesos químicos de separación emplean corriente eléctrica, por lo que es importante el estudio de las relaciones entre la corriente eléctrica y las reacciones químicas, que involucran membranas.

En este capítulo, se hace énfasis en las relaciones más comunes así como en las propiedades electroquímicas de las membranas, haciendo uso de varios conceptos básicos de Electroquímica como **cátodo**, **ánodo**, **anolito**, **catolito**, **conductancia**, **celda**, etc., cuyas definiciones están presentes en el glosario de este trabajo.

II.1 SEPARACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Un ejemplo del proceso de separación electroquímica se muestra en la Figura 1:

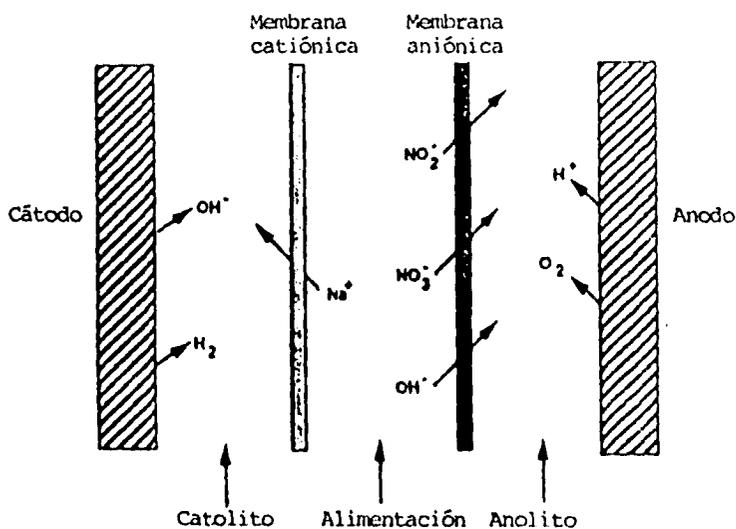


Figura 1. Diagrama de la separación electroquímica de una celda con tres compartimentos.

Este proceso utiliza una celda electroquímica separada en 3 compartimentos (alimentación, anolito y catolito) por membranas de iones selectivos. Mediante la aplicación de un potencial eléctrico en los electrodos, se induce la migración de los iones

del compartimento del anolito o del catolito, a través de membranas hacia el compartimento de alimentación, los cationes migran hacia el catolito. El hidrógeno y el ion hidróxido son formados en el compartimento del catolito por la reducción del agua en el cátodo. Los aniones migran hacia el compartimento del anolito. El oxígeno y los protones son producidos en el compartimento del anolito por la oxidación del agua en el ánodo.

En una celda electroquímica como la descrita anteriormente, se obtienen dos corrientes de producto para la descontaminación del agua: una corriente ácida compuesta principalmente por HNO_3 y una corriente alcalina compuesta principalmente por NaOH . Ambos productos podrían ser recuperados, purificados y alimentados de nuevo al proceso químico de separación. La alta concentración de sales y productos caústicos y la presencia de diferentes especies aniónicas pueden impedir que el tratamiento de descontaminación del agua sea adecuado.

Para la separación de soluciones salinas se utilizan combinaciones diferentes de membranas sintéticas:

Tabla 1. Combinaciones de membranas.

Membrana aniónica	Membrana catiónica
Iónica AR204	Iónica CR62
Iónica AR108	Iónica CR62
Tosflex® DF34	Nafion® 417
Neosepta® AM-1	Nafion® 417
Neosepta® AM-1	Nafion® 904

Los experimentos en que se utiliza la combinación de Tosflex® DF-34 y Nafion® 417 son inicialmente satisfactorios, pero después de unas horas de operación la membrana Tosflex® falla repentinamente; aparentemente, esto se debe al ataque químico, del HNO_3 sobre los grupos de interacción iónica de la membrana.

La separación más satisfactoria se encontró para la combinación de Neosepta® Am-1 y Nafion®.

II.2 MEMBRANAS EN ELECTRODOS DE ION SELECTIVO.

Los electrodos de vidrio sensibles a la concentración de protones fueron introducidos en 1909 y han sido asociados generalmente a la determinación de pH. Por otra parte, electrodos de respuesta selectiva a determinados iones se han desarrollado con mayor auge desde 1960; así, los electrodos de ion selectivo ahora tienen muchas aplicaciones en análisis ambientales y del agua, por ejemplo, la determinación de F^- , CN^- , NH_3 y principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} .

La celda para la determinación de la concentración de un ion, M^{n+} , está integrada por un electrodo de ion selectivo y un electrodo de referencia externo. La medición del potencial entre los dos electrodos permite la determinación del ion M^{n+} entre el anólito y la solución de referencia; para esta aplicación el potencial de membrana E_M está dado por:

$$E_M = (2.3 RT/nF) \log c / c_s$$

donde c y c_s es la concentración de M^{n+} en el anólito y la solución de referencia respectivamente. El potencial de celda está dado por:

$$E_{Celda} = E_M + \Delta E_{Ref}$$

donde $\Delta E_{Ref} = 0$ si los electrodos de referencia utilizados son idénticos. Entonces c_s es una constante, y la ecuación del potencial de celda se simplifica,

$$E_{Celda} = \text{Constante} + (2.3 RT/nF) \log C$$

así que la concentración puede ser determinada de una gráfica de E_{Celda} vs $\log C$, la gráfica es lineal con una pendiente de 60/mV si $T=25^\circ C$, en donde n = número de electrones, en eq/mol.

El proceso de análisis con un electrodo de ion selectivo es casi totalmente función de las propiedades de la membrana. La respuesta de la membrana a los cambios en la concentración de M^{n+} está dado por el potencial de membrana E_M , y es independiente de la concentración de otras especies en la solución. El potencial de membrana alcanza su estabilidad rápidamente. El desarrollo de las membranas ha sido empírico ya que aún no es totalmente claro que es el potencial de membrana. Aunque en la actualidad se ha

manejado conjuntamente la contribución del equilibrio Donnan en la interfase membrana-solución y el potencial de difusión dentro de la membrana. En la práctica, la selectividad se ha discutido en términos de constantes de selectividad K_j ,

$$E_{\text{Celda}} = \text{Constante} + (2.3 RT/nF) \log (C + \sum_i K_i C_i^{n/n_i})$$

donde C_i es la concentración del ion $M_i^{n_i+}$ y K_i tiene un valor muy pequeño. Algunos coeficientes de selectividad típicos están basados en un material líquido de intercambio iónico (membrana líquida) como por ejemplo $(RO_2)PO_2^-$, $R = C_8$ a C_{16} (cadenas alcalinas) en dioctifenilfosfato para electrodos de iones calcio.

Varios tipos de membranas han sido usados en la construcción de electrodos de ion selectivo, como: (1) vidrio; (2) membranas sólidas; (3) membranas heterogéneas; y (4) membranas líquidas.

1) Vidrio

La selectividad de estas membranas depende de la composición del vidrio. Generalmente están basados en mezclas de Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 ; Si son ricas en SiO_2 pero con bajo contenido de Al_2O_3 , son selectivas a los protones, mientras que si tienen alto contenido de Al_2O_3 responden más fuertemente a iones metálicos alcalinos. Desafortunadamente, la selectividad entre los iones metálicos alcalinos no es muy buena con membranas de vidrio.

Las dos composiciones más comunes son:

$Na_2O(22\%) + CaO(6\%) + SiO_2(72\%)$ la cual responde a H^+ sin interrupción abajo de $pH=13$ y $Na_2O(11\%) + Al_2O_3(18\%) + SiO_2(71\%)$, en el que la respuesta del vidrio a H^+ es mejor a bajos pH ; en soluciones neutras la respuesta decrece $Na^+ > Li^+ > K^+$.

El electrodo de vidrio se llena con una solución buffer de cloruros, la cual se contacta con la superficie de la membrana que recubre el electrodo de referencia $Ag/AgCl$.

2) Membranas sólidas

El electrodo más común de ion selectivo es el del ion fluoruro. Éste está basado en un cristal de fluoruro de lantano (LaF_3), revestido con fluoruro de europio (EuF_2) para incrementar su conductividad, es estable y reproducible sin interferencias. El electrodo es generalmente manufacturado con una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) y el cristal de LaF_3 se sostiene en una posición fija con una resina epóxica. La solución de

llenado contiene NaF + NaCl y nuevamente el electrodo de referencia interno es de Ag/AgCl.

3) Membranas heterogéneas

El componente activo se deposita en los poros de una superficie inerte como una resina de silicón, en lugar del cristal activo del caso anterior. El sistema es similar al de los electrodos con membrana sólida.

4) Membranas líquidas.

En este caso, el material activo es una gran molécula orgánica capaz de interactuar específicamente con un anión o un catión. Algunos tipos de materiales son: los fosfatos diésteres $(RO_2)PO_2^-$, empleados para electrodos de iones calcio; complejos metálicos usados para electrodos de aniones y macrociclos neutros complementados con ésteres, los cuales son adecuados para electrodos-álcali. Las moléculas orgánicas activas son adsorbidas por un soporte inerte poroso o son disueltas en un solvente orgánico y sus selectividades reales suelen modificarse por el cambio de medio.

Tabla 2. Electrodos de ion selectivo basados en membranas líquidas.

Material activo (Membrana líquida)	Solventes	Ion selectivo
tris-(1,10-fenantrolina) $Fe^{2+}(ClO_4^-)_2$ $(C_{10}H_{21}O)_2PO_2^-$ ^a	p-Nitrocimeno	ClO_4^-
$(C_{10}H_{21}O)_2PO_2^-$	Hidrocarburo	K^+
	$(C_8H_{17}O)_2PO(OC_6H_5)$ ^b $C_{10}H_{21}OH$ ^c	Ca^{2+} $Ca^{2+} + Mg^{2+}$

^a y ^b = Fosfatos de diésteres de estructura $(RO_2)PO_2^-$

^c = Alcohol decílico

Los electrodos que no emplean membranas pueden tener una selectividad muy aceptable, pero su selectividad no es tan fuerte como la de los electrodos cubiertos con las

membranas. En el caso de los electrodos basados en membranas líquidas pueden ser usados únicamente en condiciones específicas donde la solubilidad de la molécula orgánica activa sea muy baja, y su tiempo de respuesta pueda ser muy lento.

Una amplia variedad de electrodos de ion selectivo están ahora disponibles y como instrumentación esencial únicamente requieren de un voltímetro de alta impedancia como monitor de la diferencia de potencial entre el electrodo de medida y el electrodo de referencia. Sin embargo, si el voltímetro presenta en su medición del potencial aplicado un error del 0.1 mV, se tendrá un error en la medición de la concentración del 1%.

Tabla 3. Algunos electrodos comerciales de ion selectivo con sus especificaciones típicas.

Ion electrodo	Membrana	Concentración intervalo/mol dm ⁻³	Mayor interferencia
H ⁺	Vidrio	10 ⁻¹⁴ -1	Ninguna
K ⁺	Valinomicina	10 ⁻⁶ -1	Cs ⁺ , NH ₄ ⁺
Na ⁺	Vidrio	10 ⁻⁶ -sat	Ag ⁺ , H ⁺ , Li ⁺
F ⁻	LaF ₃	10 ⁻⁶ -sat	OH ⁻ , H ⁺
Cl ⁻	Ag ₂ S/AgCl	10 ⁻⁵ -1	Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻
Br ⁻	Ag ₂ S/AgBr	10 ⁻⁶ -1	I ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻
I ⁻	Ag ₂ S/AgI	10 ⁻⁷ -1	CN ⁻ , S ²⁻
CN ⁻	Ag ₂ S/AgI	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	I ⁻ , S ²⁻
S ²⁻	Ag ₂ S	10 ⁻⁷ -sat	Hg ²⁺
Ag ⁺	CdS/Ag ₂ S	10 ⁻⁷ -1	Hg ²⁺
Cd ²⁺	PbS/Ag ₂ S	10 ⁻⁷ -1	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Pb ²⁺	CuS/Ag ₂ S	10 ⁻⁷ -1	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Cu ²⁺	CuS/Ag ₂ S	10 ⁻⁸ -sat	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻
Ca ²⁺	(RO) ₂ PO ₂ ⁻	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺
Ca ²⁺	//(RO) ₃ PO		
Ca ²⁺	(RO) ₂ PO ₂ ⁻ /ROH	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺
Mg ²⁺			Ni ²⁺ , Pb ²⁺
NO ₃ ⁻	R ₄ N ⁺ /éter	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , I ⁻ , Br ⁻

II.3 SENSORES ELECTROQUÍMICOS.

Los sensores son aparatos que sirven para detectar especies. Su aplicación más importante radica en la medicina como medidores de pO_2 y pH a través de electrodos enzimáticos y como sensores de gases.

Los sensores electroquímicos ofrecen, a diferentes potenciales, las siguientes ventajas:

1. Análisis selectivo rápido.
2. Facilidad de monitoreo continuo según los cambios dinámicos en cinéticas bioquímicas o estados fisiológicos que se presenten.
3. Emiten la señal eléctrica, la cual puede ser desplegada de manera real, mediante la incorporación de microcomputadoras.
4. Muchas pruebas electroquímicas pueden ser fácilmente miniaturizadas, de acuerdo a su aplicación en zonas del cuerpo pequeñas o difíciles de alcanzar.

En la práctica, los sensores electroquímicos pueden utilizarse en diversas pruebas a distintas temperaturas, lo que facilita su uso.

Tabla 4. Sensores electroquímicos más utilizados.

Especies	Intervalo/ $\mu g\ dm^{-3}$	Tipo de sensor	Tipo de membrana
H^+	($pH\ 6-11$)	Potenciométrico	Vidrio
Na^+	0.1-500	Potenciométrico	Vidrio
Cl^-	0-2000	Potenciométrico	Mezcla de sales inorgánicas
NH_3	50-10000	Potenciométrico	Permeable a gases
O_2	0-2000	Amperométrico	Permeable a gases

Tabla 5. Sensores de gases con electrodos de ion selectivo.

Gas	Electrodo de ion selectivo	Electrólito	Membrana	Conc. intervalo/mol dm^{-3}	Interferencia
H ₂ S	S ²⁻	Buffer citrato pH=5	PP	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	Ninguna
NH ₃	pH	0.1 mol dm^{-3} NH ₄ Cl	PTFE	10 ⁻¹ -1	Aminas volátiles
CO ₂	pH	0.01 mol dm^{-3} NaHCO ₃ + 0.1 mol dm^{-3} NaCl	PTFE	10 ⁻² -10 ⁻⁴	AFV
NO ₂	pH	0.1 mol dm^{-3} NaNO ₂ + 0.1 mol dm^{-3} NaCl	PTFE o PP	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	AFV
SO ₂	pH	0.1 mol dm^{-3} K ₂ S ₂ O ₅ + 0.1 mol dm^{-3} NaCl	PTFE o silicón	10 ⁻⁶ -10 ⁻²	AFV
HCN	Ag ⁺	10 ⁻² mol dm^{-3} KAg(CN) ₂	PP	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹	Sulfuros

PP=Polipropileno

PTFE=Politetrafluoretileno

AFV=Ácidos fuertes volátiles

II.4 CELDAS ELECTROLÍTICAS CLORO-ÁLCALI.

Generalmente la producción de sosa cáustica, potasa cáustica y cloruros, ha sido hecha por la electrólisis del cloruro de sodio (NaCl) y el cloruro de potasio (KCl) (Fig. 2).

Existen tres tipos de celdas electrolíticas usadas comercialmente para la producción de cloro-álcali: celdas de mercurio, celdas de diafragma y celdas-membrana. Los tres tipos tienen el objetivo de separar los productos de reacción.

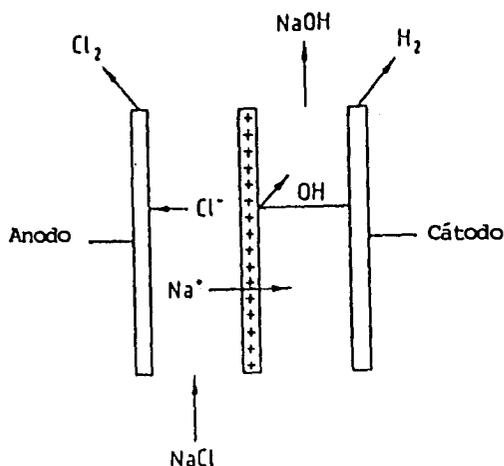


Figura 2. Diagrama esquemático que ilustra el proceso cloro-álcali.

Lo más actual es el uso de la celda-membrana, destacando la membrana de resina de ácido perfluorosulfónico, la cual ha sido adaptada a la celda. La celda consta de un ánodo y un cátodo sumergidos en un compartimento lleno de agua, separados por una membrana que no permite el paso de la salmuera hacia el compartimento catódico; únicamente los cationes hidratados (Na^+ y H_3O^+) migran a través de la membrana de intercambio catiónico; dentro del compartimento del cátodo, el agua de hidratación es descompuesta en hidrógeno gaseoso e iones OH^- . La salmuera saturada entra al compartimento anódico y, una vez disipada, es descargada del mismo compartimento (Fig 3). Esto ocurre como en una celda de diafragma estándar, en donde los iones cloruro son oxidados en el ánodo y son descargados de la celda como un gas.

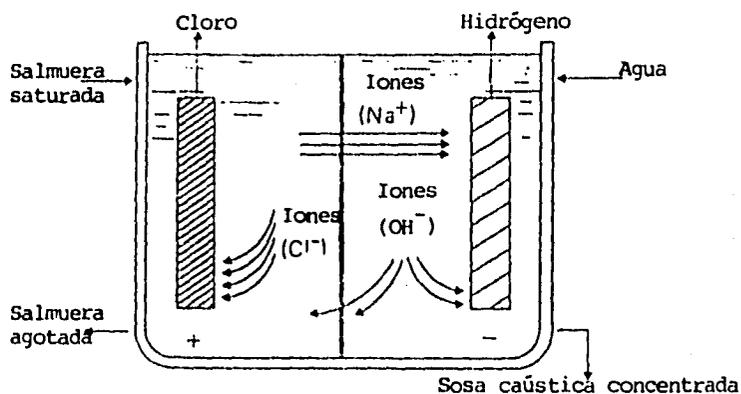


Figura 3. Celda-membrana para la electrólisis cloro-álcali

Un ejemplo de celda electrolítica con membrana y sus características es el siguiente:

Característica	Cía. Asahi Chemical
Tamaño de celda, área activa de electrólisis, m ²	216
Tipo de celda	bipolar
Celdas electrolíticas	80
Corriente, kA	864
Densidad de corriente, kA/m ²	4.0
Voltaje de la celda, V	3.75
Eficiencia de corriente en NaOH, %	93
Poder d-c, kWh/ton de Cl ₂	2703 ^a
Espacio de trabajo al piso por celda, m ²	ND
Producción de cloruro, ton/día	28

ND=Dato no disponible

^a=Por ton métrica de NaOH

II.5 CAPACITANCIA DE MEMBRANAS

La capacitancia, también conocida como capacidad eléctrica en una membrana, es un factor muy importante, ya que determina la habilidad de la membrana para almacenar energía con base en la separación de cargas eléctricas; su valor describe la cantidad de carga eléctrica acumulada en función del potencial aplicado.

II.5.1 CAPACITANCIA DE UNA MEMBRANA PLANAR.

La mayoría de las membranas contienen poros intrínsecos o canales que imparten propiedades especiales a ellas, mientras que otros materiales que no contienen poros, por ejemplo, las membranas de doble capa, al tener regiones centrales hidrofóbicas.

funcionan como excelentes aislantes. Si en un recipiente, las soluciones están separadas por la membrana (aislante) en dos regiones, el sistema recipiente-membrana funciona como un capacitor. Para una membrana planar, la capacitancia (C) por unidad de área de la membrana es directamente proporcional a la constante dieléctrica (ϵ) e inversamente proporcional al espesor de la membrana (L).

Generalmente, las constantes dieléctricas para los materiales de las membranas son pequeños, pero si el espesor de la membrana es también pequeño, la capacitancia por unidad de área puede ser muy grande. Las membranas de bicapa tienen una capacitancia aproximadamente de $0.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

La capacitancia de las membranas puede ser determinada usando una variedad de impedancias y puentes de capacitancia. También podría determinarse por la aplicación de un potencial de función escalón a la membrana. La redistribución de iones en la superficie del material como respuesta a la carga potencial dada, se presenta como una corriente exponencial decreciente en el circuito externo. Este decaimiento exponencial es simétrico con respecto al potencial aplicado, por lo que un potencial escalón positivo produce una corriente positiva que decae a cero exponencialmente, mientras que un potencial escalón negativo produce una corriente negativa que decae con exactamente la misma constante de tiempo.

En algunas membranas del sistema nervioso, la respuesta es diferente según si el escalón de potencial aplicado es positivo o negativo. Si la respuesta de la corriente positiva y de la de la negativa se restan, queda una corriente residual (despolarizante) en la dirección positiva. Esta "corriente de entrada" ha sido atribuida al movimiento de zonas cargadas que existen dentro de la membrana y que cambian de posición o de conformación para permitir la apertura dinámica de los canales de la membrana.

II.5.2 CAPACITANCIA DE MEMBRANAS ESFÉRICAS.

Las propiedades eléctricas de las membranas de bicapa planares son muy accesibles ante la diferencia de potencial que puede ser aplicado en las dos soluciones del recipiente. Para una suspensión de membranas esféricas no conductoras (por ejemplo, las células) en una solución conductora, la membrana de una célula individual no es tan accesible. Sin embargo, si un campo eléctrico es aplicado a la suspensión, se observa una capacitancia finita. El campo eléctrico induce una distribución dipolo en la membrana esférica de la célula con la aplicación del potencial, la cual depende del radio de la esfera (a) y de la posición angular (θ) de la célula relativa a la dirección del campo aplicado.

La distribución del potencial en la membrana esférica indica la energía eléctrica almacenada en la célula, expresada en términos del campo eléctrico aplicado (E), el cual interviene proporcionalmente con la energía total acumulada (U) en la célula esférica y con la capacitancia por unidad de área de la membrana (C_s). La medida de la capacitancia (C) de la suspensión está determinada por todas las células en la suspensión y pueden ser usadas para determinar C_s en una relación directamente proporcional. La C_s es inversamente proporcional al radio de la esfera (a) y al número de esferas por unidad de volumen (n). Esta relación fue usada para obtener la capacitancia $C_s = 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ de los glóbulos rojos de la sangre.

Cuando las membranas de las células esféricas son conductoras, la distribución del potencial es modificada, pues se incluye la conductividad equivalente (λ_e) de la solución externa y la conductividad equivalente (λ_i) en el interior de las células.

En algunos sistemas donde las membranas sintéticas son esféricas (ejemplo, electrodo cubierto de una membrana), para fines prácticos se puede considerar como una membrana planar. Una excepción podrían ser aquellos sistemas donde no es posible conocer la conductividad equivalente en el interior, ya que esto sería semejante a una célula.

II. 6 POTENCIAL ELECTROQUÍMICO.

Para un equilibrio de exclusión de Donnan, el sistema permanece eléctricamente neutro. En una membrana permeable, en la que el anión es excluido de ella, éste va acompañado por un catión para que permanezca el equilibrio eléctrico. Muchas membranas poseen una permeabilidad selectiva para iones de una carga específica. En tales casos, la fase de equilibrio es posible solamente si hay una penetración de iones, porque la carga puede generar un potencial. El equilibrio electroquímico es descrito con base en el potencial electroquímico (μ^{\ddagger}), el cual está determinado en función de la concentración (c_i) del ion penetrante en el recipiente (i) en equilibrio, por la carga total en un mol de iones (zF) y por el potencial eléctrico (ϕ_i) en el recipiente (i).

La ecuación del potencial electroquímico es:

$$\mu^{\ddagger} = RT \ln(c_i) + zF\phi_i$$

II.7 ELECTRODIFUSIÓN.

Cuando una membrana es permeable a especies cargadas, dos fuerzas distintas se pueden usar para crear un flux a través de la membrana de estas especies. Los iones pueden ser conducidos por un gradiente de concentración o por una diferencia de potencial eléctrico y la ecuación de la difusión resultante podría incluir ambas posibilidades.

Tanto el potencial químico y eléctrico son incluidos en el potencial electroquímico (μ), y para conocer la fuerza total de la difusión iónica (F), únicamente se obtiene la derivada negativa del potencial electroquímico con respecto a la posición x .

$$F = - d\mu/dx = (RT/c) dc/dx + zF d\phi/dx$$

A partir de esta fuerza (F) puede conocerse la constante del flux, descrito por la ecuación de Nernst-Planck,

$$J = ucF = -[uRT] dc/dx - zFuc d\phi/dx$$

Para determinar el flux en soluciones densas, se incluye la variación de concentración de la solución y el potencial aplicado en la membrana. Se considera una solución manejable cuando se asume que la membrana es homogénea y que soporta un campo constante, por lo que el potencial eléctrico es constante en toda x . En este caso, el flux se determina con un campo eléctrico (E) constante y las concentraciones de la interfase membrana-solución. La ecuación describe el flux de un simple ion, caracterizado por un coeficiente de permeabilidad (P).

Por lo tanto la electrodifusión está en función de:

$$\Delta \text{Concentración} = \Delta \mu = \text{Difusión}$$

$$\text{y } \Delta E = \text{Migración iónica}$$

CAPITULO III. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE MEMBRANAS.

III. 1 PRUEBAS ÓPTICAS.

Como el volumen de las membranas de separación es relativamente pequeño en comparación con el volumen de las soluciones, se emplean técnicas ópticas para el estudio de las membranas; estas técnicas generalmente se centran en las moléculas que son preferentemente solubles en la membrana. Los cambios en las propiedades ópticas de estas moléculas se pueden relacionar con los cambios en el régimen de la membrana.

La técnica electrocrómica es una de las pruebas ópticas más utilizadas para la caracterización de membranas; en ella, las llamadas moléculas electrocrómicas son aquellas cuyas cargas electrónicas están distribuidas bajo la presencia de un campo eléctrico aplicado. Las cargas pueden cambiar la energía de los niveles electrónicos en la distribución electrónica y producir una desviación espectral neta de la máxima absorción. La intensidad de una longitud de onda específica de la absorción entonces cambia en respuesta a los cambios en el potencial aplicado a la membrana, y estos cambios en la absorción o fluorescencia pueden ser monitoreados en el tiempo.

La respuesta es rápida en la prueba electrocrómica, pues incluye únicamente la redistribución de la densidad electrónica en la molécula bajo la presencia de un campo eléctrico. Los colorantes de prueba han sido clasificados como de respuesta rápida o lenta. El colorante de respuesta rápida puede operar por tres mecanismos adicionales: (1) La molécula se rompe cuando un campo eléctrico es aplicado transversalmente a la membrana; (2) la molécula cambia por un mecanismo de rotación-dimerización, en el cual el potencial aplicado a la membrana produce transiciones entre el colorante monomérico de prueba orientado paralelamente a la molécula de la membrana y los dímeros orientados perpendicularmente a estas moléculas de la membrana, y (3) las moléculas obedecen un mecanismo de encendido-apagado en el cual las moléculas se mueven rápidamente entre la membrana y la solución como una respuesta a los cambios de potencial. Con estos mecanismos de las dos fases se produce un espectro característico diferente, observándose un cambio espectral por el potencial.

Los colorantes de respuesta lenta usualmente involucran un potencial dependiente de la membrana que separa las fases y de la solución en el recipiente. Las dos fases despliegan diferencias en la longitud de onda de la absorción.

CAPITULO III. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE MEMBRANAS.

III. 1 PRUEBAS ÓPTICAS.

Como el volumen de las membranas de separación es relativamente pequeño en comparación con el volumen de las soluciones, se emplean técnicas ópticas para el estudio de las membranas; estas técnicas generalmente se centran en las moléculas que son preferentemente solubles en la membrana. Los cambios en las propiedades ópticas de estas moléculas se pueden relacionar con los cambios en el régimen de la membrana.

La técnica electrocrómica es una de las pruebas ópticas más utilizadas para la caracterización de membranas; en ella, las llamadas moléculas electrocrómicas son aquellas cuyas cargas electrónicas están distribuidas bajo la presencia de un campo eléctrico aplicado. Las cargas pueden cambiar la energía de los niveles electrónicos en la distribución electrónica y producir una desviación espectral neta de la máxima absorción. La intensidad de una longitud de onda específica de la absorción entonces cambia en respuesta a los cambios en el potencial aplicado a la membrana, y estos cambios en la absorción o fluorescencia pueden ser monitoreados en el tiempo.

La respuesta es rápida en la prueba electrocrómica, pues incluye únicamente la redistribución de la densidad electrónica en la molécula bajo la presencia de un campo eléctrico. Los colorantes de prueba han sido clasificados como de respuesta rápida o lenta. El colorante de respuesta rápida puede operar por tres mecanismos adicionales: (1) La molécula se rompe cuando un campo eléctrico es aplicado transversalmente a la membrana; (2) la molécula cambia por un mecanismo de rotación-dimerización, en el cual el potencial aplicado a la membrana produce transiciones entre el colorante monomérico de prueba orientado paralelamente a la molécula de la membrana y los dímeros orientados perpendicularmente a estas moléculas de la membrana, y (3) las moléculas obedecen un mecanismo de encendido-apagado en el cual las moléculas se mueven rápidamente entre la membrana y la solución como una respuesta a los cambios de potencial. Con estos mecanismos de las dos fases se produce un espectro característico diferente, observándose un cambio espectral por el potencial.

Los colorantes de respuesta lenta usualmente involucran un potencial dependiente de la membrana que separa las fases y de la solución en el recipiente. Las dos fases despliegan diferencias en la longitud de onda de la absorción.

Los colorantes de prueba han sido usados para monitorear cargas en las membranas de células nerviosas excitadas por un potencial, y para proyectar la comunicación entre diferentes fibras nerviosas en complicados sistemas neurales.

III.2 MÉTODOS DE BARRIDO.

Los métodos basados en los rayos X sirven para el estudio de sistemas cristalinos también proveen información de las membranas, pues éstas son descritas como fases parcialmente cristalinas o líquidas. Por ejemplo, la difracción de rayos X de ángulos grandes (LAXS) para membranas biológicas produce una longitud de 4.5 amstrongs, la cual corresponde a la separación de las cadenas hidrocarbonadas orientadas de los lípidos.

La espectroscopía de difracción de rayos X de ángulos pequeños (SAXS) puede ser usada para determinar información estructural a lo largo de una dirección perpendicular a la superficie de la membrana. Las regiones acuosas, hidrocarbonadas y los principales grupos polares de la membrana son consideradas como regiones homogéneas con diferentes promedios de densidad electrónica. Las dimensiones de estas regiones se ajustan posteriormente para crear un modelo teórico de espectro que pueda compararse con el espectro experimental de rayos X.

La espectroscopía de difracción de neutrones de ángulos pequeños (SANS) como su nombre lo dice, se basa en la difracción de neutrones del núcleo de los átomos de la membrana, mientras que los fotones de los rayos X son barridos (scattered) por los electrones de los átomos. La región que contiene los principales grupos polares de una membrana contiene átomos de grandes pesos moleculares, por lo que el barrido neutrónico de esta región de la membrana es más intenso. Las propiedades encontradas por el barrido aplicado en la membrana son utilizadas para determinar las dimensiones de las diferentes regiones de la membrana.

Otro tipo de barrido muy utilizado en membranas de morfología simple es la espectroscopía Raman, la cual es observada cuando las bandas estrechas de un haz luminoso son barridas. El barrido de la luz despliega nuevas frecuencias que son derivadas por la excitación causada por las frecuencias correspondientes del movimiento vibracional de las moléculas de la membrana. La espectroscopía Raman facilita el estudio de las vibraciones de las moléculas de la membrana. Las regiones dilatadas C-C (1100 cm^{-1}) y C-H (2800 cm^{-1}) se estudian como una función de las diversas condiciones de la membrana, y así se puede monitorear el cambio en los movimientos de la membrana. La espectroscopía Raman, provee mucha información cualitativa acerca de la muestra en estudio.

Estas son las técnicas espectroscópicas más utilizadas para el estudio de las membranas, pero existen otras técnicas que se emplean con menor frecuencia como: espectroscopía de infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de estructura fina por absorción ampliada de rayos X (EXAFS), sonda electrónica para microanálisis (EPMA), microscopía electrónica con microanálisis (o microsonda) (EMMA), espectroscopía Mössbauer, etc.

III.3 MÉTODOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA.

Los sistemas de membranas han sido observados a través del espectro de resonancia magnética nuclear (NMR). Generalmente, estos estudios se enfocan a los movimientos de las moléculas dentro de la membrana. Los movimientos son expresados en términos de parámetros que dan la orientación de grupos metileno en la cadena hidrocarbonada relativa al vector (por ejemplo, la normal a la superficie de la membrana). Tales observaciones proveen una medida de la restricción de movimientos dentro de la membrana, pero no proveen información del tiempo para estos movimientos.

El tiempo de relajación espin-red cristalina (t_1) se usa para determinar los movimientos moleculares ocurre a tiempos más cortos que el que un instrumento de medición de tiempo pueda proporcionar (Teorema de Larmor). La medición de t_1 provee información del movimiento molecular de los grupos de metileno a diferentes posiciones en la cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, t_1 decrece para los grupos metileno que están localizados progresivamente en la membrana, así como también esto ocurre para los principales grupos polares. El movimiento de las cadenas se incrementa conforme el área de la superficie aumenta.

El espectro de resonancia del espín del electrón (ESR) es generado por la introducción de muestras moleculares que contienen radicales libres que son estables en el interior de la membrana. El grupo nitróxido es frecuentemente utilizado para generar ESR, el electrón desapareado de este grupo es generalmente un orbital $-p$ de nitrógeno, el cual se encuentra perpendicular al plano definido por el grupo NO y el moiety al cual están ligados. Esto se debe a la interacción hiperfina que ocurre entre el electrón y los núcleos del nitrógeno, en el que el espectro de resonancia del espín del electrón (ESR) consiste de tres líneas (bandas muy delgadas). La posición de estas tres líneas son determinadas por la orientación del grupo NO.

III.4 TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS.

Las técnicas electroanalíticas están basadas en la medición de las señales eléctricas asociadas con celdas electroquímicas. Existen dos categorías básicas de técnicas: potenciométricas y potenciodinámicas. Las técnicas potenciométricas involucran la medición de un potencial de celda bajo condiciones de equilibrio, en la cual la electrólisis no ocurre en los electrodos. El potencial de la celda es relacionado con la concentración del anolito en la muestra. En contraste, las técnicas potenciodinámicas están basadas en la medición hecha en una celda, en la cual la electrólisis ocurre, por ejemplo, la reducción u oxidación del anolito en el electrodo. Generalmente, un potencial es aplicado a la celda (señal de excitación) y la corriente resultante (señal de respuesta) es proporcional a la concentración del electrólito en la muestra. Una amplia variedad de ambos tipos de técnicas han sido desarrolladas. Esas técnicas difieren en la configuración de la celda, la señal de excitación y la señal de respuesta.

III.4.1 Técnicas potenciométricas.

Para la investigación del comportamiento electroquímico de un sistema es necesario conocer algunas variables de la celda electroquímica y observar como otras variables (generalmente corriente, potencial, o concentración) varían como consecuencia de los cambios en las variables controladas.

En las técnicas potenciométricas, la corriente $i = 0$, y el potencial E es determinado como una función de la concentración C (Ec. de Nernst). En estas técnicas no hay flujo de corriente, la reacción faradaica no ocurre, y el potencial es frecuentemente (pero no siempre) gobernado por las propiedades termodinámicas del sistema. Muchas otras de las variables como: área del electrodo, transferencia de masa, geometría del electrodo, no afectan el potencial.

III.4.1.1 Potenciometría.

La potenciometría consiste en la medición del potencial E de un electrodo indicador con respecto a un electrodo de referencia (no polarizable) en tres posibles situaciones: circuito abierto (corriente cero) o con una pequeña corriente anódica o catódica aplicada al electrodo indicador. Las tres posibilidades son una función de la fracción f de iones titulados de la solución en estudio. Una ventaja de la potenciometría con la aplicación de corriente (electrodos polarizables) es que algunas veces alcanza un

potencial constante más rápidamente en comparación a circuito abierto bajo las mismas condiciones de medida.

El comportamiento de los métodos potenciométricos se representa por las curvas de corriente (i) en amperes en función del potencial aplicado (E) en volts. El potencial de celda es medido usualmente con un multímetro de alta resistencia interna.

La actividad o concentración de la solución puede conocerse por medio de las mediciones de potencial realizadas con el electrodo indicador o electrodo de trabajo y que se cambia para obtener la respuesta deseada según las especies en estudio de la solución.

El electrodo indicador es un parámetro importante en potenciometría analítica. Este electrodo interactúa con las especies de interés, por lo que el potencial de la celda refleja la actividad de las especies en la solución y no la de otros componentes en la muestra. La importancia de tener un electrodo indicador que responda selectivamente a numerosas especies de significancia analítica, ha estimulado el desarrollo de muchos tipos de electrodos indicadores.

Históricamente, los electrodos indicadores han sido metales, los cuales forman un par redox con el electrólito, tales como un electrodo de Ag para la determinación de Ag^+ , o un metal químicamente inerte el cual responda al cociente de actividad de un par redox soluble, tales como el electrodo de Pt para Fe^{3+}/Fe^{2+} .

III.4.2 Técnicas potenciodinámicas.

Las técnicas potenciodinámicas son aquellas en las cuales ocurren procesos electrolíticos en el electrodo y por ende hay corrientes finitas que son conducidas a través de la celda electroquímica. Estas técnicas podrían ser limitadas a las técnicas de control de potencial generalmente conocidas como voltametría y amperometría, pero existen otras técnicas que han sido desarrolladas como voltametría hidrodinámica, cronoamperometría, polarografía, voltametría de barrido lineal, voltametría pulsada diferencial, voltametría cíclica, etc.

Algunas de estas técnicas son explicadas de manera concisa en los siguientes puntos.

III.4.2.1 *Amperometría.*

En esta técnica, se mantiene el potencial de un electrodo indicador a un valor constante con respecto a un electrodo de referencia. Se determina la variación de la corriente como una función de la fracción f de iones que se han titulado.

III.4.2.2 *Cronoamperometría.*

En esta técnica, la señal de excitación es una señal de voltaje aplicada al electrodo de trabajo en forma de onda cuadrada que consta normalmente de uno o dos escalones; el primero de estos escalones de potencial está a un valor (E_1) en el cual no fluye la corriente faradaica; el segundo escalón lleva al electrodo a un potencial (E_2), al cual la concentración superficial de las especies electroactivas es efectivamente cero. El potencial aplicado puede mantenerse en E_2 y después de que haya pasado un tiempo (τ) puede finalizarse el experimento o puede añadirse un tercer escalón y llevar el potencial a un valor final E_f . El último caso mencionado se llama cronoamperometría de doble escalón de potencial.

La cronoamperometría generalmente opera a condiciones galvanostáticas, es decir, la señal aplicada se representa por una intensidad (i) constante a cualquier tiempo (t). Se deja pasar la corriente hasta que alcanza el estado estacionario, entonces se abre el circuito y se mide rápidamente el potencial del electrodo, en un tiempo de 10^{-6} segundos o menor, esto es, antes de que el sistema se aparte del estado estacionario. La señal medida está exenta de la caída óhmica de potencial, pues ésta desaparece casi instantáneamente (menos de 10^{-11} segundos). La representación de la señal de respuesta de esta técnica constituye los cronoamperogramas, en los que se observa la corriente (i) con unidades de amperes como una función del tiempo (t). El método determina la polarización del estado estacionario, pero también se puede utilizar para seguir la variación del potencial con el tiempo después de la interrupción de corriente.

Cuando la distribución de corriente en el electrodo de trabajo no es uniforme, los resultados del método pueden ser erróneos. En estos casos, el potencial medido una vez abierto el circuito puede incluir la caída óhmica de potencial.

Para el entendimiento de esta técnica se requiere considerar los perfiles de concentración de la solución - distancias de la superficie del electrodo para una señal de excitación a un potencial escalón aplicado en conjunción con la ley de Faraday. Es importante mantener en mente que la carga Q que pasa a través de la interfase está

relacionada con la cantidad de material que ha sido convertido, y la corriente i está relacionada al momento instantáneo en el que ocurre la conversión. La corriente es físicamente definida como la relación del flujo de carga,

$$Q = nFN$$

en donde N es el número de moles convertidos; y la corriente instantánea a un tiempo t es,

$$i_t = (dQ / dt)_t = nF (dN / dt)_t$$

La relación de la conversión, dN / dt , es directamente proporcional al área del electrodo y para el flux del material del electrodo se describe por la siguiente ecuación (la cual se deriva de la 1ra. ley de Fick),

$$i_t = nFA_0 (dC_0 / dx)_{x=0,t}$$

donde,

- i_t = corriente a un tiempo t , en A
- n = número de electrones, en eq/mol
- F = Constante de Faraday, 96 485 C/eq
- A = Área del electrodo, en cm^2
- C = Concentración de O, en mol/cm^3
- D = Coeficiente de difusión de O, en cm^2/s
- t = tiempo, en segundos
- x = distancia del electrodo, en cm

Esta es la más simple de las técnicas voltamétricas pero no es muy selectiva.

III.4.2.3 Polarografía d-c.

La polarografía de corriente directa también conocida como voltametría de electrodo de gota de mercurio, es una técnica cuyo fundamento radica en el electrodo de gota de Hg.

El método consiste en medir la intensidad de corriente que fluye por el electrodo de gotas de mercurio en función del potencial aplicado. El dispositivo experimental está constituido fundamentalmente por la aplicación de un potencial controlable, una celda electrolítica y un aparato de medida de la intensidad de corriente. En los dispositivos automáticos el potencial varía linealmente con el tiempo, pero a una velocidad aproximada de 5 mV/s para que la variación de potencial durante el crecimiento de la gota de mercurio sea prácticamente despreciable.

La celda consiste del electrodo de gota de Hg, una interfase no polarizable (por ejemplo, electrodo de calomel) y la disolución a ensayar. La disolución está formada por la sustancia electroactiva, a una concentración de 10 a 0.01 mM y un electrólito soporte o indiferente a una concentración de unas cien veces superior a la de la sustancia electroactiva, esto es con el objeto de minimizar la caída óhmica de potencial, suprimir la migración de los iones electroactivos. Ocasionalmente se añade una sustancia tensoactiva para mejorar la forma de la curva. Para eliminar el oxígeno disuelto, antes de la experimentación se hace burbujear un gas inerte a través de la disolución.

En el caso de la polarografía a-c, el potencial aplicado es de corriente alterna (onda sinusoidal).

Esta técnica es representada por las llamadas curvas de polarografía que muestran la corriente (i) en amperes como una función del potencial (E) aplicado en volts. En estas curvas se observan saltos de corriente correspondientes a los procesos que se dan en el electrodo. Si el proceso es de difusión, esta curva a 25 °C está representada por la siguiente ecuación:

$$E = E_{1/2} + 0.0591 / n \log [(I_{1,c} - I) / (I - I_{1,a})]$$

en donde,

$E_{1/2}$ = Potencial de onda media polarográfico, en V

n = número de electrones, en eq/mol

$I_{1,c}$ = intensidad de corriente media de difusión de un proceso catódico, en μA

$I_{1,a}$ = intensidad de corriente media de difusión de un proceso anódico, en μA

I = intensidad de corriente media de difusión, en μA

Esta ecuación es aplicable a procesos catódicos o a procesos anódicos si $I_{1,a} = 0$ ó $I_{1,c} = 0$, respectivamente.

La I es una corrección de la variación de la corriente con el tiempo, y se calcula con la ecuación de Ilkovic,

$$I = 607 nD^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} c$$

en donde,

m = masa del mercurio que fluye por unidad de tiempo, en mg/s

t = tiempo en segundos

c = concentración de la solución, en mM

$607 nD^{1/2}$ = Constante de difusión; D en cm^2/s y n en eq/mol

Existen otras técnicas de polarografía cuya diferencia radica en el tipo de la señal de excitación al electrodo, como por ejemplo, en la polarografía pulsada diferencial, la señal de excitación es determinada en función del goteo y el potencial utilizado. En esta técnica al igual que la polarografía d-c, se aplica a la celda un potencial continuo que aumenta linealmente con un tiempo de aproximadamente 5 mV/s. Sin embargo, se aplica un pulso adicional de corriente continua de 20 a 100 mV a intervalos regulares de 1 a 3 segundos; la duración del pulso es de aproximadamente 60 ms y termina con el desprendimiento de la gota de Hg del electrodo.

III.4.2.4 *Voltametría de barrido lineal (VBL).*

En esta técnica el potencial aplicado varía en forma constante mientras se registra simultáneamente la corriente. Esta técnica es mucho más selectiva que la cronoamperometría. Sin embargo, el intercambio de especies que ocurre en las muestras de análisis para tener la selectividad deseada se realiza en un tiempo corto, por lo que se requiere de un tiempo largo de aplicación del potencial de oxidación (pulso) durante el barrido, con el fin de estabilizar las condiciones del estado estacionario.

III.4.2.5 *Voltametría pulsada diferencial (VDP).*

Esta técnica combina el barrido lineal y las ondas del potencial de pulso. La medición de corriente es hecha principalmente al final de tal potencial pulso aplicado. La diferencia de corriente es planteada como una función del potencial aplicado.

La VDP provee una mayor resolución voltamétrica que la VBL. Sin embargo, nuevamente, se requiere de un tiempo largo de análisis para obtener la señal de respuesta más adecuada.

III.4.2.6 *Voltametría cíclica (VC).*

La voltametría cíclica es un método no estacionario, el cual puede estudiar la evolución del sistema hacia el estado estacionario. En esta técnica, se aplica al electrodo una variación lineal cíclica de potencial, el barrido de voltaje toma una forma triangular; es decir, el potencial primero se aumenta linealmente hasta un máximo y luego disminuye a la misma velocidad hasta alcanzar el punto de partida. Se utiliza generalmente en los sistemas redox. Es una técnica muy popular en los sistemas electroquímicos, ya que de

ella se obtiene información acerca de muchas reacciones complejas en los electrodos y detecta la presencia de intermedios. Además, informa aspectos cualitativos de un proceso en los electrodos, lo que permite hacer evaluaciones cuantitativas tan precisas como las obtenidas con las aproximaciones usuales de corriente alterna (a-c).

III.4.2.7 Voltametría de disco rotatorio (RDE).

Esta técnica involucra el uso de electrodos de disco rotatorio para el estudio de pares de reacciones homogéneas. Es uno de los pocos sistemas convectivos de electrodos que han sido utilizados para mantener un riguroso estado estacionario del sistema en estudio, obteniendo así una mayor facilidad del control hidrodinámico. Generalmente, los electrodos de disco son de metal, envueltos con Teflon, resinas epóxicas u otros plásticos, siendo el objetivo de estos electrodos la producción de una turbulencia continua del fluido.

Todos estos métodos voltamétricos, utilizan voltamogramas que son la representación gráfica de la corriente (i) contra el potencial (E) aplicado.

CAPITULO IV. USOS Y APLICACIONES DE LAS PRINCIPALES MEMBRANAS.

En el siguiente capítulo se presentan tres secciones:

Sección I. Membranas en sistemas electroquímicos.

Sección II. Nafion en la electroquímica.

Sección III. Membranas en otros sistemas.

En la primera sección, se presentan las aplicaciones en sistemas electroquímicos de diversos tipos de membranas.

En la segunda sección, se muestran las aplicaciones específicas en sistemas electroquímicos de la membrana llamada NAFION, debido a que es uno de los materiales más utilizados. Se trata de una membrana sintética hecha de un polímero perfluoro sulfonado, la cual contiene regiones fluorocarbonadas hidrofóbicas, donde las especies orgánicas neutras pueden ser incorporadas selectivamente. Estas membranas son utilizadas en mezclas policationicas y polianiónicas. En la sección especial para esta membrana se profundizará con más detalle.

En las dos primeras secciones se enlistan las membranas de acuerdo al orden alfabético utilizado en el índice, en función de su tipo o aplicación y se incluye la referencia bibliográfica correspondiente.

En la tercera sección, se muestra únicamente la referencia de diferentes tipos de membranas en sistemas no electroquímicos, con el fin de tener acceso a la información disponible en cuanto al contexto general que presentan las membranas.

IV. 1 SECCIÓN I. MEMBRANAS EN SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS.

1. IMPEDANCE ANALYSIS OF HYDROGEN ABSORPTION REACTION ON Pd MEMBRANE ELECTRODE IN 0.1 M LiOH SOLUTION UNDER PERMEABLE BOUNDARY CONDITIONS. (Análisis de impedancia para la reacción de absorción del hidrógeno en la membrana del electrodo de paladio en una solución de LiOH 0.1 M bajo condiciones límites de permeabilidad).

Chan Lim & Su-Il Pyun, *Electrochim. Acta*, 39, 3, 363 (1994).

La absorción del hidrógeno y su difusión es investigada a través de una membrana colocada en el electrodo de Pd, en una solución de 0.1 M LiOH, por medio de un

método de impedancia y una técnica de penetración electroquímica del hidrógeno. La impedancia a-c se aplica del lado catódico del electrodo junto con la penetración de hidrógeno en la membrana a estado estacionario. Por la reacción producida, el hidrógeno se absorbe y se difunde en el Pd, obteniendo una mejor medición de la impedancia.

2. ANALYSIS OF PROMISING PERFLUOROSULFONIC ACID MEMBRANES FOR FUEL-CELL ELECTROLYTES. (Análisis de membranas prometedoras de ácido perfluorosulfónico como electrólitos en celdas de combustible).

Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3770 (1990).

Las celdas de combustible ofrecen una alta eficiencia en el uso de energía, en procesos de alto poder y en la densidad que puede lograrse sin la generación de emisiones innecesarias. El mayor obstáculo para su fabricación es el económico, el costo es muy alto tanto para las membranas inertes de ácido perfluorosulfónico, como para el metal noble utilizado en la catálisis. Las nuevas membranas de ácido perfluorosulfónico han sido desarrolladas y usadas a altas corrientes eléctricas de las celdas de combustible y a poderosas densidades. Se investigó el equilibrio y las características de transporte de la prometedoras celda electrolítica combustible con la membrana. Particularmente se hace énfasis en las características estructurales de la membrana que sirven para la explicación de la fabricación de las celdas de combustible.

3. THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE EQUILIBRIUM AND TRANSPORT PROPERTIES OF SATURATED POLY(PERFLUOROSULFONIC ACID) MEMBRANES. (El efecto de la temperatura en el equilibrio y propiedades de transporte de membranas de poli(ácido perfluorosulfónico) saturado).

Mark W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3421 (1992).

Las propiedades de equilibrio y de transporte de una membrana de poli(ácido perfluorosulfónico) contenida en una solución diluida de ácido sulfónico se investigaron a $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, en celdas de combustible en un electrólito polimérico. Mediante parámetros como la porosidad de la membrana, coeficiente de difusión protónico y la permeabilidad electrocinética, se mostró que el número de Péclet electrocinético y grupos dimensionales caracterizados por el transporte electroosmótico de agua dependen de la temperatura. Y parámetros como el momento dipolar, la constante dieléctrica, el índice de refracción del agua, el radio iónico de los protones y los iones bisulfato fueron únicamente planteados como un modelo, pues estos no se midieron directamente.

El modelo de equilibrio muestra cualitativamente los perfiles del cambio de superficie de la membrana mediante el Simulador Monte Carlo, tales como los poros de la pared de la membrana.

4. GAS TRANSPORT THROUGH HOMOGENEOUS AND ASYMMETRIC POLYESTERCARBONATE MEMBRANES. (Transporte de gas a través de membranas homogéneas y asimétricas de poliestercarbonato).

Ingo Pinnau, Mark W. Hellums and William J. Koros, *Polymer*, **32**, 2612 (1991).

Las permeabilidades, solubilidades y difusividades de N_2 , O_2 , CO_2 y H_2 son medidas a través del uso de una membrana de poliestercarbonato a $35\text{ }^\circ\text{C}$ y 4.4 atm. Las constantes de las energías de activación de penetración fueron determinadas algunas películas homogéneas y para membranas asimétricas de poliestercarbonato a $T = 25\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$. Las energías de activación (E_a) de penetración en la membrana asimétrica simple fueron 10 y 20 % más grandes para N_2 y O_2 , respectivamente, comparadas con las películas homogéneas. Las selectividades para pares de gases O_2/N_2 , H_2/N_2 y CO_2/N_2 fueron mayores en las membranas asimétricas que en las películas. No se sabe la causa con detalle de ambos casos, pero posiblemente se debe al incremento de la densidad de empaque en la membrana asimétrica, explicado y discutido en función de la distribución de potencial entre la membrana de poliestercarbonato y las películas homogéneas.

5. A NICKEL-BASED COMPOSITE ELECTROPLATED CATHODE FOR THE MEMBRANE-TYPE CHLOR-ALCALI CELL. (Un cátodo "composite" de níquel electrodepositado para la celda cloro-álcali tipo membrana).

Kenzo Yamaguchi, Akira Senda and Akihiro Sakata, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1419 (1990).

El sobrevoltaje aplicado a un cátodo es un factor importante en el voltaje de las celdas cloro-álcali tipo membrana. En este experimento se utilizó un cátodo de níquel electrodepositado. El cátodo mostró preferencia por los bajos sobrevoltajes en hidrógeno y una baja resistencia en soluciones impuras y circuitos cortos. Las condiciones de operación del cátodo de níquel electrodepositado en diferentes soluciones fueron: $\text{pH} = 3.5$, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, densidad de corriente = 7.5 A/dm^2 y $t = 15$ minutos. A nivel industrial, las celdas se probaron en serie y en paralelo, este último a 3.1 kA/m^2 . El cátodo de níquel ha sido empleado comercialmente en celdas desde 1984, pero el cátodo de níquel electroplatinado ofrece ventajas como: más barato, de fácil manufactura y resistente a la oxidación anódica causada por circuitos cortos de la celda.

6. THREE-DIMENSIONAL CURRENT DISTRIBUTIONS IN A BIPOLAR, CHLOR-ALKALI MEMBRANE CELL. (Distribución de corriente tridimensional en una celda-membrana cloro-álcali bipolar).

R. E. White, F. Jagushi and H. S. Burney, *J. Electrochem Soc.*, **137**, 1846 (1990).

Anteriormente ya se había estudiado el grado de distribución no uniforme de la corriente en una región bipolar en celdas cloro-alcálicas con membranas mediante el uso de una técnica en dos dimensiones. Ahora, se indagó la distribución de corriente en tres dimensiones, en un estado estacionario y con un potencial de distribución en celdas de electrólisis que pueden ser predichas por un código de transferencia de calor llamado TOPAZ 3D.

7. EFFECTS OF MERCURY IN BRINE ON THE PERFORMANCE OF THE MEMBRANE-TYPE CHLOR-ALKALI PLANT. (Los efectos del mercurio en la salmuera en el funcionamiento de una planta con celdas cloro-álcali tipo membrana).

Kenzo Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1423 (1990).

Se ha hecho una planta piloto para un sistema de purificación de salmuera, a través de celdas cloro-alcálicas con membranas. En este sistema se requiere de un proceso de amalgamamiento con mercurio, el cual es afectado por la capacidad de adsorción de la membrana mientras que el voltaje de la celda no es afectado por la gran área superficial activa en los cátodos usados.

El uso de membranas facilita el proceso de amalgamamiento, y éstas ya han sido operadas alrededor de hace año y medio.

8. PERFORMANCE OF AN ELECTROCHEMICAL MEMBRANE H₂S SEPARATOR. (Funcionamiento de una membrana electroquímica separadora de H₂S).

Dan Weaver & Jack Winnick, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 492 (1992).

Un dispositivo para separar gases, utiliza una membrana de cerámica mediante la aplicación de un campo eléctrico para la remoción de H₂S del gas de hulla a temperaturas equivalentes a la gasificación. La remoción es del 98% mayor de H₂S, con un voltaje total aplicado de 2V o menor, y con una densidad de corriente mayor de 100 mA/cm². Durante este proceso, el ánodo produce un vapor de sulfuro elemental, el cual es tratado mediante otros procesos. Se obtuvieron resultados a diversas condiciones de composición del gas, temperatura y materiales del electrodo. También se experimentó la separación del CO₂, encontrándose que la corriente de remoción del CO₂ es aparentemente parecida a la del H₂S, dicha apariencia se debe a la morfología del electrólito, principalmente cuando el gas pasa por encima de él.

9. SYNTHETIC DIAMOND MICROMECHANICAL MEMBRANES, CANTILEVER BEAMS AND BRIDGES. (Membranas micromecánicas de diamante sintético, vigas y puentes).

J. L. Davidson, R. Ramesham and C. Ellis, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3206 (1990).

Un novedoso proceso ha sido descrito y demostrado para la síntesis de membranas selectivas de diamantes policristalinos usando el decapado (etching) anisotrópico de silicón. Se indagó ópticamente el micromecanismo para la formación de vigas y puentes de soporte para la formación de las membranas. Las películas de diamante se formaron a altas temperaturas y presiones con una microagitación de plasma en un depósito que contenía vapor de una mezcla de metano e hidrógeno. Este método de fabricación ha sido estudiado microscópicamente y se han evaluado las propiedades elásticas.

10. ESTIMATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT AND SOLUBILITY FOR A GAS DIFFUSING THROUGH A MEMBRANE. (Estimación del coeficiente de difusión y la solubilidad para la difusión de un gas a través de una membrana).

Michael C., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2510 (1990).

Mediante el análisis de una técnica electroquímica para la difusión de un gas a través de una membrana, se determinó el coeficiente de difusión y la solubilidad del gas, haciendo una reseña de como han sido frecuentemente usadas las membranas en el pasado.

11. CURVATURE ENERGIES OF ELECTRIC DOUBLE LAYERS NEAR CHARGED MEMBRANES AND INTERACTIONS OF COLLOIDS. (Energías de curvatura de las dobles capas eléctricas cerca de membranas cargadas e interacciones de coloides).

B. Duplantier, *Electrochim. Acta*, **36**, 11/12, 1757 (1991).

Considerando las membranas cargadas y la posibilidad de conducir, al estar sumergidas en una solución iónica, la contribución electrostática de la doble capa para su energía libre es expresada mediante la aproximación de Debye-Huckel como una dispersión (scattering) de convergencia múltiple.

Esta evaluación fue hecha en un experimento para dos coloides de manera escalar, mediante un sistema espontáneo y la contribución de la curvatura Gaussiana para la energía libre de la membrana.

12. ELECTRORELEASING COMPOSITE MEMBRANES FOR DELIVERY OF INSULIN AND OTHER BIOMACROMOLECULER. (Las membranas "composite" en la electrodescarga para la liberación de insulina y otras biomacromoléculas).

Michael J. Tierney & Charles R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2005 (1990).

El uso de membranas en electrodescarga ha sido muy importante para la química medicinal, sirviendo como controlador de liberación de insulina y vitamina B-12 por descarga.

13. REAL-TIME ANALYSIS OF SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING FROM PERFLUOROCARBOXYLIC IONOMER MEMBRANES DURING ELECTRODIALYSIS. (Análisis de tiempo real de la difracción de rayos X de ángulos pequeños para membranas del ionómero perfluorocarboxílico durante la electrodiálisis).

A. Okawara, *et al.*, *Polymer*, **33**, 1579 (1992).

Los efectos de la electrodiálisis en las estructuras de grupos iónicos en una membrana perfluorocarboxilica fueron estudiados por difracción de rayos X de ángulos pequeños (SAXS). Especialmente se fabricaron celdas para electrodiálisis que fueron usadas para la medición del tiempo real del SAXS *in situ* en la electrodiálisis. Se encontró que el campo eléctrico no reforma la estructura de los grupos iónicos durante la electrodiálisis sin las condiciones usadas en el experimento.

14. ORGANIC-INORGANIC PROTONIC POLYMER ELECTROLYTES AS MEMBRANE FOR LOW-TEMPERATURE FUEL CELL. (Electrólitos de polímeros protónicos orgánicos-inorgánicos como membranas para celdas de combustible de baja temperatura).

I. Gautier-LunEAU, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **37**, 9, 1615 (1992).

Un electrolito de polímero protónico orgánico-inorgánico fue usado como membrana en las celdas de combustible de metanol. La síntesis de la membrana se realizó por el método sol-gel, utilizado en diversos orgánicos modificados, cambiando las propiedades particulares necesarias en los productos finales. La membrana así preparada exhibe una conductividad protónica de $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente.

15. MANAGEMENT OF THE WATER CONTENT IN POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES WITH POROUS FIBER WICKS. (Tratamiento del contenido de agua en membranas electrolíticas poliméricas con fibras tejidas porosas).

Masahiro W., Yasutaka S. and Chiyota Shimura, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3190 (1993).

Para el tratamiento de agua se ha desarrollado un electrolito sólido polimérico como membrana para bajas y altas transformaciones en celdas de combustible, ya que por el poro de las fibras de poliéster se suministra el agua directamente. Estas membranas operan a las condiciones de los métodos de humidificación. Las membranas son muy resistentes ante el poder de cambio en las celdas. Este tipo de membranas pueden ser muy buenas para las celdas en la electrólisis del agua.

16. METAL ELECTRODES BONDED ON SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE (SPE). VI. METHANOL OXIDATION ON MOLYBDENUM MODIFIED Pt-SPE ELECTRODE. (Membrana de electrolito sólido polimérico adherida a electrodos metálicos. VI. Oxidación del metanol en un electrodo de platino-electrolito sólido polimérico modificado con molibdeno).

Jurdang Wang, H. Naakajima and H. Kita, *Electrochim. Acta*, **35**, 323 (1990).

La oxidación del metanol en fase gaseosa en electrodos Pt-SPE (electrolito sólido polimérico) es mejorada por la modificación hecha con molibdeno. Con la gráfica de Tafel se observan las tres regiones de polarización: I. Polarización extremadamente baja, 0.1 V (25°C); II. alrededor de 0.2-0.25 V (25°C), 0.15 V más baja que la del electrodo Pt-SPE sin modificar; III. con polarización arriba de 0.4 V (25°C) donde el efecto de modificación desaparece.

17. PREPARATION-CHARACTERIZATION AND ALKALI METAL ION PERMEATION THROUGH CROSS-LINKED POLY(STYRENE-CO-MALEIC ACID) MEMBRANES. (Preparación, caracterización y permeabilidad de iones metálicos alcalinos a través de membranas entrecruzadas de poliestireno-co-maleico).

Philip, *et al.*, *Polymer International*, **33**, 4, 431 (1994).

Las membranas fueron preparadas con el polímero estireno-co-ácido maléico con diferentes condiciones y características, tales como fineza, espesor, resistencia eléctrica, potencial de membrana y selectividad. Los coeficientes de permeabilidad del KCl, NaCl, Na₂SO₄, NaOH, urea y creatinina fueron evaluados por diálisis. El intercambio de iones metálicos alcalinos facilitó el transporte en la membrana a un bajo gradiente de pH. Esta

energía de movimiento viene acompañada simultáneamente con la cantidad de protones transportados.

18. TRANSPORT OF PHARMACEUTICALS THROUGH SILK FIBROIN MEMBRANE. (Transporte de fármacos a través de una membrana de fibra de seda).

Jianyong Chen, Norihiko Minoura and Akihiko Tanioka, *Polymer*, **35**, 2853 (1994).

Se investigó el transporte de fármacos a través de membranas de fibra de seda. La membrana fue preparada con gusano de seda Chino (capullo). Los coeficientes de permeabilidad de 5 clases de fármacos fueron medidos (5-fluorouracil (5FU), L-(l)-ác. ascórbico (V_C), resorcinol (Res), fenolsulfonato de sodio (SPS) y cloruro de bencil-trimetil-amonio (BTAC)), en un intervalo de pH de 3 a 9. La membrana es de intercambio iónico anfotérica, es decir, está compuesta de ambos grupos de ácidos débiles y bases débiles. Las mediciones de potencial en la membrana revelan que el punto isoeléctrico de la membrana está a $pH=4.5$. La carga positiva en la membrana fue exclusivamente para el fármaco BTAC, localizada bajo el punto isoeléctrico.

Por otro lado, una carga negativa de SPS, tuvo una permeabilidad que decrecía conforme el pH incrementaba.

Sin embargo, la molécula neutral Res, penetraba en la membrana independientemente del intervalo de pH propuesto.

En el caso de 5FU y V_C , los coeficientes de permeabilidad decrecían precipitadamente a $pH = 7$ y $pH = 4$, respectivamente, pues fueron cargados negativamente.

19. OXYGEN PERMEATION THROUGH PERFLUORINATED CARBOXYLATE ION EXCHANGE MEMBRANE. (Penetración del oxígeno a través de una membrana de intercambio iónico de perfluorocarboxilato).

Mínoru Inaba, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **38**, 13, 1727 (1993).

La penetración del oxígeno a través de membranas de perfluoruro carboxilato (Flemion) de diferentes pesos equivalente ($P_{eq} = 700$ y 800) fue investigada. Las solubilidades y coeficientes de difusión del O_2 en las membranas, fueron determinadas por una técnica de monitoreo electroquímico que empleaba un electrolito sólido polimérico. Las solubilidades fueron obtenidas en función de la cantidad de agua en la membrana perfluorocarboxilada. Se observó que la solubilidad del O_2 decrece conforme

incrementa el contenido de H₂O en la membrana. El coeficiente de difusividad en la membrana con $P_{eq} = 700$ incrementa con el aumento del contenido de agua, y a $P_{eq} = 800$ decrece lentamente. Los resultados fueron discutidos en términos de las propiedades morfológicas de las membranas de intercambio iónico perfluoradas.

20. ENTROPY-DRIVEN EXPANSION OF ELECTRIC DOUBLE LAYER REPULSION BETWEEN HIGHLY FLEXIBLE MEMBRANES. (Expansión en la repulsión de la doble capa eléctrica entre membranas altamente flexibles debido a la entropía).

Evan Evans & John Ipsen, *Electrochimica Acta*, **36**, 11/12, 1735 (1991).

La mayoría de las formulaciones de las interacciones de doble capa eléctrica entre la superficie cargada en soluciones electrolíticas, son esencialmente de las teorías de superficie "duras-lisas" (hard-smooth). Sin embargo, hay muchas situaciones donde las superficies son "delgadas" y extremadamente flexibles. En estos sistemas, las fluctuaciones térmicas de la superficie se argumentan en las interacciones de la doble capa, mediante los efectos directos de la geometría y la entropía. Los efectos de entropía disminuyen en las atracciones y en las repulsiones, pero producen un mayor distanciamiento entre las moléculas.

21. GAS PERMEABILITIES OF POLY(TRIMETHYLSILYLPROPYLENE) MEMBRANES SURFACE MODIFIED WITH CF₄ PLASMA. (Permeabilidades para gases en la superficie de membranas de poli(trimetilsilopropano) modificadas con plasma CF₄).

Xiao Lin, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 231 (1993).

La fluorización de la superficie de las membranas poli(tri-metil-silopropano) (PTMSP) con plasma de CF₄ fue estudiado. La fluorización fue obtenida en una atmósfera de CF₄ dentro de un aparato de descarga con electrodos externos. Se observó un incremento muy significativo en la selectividad (P_{O_2}/P_{N_2}). También se estudió el efecto de las condiciones de fluorización tales como tiempo de duración del tratamiento y el poder de descarga en la permeabilidad de la membrana. La P_{O_2} y P_{O_2}/P_{N_2} de la membrana fueron observados como función del radio atómico.

22. MULTI-ION NERNST DISTRIBUTION POTENTIAL EQUATION INTERFACIAL POTENTIALS AT EQUILIBRIUM LIQUID LIQUID AND MEMBRANE INTERFACES. (Ecuación de distribución de potencial de Nernst para sistemas multi-iones: Potenciales interfaciales en el equilibrio líquido-líquido e interfaces de la membrana).

Petr Vanysek & Richard P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 297, 19 (1991).

Se presenta el análisis de casos prácticos de sistemas de multi-iones con la ecuación de distribución de potencial de Nernst y las tablas de las expresiones de diferentes potenciales ($\Delta\phi$) interfaciales. En este experimento se enfatizó la forma de expresar los diferentes potenciales para mezclas de iones particulares; se definió las especies separadas para establecer una referencia de $\Delta\phi$; y finalmente se definió una interfase ideal no polarizable. Para explicar estos resultados, se consideraron los factores determinantes para el desarrollo de $\Delta\phi$ y algunas conexiones entre el equilibrio interfacial y el estado estacionario total de la membrana a diferentes potenciales, así como la relación entre los potenciales de distribución de Nernst y la ecuación de exclusión de Donnan. Se calculó e ilustró dichas relaciones utilizando sales fuertes y débiles, y se observó la intervención de la difusión-migración en el equilibrio de la diferencia de potencial interfacial que actuaba como factores multiplicativos de los coeficientes de difusión.

23. A NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF WATER BEHAVIOR IN PTFE IONOMER MEMBRANES. (Estudio de resonancia magnética nuclear del comportamiento del agua en membranas del ionómero politetrafluoroetileno (PTFE)).

Y. S. Pak & G. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1237 (1993).

Por medio de la resonancia magnética ha sido investigado el movimiento iónico en membranas de ionómeros perfluorados de Dow Chemical (XUS). Dos resonancias protónicas fueron encontradas. Se observaron en el espectro de ^2H a 360 K, y se redujo a una línea resonante por medio de su congelación, mostrando que el ionómero XUS muestra una interacción mucho mayor que la del Nafion.

24. A COMPARATIVE STUDY OF WATER UPTAKE BY AND TRANSPORT THROUGH IONOMERIC FUEL CELL MEMBRANES. (Estudio comparativo de la captación y transporte de agua a través de membranas iónicas en celdas de combustible)

Thomas A. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1981 (1993).

Se realizó una comparación de los parámetros de transporte con membranas de ácidos perfluorosulfónicos a SFC. Las características de la adsorción del agua, coeficiente,

FALLA DE ORIGEN

de difusión, poder electroosmótico y conductividad protónica, fueron determinados para la membrana Nafion 117, la membrana C y DOW XU'S 13204.10, desarrolladas en celdas de combustible. El coeficiente de difusividad y la conductividad fueron determinadas en función de la cantidad de agua en la membrana. Experimentalmente se determinaron los parámetros de transporte mediante la comparación de las membranas y sus efectos en celdas de combustible con electrólitos poliméricos.

25. MODULATED DRUG RELEASE USING IONOPHORESIS THROUGH HETEROGENEOUS CATION-EXCHANGE MEMBRANES: MEMBRANE PREPARATION AND INFLUENCE OF RESIN CROSS-LINKAGE. (Descarga regulada de medicamentos empleando ionofóresis a través de membranas heterogéneas de intercambio catiónico: Preparación de la membrana y la influencia de una resina entrecruzada).

Steven P. Schwendeman, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 2531 (1992).

Se indagó un método de regulación para la liberación de medicamentos a través de membranas limitantes, las cuales conducen iones por forésis. Una membrana heterogénea de intercambio catiónico (HCM_c) fue preparada con ciertas condiciones, así como las capas de poliestireno sulfonado con las que se entrecruza. El transporte de sales (-) fenilpropanolamina (PPA) y NaCl fue examinado como una función de la degradación de la resina. Se determinaron: los coeficientes selectivos del PPA-Na⁺ mediante un modelo dimensional de transporte, el potencial de membrana durante el transporte del ion, el flux teórico de PPA y la relación de liberación del PPA controlada por las membranas selectivas de cationes.

26. MASS TRANSFER THROUGH A WEAK ACID ION-EXCHANGE MEMBRANE. (La transferencia de masa a través de una membrana de intercambio iónico de ácido débil).

P. Schaetzel & B. Auclair, *Electrochimica Acta*, **38**, 2 3, 329 (1993).

Las propiedades de transporte de masa de una membrana de ácido débil son calculadas a concentración cero del co-ion con el modelo "gas-polvoreado" (*dusty gas*) basadas en la homogeneidad, la heterogeneidad friccional y la ecuación de difusión de Stefan-Maxwell. Los coeficientes de transporte son mediciones independientes. Los resultados experimentales fueron obtenidos por la regresión lineal múltiple.

27. CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTOR AND ION-SENSITIVE LAYERS THAT AFFECT RESPONSE OF ION-SENSING DEVICES BASED ON $n\text{-SnO}_2$ /ION EXCHANGE MEMBRANE JUNCTION. (Características de las capas semiconductoras y de sensibilidad iónica que afectan la respuesta de aparatos de sensibilidad iónica basados en la unión $n\text{-SnO}_2$ / membrana de intercambio iónico).

Keiichi Kimura, Yoshiaki Kawasaki and Masaaki Yokoyama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64**, 1025 (1991).

Se encontró que la densidad de carga y el espesor tanto del semiconductor como de la membrana están en función de la sensibilidad iónica del aparato, en conjunción con la membrana plástica polimérica de selectividad catiónica/ $n\text{-SnO}_2$. Posteriormente se empleó una membrana de selectividad aniónica en vez de la catiónica, y se observó que el resultado del aparato responde de diferente manera al correspondiente del aparato de sensibilidad catiónica.

28. MOLTIEN SALT REGULAR MIXTURE THEORY APPLIED TO ION EXCHANGE MEMBRANES. (Teoría de las mezclas regulares de sales fundidas aplicada a membranas de intercambio iónico).

K.S. Forland, T. Okado and S. K. Ratkje, *J. Electrochemical Soc.*, **140**, 634 (1993).

Se estudia experimental y teóricamente el equilibrio entre el intercambio catiónico de la membrana y una solución acuosa de manera termodinámica. Las propiedades termodinámicas de la mezcla son obtenidas mediante el uso de una membrana de intercambio iónico de cationes monovalentes. Los resultados muestran que hay una diferencia pequeña en el tamaño de los cationes, por lo que el intercambio catiónico en la membrana se acerca a la idealidad. Para una gran diferencia de tamaño de los cationes, la membrana puede ser descrita como una mezcla regular. El coeficiente de actividad de mezclas de membranas puede obtenerse considerando que es una mezcla regular.

29. INVESTIGATION OF ION TRANSFER ACROSS THE MEMBRANE-STABILIZED INTERFACE OF TWO IMMISCIBLE ELECTROLYTE SOLUTIONS. PART III. FACILITATED ION TRANSFER. (Investigación de la transferencia de iones a través de la interfase de una membrana que estabiliza la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles. Parte III. Facilidades para la transferencia del ion).

Bernd Hundhammer, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **371**, 1 (1994).

La transferencia de los iones Na^+ , K^+ , Cs^+ y Tl^+ ha sido facilitada por el empleo de una técnica de inyección de flujo. La facilidad de la transferencia de Tl^+ ha sido

encontrada por el uso del ion tetrafenilborato, así como para la determinación simultánea de los iones Na^+ y K^+ utilizada con mayor frecuencia en muestras de sangre y suero.

30. MEASUREMENT OF IONIC CONCENTRATION PROFILES IN MEMBRANES DURING TRANSPORT. (Medición de los perfiles de concentración iónica en membranas durante el transporte).

Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *Electrochim. Acta*, **37**, 2, 221 (1992).

Se desarrolló una técnica analítica que permite la medición de los perfiles de concentración del $^{137}\text{Cs}^+$ a través de una membrana que conduce iones a las condiciones de transporte. Teórica y experimentalmente se describió cualitativamente el transporte en membranas de ácido perfluorosulfónico mediante la aplicación de la matemática macrohomogénea, la cual es usada frecuentemente para la simulación de contenedores de estos materiales. La técnica experimental fue desarrollada y se utilizó para determinar si los iones Cs^+ se adsorbían irreversiblemente en la superficie de las membranas. Los resultados, mostraron que tal adsorción no tomaba dicho lugar, lo cual indicaba que ninguno de los protones u otros iones alcalino-metálicos se adsorbían.

31. PROPERTIES OF ION EXCHANGE MEMBRANES COMBINED WITH CONDUCTING POLYMERS ANISOTROPICALLY. I. emf GENERATION BY REDOX REACTIONS ACROSS COMPOSITE MEMBRANE. (Propiedades de la combinación anisotrópica de membranas de intercambio iónico con polímeros anisotrópicos conductores. I. Generación de fuerza electromotriz (f.e.m.) por reacciones redox a través de la membrana "composite").

Toshikatsu Sata, *Electrochim. Acta*, **37**, 3, 555 (1992).

Se produjo una nueva composición del material funcional de una membrana de intercambio catiónico de polímeros conductores: pirrol y anilina. Estos compuestos fueron sometidos a la polimerización química en una membrana de intercambio catiónico de fase anisotrópica. A un periodo adecuado, un lado de una membrana que contenía el ion férrico se impregnó de una solución acuosa de pirrol, formándose una bicapa en la membrana, compuesta por una capa de la membrana de intercambio catiónica y una capa de la membrana de intercambio catiónica impregnada con polipirrol. Esto es, porque una delgada y firme capa estaba formada en la superficie de la membrana, en la que las moléculas de pirrol no pudieron penetrar fácilmente. La bicapa produjo una f.e.m. que dependía de la humedad relativa de la membrana.

32. STUDY OF ION TRANSPORT ACROSS AMPHOTERIC ION-EXCHANGE MEMBRANE. VI. MULTI-IONIC POTENTIAL, MEMBRANE PERMEABILITY AND ION-SIEVE EFFECT. (Estudio del transporte de iones a través de membranas anfotéricas de intercambio iónico. VI. Potencial multi-iónico, permeabilidad de las membranas y el efecto del tamizado en el ion).

K. Kaibara, K. Kumagai-Ueda and H. Inoue, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **66**, 77 (1993).

Por amperometría se examinaron las características de transporte de una membrana de intercambio iónico a través de mediciones electroquímicas para un sistema multi-iónico, el cual consistía de NH_4Cl y cloruro de tetra-alcalinoamonio (TTA-Cl) en una solución de una fase, que al penetrar en la membrana se dividía en dos fases. La permeabilidad de la membrana fue estimada por los iones: NH_4^+ , TAA^+ y Cl^- ; cuantitativamente se describieron los procesos de transporte del catión y del anión. El presente estudio se realizó en un sistema de celdas de concentración, en el que se indicó las características de penetración del ion por medio del mecanismo de transporte de una membrana de intercambio iónico.

Mediante la realización de un análisis termodinámico se contribuyó a la improvisación de un modelo que permitiera la selección de materiales de las membranas y las condiciones de operación más eficientes para el proceso.

33. ION AND SOLVENT TRANSPORT IN ION-EXCHANGE MEMBRANES. I. A MACROHOMOGENEOUS MATHEMATICAL MODEL. (Transporte del ion y el solvente en membranas de intercambio iónico. I. Un modelo matemático macrohomogéneo).

Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 886 (1990).

Se desarrolló y analizó un modelo matemático para simular el transporte del ion y del solvente en una membrana de intercambio iónico. Con la ecuación de Nernst-Planck, se describió el transporte del ion por difusión, migración y convección. El transporte del solvente fue explicado por la ecuación de movimiento basada en la presión y el gradiente de potencial eléctrico aplicado.

34. VOLTA-POTENCIAL AND ELECTROCHEMICAL QUARTZ CRISTAL MICROBALANCE STUDIES OF THE ION-EXCHANGE PROPERTIES OF THE (α -CYCLODEXTRIN POLYMER FILM)/(4-NITROPHENOL/4-NITROPHENOLATE) INCLUSION SYSTEM. (Estudios de microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo y el potencial de Volta de las propiedades del intercambio iónico de un sistema de la película del polímero α -ciclodextrina / 4-nitrofenol 4-nitrofenolato).

Włodzimierz Kutner, *Electrochim. Acta*, **37**, 6, 1109 (1992).

Un electrodo de carbón vítreo de un sistema regulador de 4-nitrofenol/4-nitrofenolato con una película del polímero α -ciclodextrina (α -CDP), induce las propiedades de la membrana de intercambio catiónico. Por el método del capacitor dinámico de Kelvi estas propiedades fueron reveladas por la medición de la diferencia de potencial de Volta de la película de α -CDP que cubre el electrodo bajo la polarización potencioestática de la celda electroquímica contenida en una solución de 1 mM de 4-nitrofenol a diferentes concentraciones de KCl y varios pH.

35. INFLUENCE OF THE SUPPORTING ELECTROLYTE ON THE OXYGEN REDUCTION REACTION AT THE PLATINUM/PROTON EXCHANGE MEMBRANE INTERFACE. (Influencia del electrolito soporte en la reacción de reducción del oxígeno en la interfase platino-membrana de intercambio protónico).

J. B. Floriano, E. A. Ticianelli and E. R. González, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 157 (1994).

En este trabajo se investigó la reacción de reducción del O_2 y el transporte de reactivos a través de la interfase membrana de intercambio protónico/ Pt sumergida en mezclas de $H_2SO_4 - H_3PO_4$, usando voltametría cíclica, técnicas de electrodos de disco-rotatorio y cronoamperometría de potencial escalón. Los estudios fueron obtenidos como una función de la concentración de los electrolitos y de la fineza de las películas. Actualmente se desarrolla el tratamiento teórico para la interpretación de los resultados cronoamperométricos de la reducción del O_2 en electrodos con película.

36. SYNTHESIS OF OZONE IN A PROTON EXCHANGE MEMBRANE ELECTROCHEMICAL REACTOR. (Síntesis de ozono en una membrana de intercambio protónico en un reactor electroquímico).

Pillav Tatapudi & James M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3527 (1993).

La desionización del agua oxidada por ozono y por el oxígeno fue investigada a través de un ánodo cubierto con una membrana de intercambio de protones en un reactor

electroquímico. Las condiciones óptimas para la generación de ozono están determinadas en función de los siguientes parámetros: voltaje aplicado, materiales de los electrodos, la catálisis y los reactivos. También son considerados factores como: la corriente de la celda, la concentración del ozono líquido y en fase gaseosa, y la eficiencia de la corriente.

37. HYDROGEN-ATOM DIRECT-ENTRY MECHANISM INTO METAL MEMBRANES. (Mecanismo de la entrada directa del átomo de hidrógeno en membranas metálicas).

G. Zheng, B. N. Popov and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1, 154 (1995).

Por medio del mecanismo de entrada directa del átomo de hidrógeno se ha explicado la penetración de dicho átomo a través de una membrana metálica en un estado estacionario y con una determinada densidad de corriente, la cual es directamente proporcional a la densidad de corriente catódica, i_c , y es independiente del grosor de la membrana cuando i_c es pequeña.

38. ELECTRON TRANSPORT AND REDOX CHAIN REACTIONS IN A MOSAIC MEMBRANE. (El transporte del electrón y las reacciones redox en cadena en una membrana mosaico).

Manabu Igawa, Yasuhiko Takabayashi and Toshiaki Koizumi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **65**, 1561 (1992).

La aplicación de una corriente eléctrica a un sistema de membranas mosaico formada con membranas de intercambio iónico y membranas de transporte de electrones, mejora el transporte de tales iones y electrones. El transporte de electrones se complica al existir el transporte iónico en una membrana mosaico, pues esta posee regiones de transporte de electrones y regiones de transporte de iones. Iones o electrones son transportados en la misma o contraria dirección por las fuerzas que maneja el gradiente de potencial redox o el gradiente de concentración.

39. DEPENDENCE OF MEMBRANE POTENTIAL ON pH IN PERFLUOROCARBOXYLATE MEMBRANE-AQUEOUS ALKALI METAL CHLORIDE SYSTEM. (Dependencia del potencial de membrana del pH de un sistema membrana perfluorocarboxilada-cloruro de un metal alcalino en solución acuosa).

K. Nomura & K. Yamanokuchi, *J. Electroanal. Chem.*, **352**, 99 (1993).

En una solución acuosa de cloruro de un metal alcalino se utilizó una membrana perfluorocarboxilada como una membrana de intercambio catiónico, se investigaron los efectos de pH a un potencial de membrana y se evaluaron las selectividades de los iones

metálicos alcalinos y de los iones hidrógeno. La dependencia de pH del potencial de membrana mostró un comportamiento bifásico. Los resultados experimentales obedecieron curvas teóricas en la alta y baja región de pH, obteniéndose dos coeficientes de selectividad para los iones metálicos alcalinos. Las selectividades siguen el orden $H^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

40. HYDROGEN DIFFUSION, SOLUBILITY AND WATER UPTAKE IN DOW'S SHORT-SIDE-CHAIN PERFLUOROCARBON MEMBRANES. (Difusión del hidrógeno, solubilidad y captación de agua en membranas perfluorocarbonadas de cadena corta).

Yu-Min Tsou, M. C. Kimble and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1913 (1992).

Se evaluaron las solubilidades y los coeficientes de difusión de hidrógeno gaseoso, así como la penetración de agua en membranas perfluoro-sulfónicas y perfluoro-carboxílicas de diferentes pesos equivalentes (P_{eq}). Los coeficientes de difusión y las solubilidades se determinaron con celdas electroquímicas. Se observó que la solubilidad de hidrógeno decrece con el incremento del P_{eq} y tiende a elevarse con bajos P_{eq} para ambos tipos de membranas. La solubilidad y el coeficiente de difusión de hidrógeno en una membrana sulfónica con altos P_{eq} corresponden a valores similares de P_{eq} de las membranas carboxílicas. La penetración de agua decrece con el incremento del P_{eq} para ambos tipos de membranas. Varias tendencias del coeficiente de difusión y la solubilidad de hidrógeno, son explicados física y morfológicamente, basándose en el % de cristalinidad, en el cambio de una fase a otra, la extensión de la formación par iónico y en el tamaño del poro de las membranas.

41. PERMEABILITY OF OXYGEN THROUGH MEMBRANES OF POLY(CYCLOHEXYL ACRYLATE). (Permeabilidad del oxígeno a través de membranas de policiclohexil acrilato).

Vicente Compañ, *et al.*, *Polymer*, **34**, 3843 (1993).

Experimentos electroquímicos determinaron la permeabilidad del oxígeno a través de membranas de policiclohexil acrilato a temperaturas cercanas a la temperatura de transición del vidrio (T_g). El coeficiente de difusión del gas sigue el modelo de Arrhenius con una energía de activación (E_a) de 22 kcal/mol, valor que sorprendentemente es más alto que los valores considerados en este tipo de sistemas, ubicados en un intervalo de E_a de 1-20 kcal/mol. La interpretación del volumen libre de la membrana a T_g , sugiere el volumen crítico necesario para la permeación del gas que toma lugar, siendo

aproximadamente 4 veces menor que el valor de los parámetros para los procesos mecánicos y dieléctricos.

42. THE MOLECULAR, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGHLY PLASTICIZED POLY(VINYL CHLORIDE) MEMBRANES. (Las propiedades moleculares, físicas y mecánicas de membranas de policloruro de vinilo (PVC) altamente plásticas).

M. A. Simon & R. P. Kusy, *Polymer*, **34**, 5106 (1993).

La alta plasticidad de las membranas de poli(cloruro de vinilo) (200 partes por 100 de resina) forma la base de los electrodos de ion selectivo. Los efectos de cinco diferentes plasticidas con sus respectivas estructuras químicas, polaridades y pesos moleculares fueron evaluados con base en una propiedad mecánica que modifica las membranas como: fuerza, rigidez, dureza y ductilidad. Todas las propiedades cambian en cada tipo de membrana, excepto la ductilidad pues permanece constante.

43. TRANSPORT OF CALCIUM SPECIES IN PVC + NPOE MEMBRANES. (El transporte de especies calcio en membranas de policloruro de vinilo con o-nitro-fenil octil éter (PVC + NPOE)).

R. D. Armstrong, Hong Wang and C. A. Vicent, *J. Electroanal. Chem.*, **319**, 137 (1991).

Se midió la movilidad iónica presente en una membrana plástica de policloruro de vinilo (PVC) utilizando como plasticida o-nitro-fenil octil éter (NPOE), dicha membrana contiene Ca^{2+} , BPh_4^- ($a < 4 \text{ mM}$) y un exceso de ionóferos ETH129. A través de una celda con una membrana de PVC se separó el catión ($\text{Ca}^{2+}(\text{ETH129})_2$) y el anión, realizándose mediciones de corriente en estado estacionario. El radio del catión móvil que permite la movilidad del anión está situado entre 2.4 y 1.4 en un intervalo de T de 20 a 50°C, contenidos en una membrana de PVC.

44. SYNTHESSES AND KINETICS OF PIPERAZINE-MODIFIED POLY(VINYL CHLORIDE)S FOR USE AS FIXED-SITE PROTON CARRIER MEMBRANES. (Síntesis y cinética del sistema piperazina-policloruro de vinilo (PVC) para su uso como membranas con sitios fijos de protones).

R. P. Kusy, *et al.*, *Polymer*, **35**, 2141 (1994).

Piperazina de grado analítico fue disuelta en metanol y reaccionó con polvos de PVC de grado comercial bajo un intervalo de temperatura de 25 a 64°C y a periodos de tiempos de 0.17 a 49 días. Los productos obtenidos fueron polímeros aminados. Por

análisis químico el resultado mostró que arriba de 1.6 %W N fue posible esta reacción heterogénea sólido-líquido, y por la insolubilidad del polímero aminado en tetrahidrofuro, la reacción se efectuó algunas veces a 0.8 %W N del contenido. En aquellas formulaciones en la que el polímero fue soluble, las membranas fueron moldeadas con plasticidas como sitios de carga para soluciones de o-nitro-fenil-octil éter (NPOE) y borato de tetra(p-clorofenil) de potasio.

Después del acondicionamiento, muchos de los sitios fijos de protones en la membrana mostraron la sensibilidad del pH de Nernst (E_c) en celdas potenciométricas independientes de los parámetros de síntesis. La correlación entre el contenido de nitrógeno de la aminación de PVC y la sensibilidad del pH de la membrana bajo la limitación del contenido de nitrógeno, se observó con el modelo de Nernst, generalmente en un intervalo de 0.4 a 0.8%W del contenido de nitrógeno.

45. SYNTHESIS OF POROUS POLYMERIC MEMBRANES BY POLYMERIZATION OF MICRO-EMULSIONS. (Síntesis de membranas poliméricas porosas por la polimerización de micro-emulsiones).

W. R. Palani Raj, Mohan Sasthav and H. Michael Cheung, *Polymer*, **34**, 3305 (1993).

Se demostró la polimerización de monómeros contenidos en micro-emulsiones para producir membranas porosas poliméricas. En este caso, se estudió un sistema de micro-emulsión compuesto de metil-metacrilato y ácido acrílico como monómeros, etilenglicol dimetacrilato como agente degradante, dodecilsulfato de sodio como surfactante y agua. Primero se indicó la morfología de los poros del polímero dependientes de la microestructura del precursor de la micro-emulsión. Se estudió la composición de la micro-emulsión, la cual mostró evidencia de una estructura bicontinua, fue polimerizada para formar membranas via fotopolimerización inicial con radiación ultravioleta. Las membranas formadas tenían un espesor de 10-12 μm .

Las características del material polimérico constituyente de la membrana incrementaban al contacto con agua y fueron evaluadas en función del pH. También fueron evaluadas las propiedades maleables de la membrana usando una solución acuosa de ácido acrílico. Los resultados indican que la permeabilidad de la membrana depende de la composición del precursor de la micro-emulsión debido a la relación entre la morfología del polímero y la estructura de la micro-emulsión.

Este estudio muestra la facilidad de sintetizar los poros de la membrana polimérica mediante el uso de la estructura de micro-emulsiones.

46. PROPERTIES OF COMPOSITE MEMBRANES FROM ION EXCHANGE MEMBRANES AND CONDUCTING POLYMER. I. CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MEMBRANE FROM CATION EXCHANGE MEMBRANES AND POLYPYRROLE. (Propiedades de membranas "composite" para intercambio iónico y conductividad de polímeros. I. Conductividad de la membrana "composite" para mezclas de intercambio catiónico y de polipirrol).

Toshikatsu Sata, *Electrochim. Acta*, **39**, 1, 131 (1994).

Se preparó una película de polipirrol con alta fuerza mecánica sobre membranas de intercambio catiónico de Fe (III) y de Cu (II), las cuales fueron sumergidas en una solución de pirrol acuoso. La velocidad de polimerización del pirrol en la membrana para intercambio iónico (i.i) de Fe (III) fue más rápida que la que se formó para i.i. de Cu (II). Esta relación es observada por la conductividad de la membrana compuesta y el periodo de sumergimiento en la solución de pirrol. La conductividad de la membrana de i.i. de Fe (III) es de 10^{-3} Scm^{-1} . Las propiedades del polipirrol en las membranas se discutieron en relación al incremento de peso en la membrana y las especies de oxidación catiónica. La conductividad de la membrana aumenta con el incremento del periodo de polimerización del pirrol.

47. ELECTROCHEMICALLY CONTROLLED TRANSPORT OF POTASSIUM CHLORIDE ACROSS A CONDUCTING ELECTRO-ACTIVE POLYMER MEMBRANE. (El transporte de cloruro de potasio controlado electroquímicamente a través de una membrana conductora de un polímero electroactivo).

H. Zhao, W. E. Prince and G. G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.*, **334**, 111 (1992).

El transporte de cloruro de potasio a través de membranas de polipirrol ha sido estudiado. En particular se utilizó la electroquímica ondulatoria transitoria (pulso) para inducir y controlar la relación de transporte, considerando el mecanismo por el cual ocurre este transporte.

48. TRANSPORT OF COPPER (II) ACROSS STAND-ALONE CONDUCTING POLYPYRROLE MEMBRANES: THE EFFECT OF APPLIED POTENTIAL WAVEFORMS. (El transporte de cobre (II) a través de membranas conductoras de polipirrol no soportadas: Efecto del tipo de onda de potencial aplicado).

Huijun Zhao, William E. Prince and Gordon G. Wallace, *Polymer*, **34**, 16 (1993).

Por medio de un método electroquímico se fabricaron membranas de polipirrol de alta calidad. Estas membranas son fuertes y tienen una conductividad alta (60 Scm^{-1}). Investigaciones en las propiedades de transporte de estas membranas usaron cobre (II)

como la especie transportada, demostrando que el uso del potencial aplicado controlaba la razón de transporte. Se encontraron 2 diferentes órdenes de magnitud en la permeabilidad del cobre a través de la membrana.

49. MAGNETIC FIELD EFFECT ON FREE DIFFUSION OF SELECTED SACCHARIDES IN AQUEOUS SOLUTION THROUGH AN INERT POROUS MEMBRANE. (El efecto del campo magnético en la difusión libre de algunos sacáridos en soluciones acuosas a través de una membrana porosa inerte).

J. Lielmezs, V. Atwal and H. Aleman, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3809 (1990).

El efecto del campo magnético aplicado externamente en la difusión de sacarosa en una solución acuosa diluida a través de una membrana porosa inerte, ha sido observado por un sistema Interferómetro-láser (bifocal Rayleigh). Esto muestra que el campo magnético arriba de 1.1 T, reduce la difusividad de los diferentes tipos de sacarosa, alrededor del 3 al 10 % a 25°C.

50. AN INVESTIGATION INTO MEMBRANE POTENTIALS GENERATED ACROSS MULLITE IN MIXTURES OF MOLTEN ALKALI METAL BROMIDES. (Una investigación en los potenciales de membrana generados a través de la mulita en mezclas de bromuros de metales alcalinos fundidos).

M. L. Ofield, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2348 (1991).

El mullite funciona como un conductor iónico de cationes metálicos alcalinos a altas temperaturas. Los potenciales de dos membranas de mullite, MV30 y MV33, fueron utilizadas en mezclas de cationes metálicos alcalinos. Los potenciales fueron predichos por las ecuaciones empleadas para predecir potenciales de membranas en sistemas acuosos. El coeficiente de potencial selectivo de MV30 para Na/K, Li/K y Na/Li fue calculado y el de MV33 para Na/K fue evaluado.

El intervalo de composición de la membrana fue predicho y discutido.

51. CHEMICALLY MODIFIED FIELD EFFECT TRANSISTORS: THE EFFECT OF ION-PAIR ASSOCIATION ON THE MEMBRANE POTENTIAL. (Transistores de efecto de campo (FET) químicamente modificados: El efecto de la asociación par iónico en el potencial de membrana).

Peter L. H. M. Cobben, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 193 (1994).

Un modelo teórico ha sido desarrollado para explicar la formación del potencial de membrana, este modelo relaciona los parámetros físicos de la membrana. La descripción es una ampliación de una descripción teórica presentada previamente por

otros investigadores, solo que ahora incluye cationes divalentes y la asociación par iónico. La simulación del potencial de membrana, revela varios factores que podrían conducir a ningún tipo de curva de la respuesta de Nernstian. Para cationes monovalentes y divalentes una reducción en la pendiente de la curva de respuesta (respuesta de sub-Nernstian) podría ocasionalmente ser esperada cuando la asociación par iónico tomara lugar en la membrana.

52. OXYGEN REGENERATION OF DISCHARGED MANGANESE DIOXIDE ELECTRODE. II. GENERAL PHENOMENA OBSERVED ON ELECTRODEPOSITED LAYER ELECTRODES AND MEMBRANE ELECTRODES. (Regeneración del oxígeno por descarga en el electrodo de dióxido de manganeso. II. Fenómenos generales observados en la capa electrodepositada en los electrodos y los electrodos con membranas).

S. Llompart, H. Ouboumour and L. T. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 665 (1991).

La difusión de moléculas de O₂ en ambos lados de la membrana, la intersticidad en la solución electrolítica y la baja solubilidad del gas en una solución de KOH concentrado, son lo que limitan la cinética de regeneración del O₂ por descarga en el electrodo γ MnO₂. Para incrementar la cinética de la regeneración es necesario: (i) reducir la longitud de la trayectoria de la difusión del oxígeno; e (ii) incrementar la interfase entre las partículas y el electrolito. Con un electrodo cubierto de una membrana, la regeneración del O₂ tiene una mayor capacidad comparada con la simple regeneración (electrodo sin membrana) con un incremento del 450 %.

53. PHOTOPOLYMERIZATION OF ION-SELECTIVE MEMBRANES ONTO SILICON NITRIDE SURFACES FOR ISFET FABRICATION. (Fotopolimerización de membranas selectivas de iones en superficies de nitrato de silicón para la fabricación de un transistor de efecto de campo de ion selectivo (ISFET)).

J. Tietje-Girault, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **35**, 777 (1990).

Se modificó la superficie del nitrato de silicón con una membrana de ion selectivo de un copolímero de estireno-vinilbenzo-(18)-~~grown~~-6. Esto hace que se prevenga la gradual pérdida del anolito de la solución. Se estudiaron los iones de potasio con una membrana de 0.1 μ m a 37 mV por unidad de pK' entre 10⁻³ y 10⁻¹ mol dm⁻³.

otros investigadores, solo que ahora incluye cationes divalentes y la asociación par iónico. La simulación del potencial de membrana, revela varios factores que podrían conducir a ningún tipo de curva de la respuesta de Nernstian. Para cationes monovalentes y divalentes una reducción en la pendiente de la curva de respuesta (respuesta de sub-Nernstian) podría ocasionalmente ser esperada cuando la asociación par iónico tomara lugar en la membrana.

52. OXYGEN REGENERATION OF DISCHARGED MANGANESE DIOXIDE ELECTRODE. II. GENERAL PHENOMENA OBSERVED ON ELECTRODEPOSITED LAYER ELECTRODES AND MEMBRANE ELECTRODES. (Regeneración del oxígeno por descarga en el electrodo de dióxido de manganeso. II. Fenómenos generales observados en la capa electrodepositada en los electrodos y los electrodos con membranas).

S. Lionpart, H. Ouboumour and L. T. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 665 (1991).

La difusión de moléculas de O_2 en ambos lados de la membrana, la intersticialidad en la solución electrolítica y la baja solubilidad del gas en una solución de KOH concentrado, son lo que limitan la cinética de regeneración del O_2 por descarga en el electrodo γMnO_2 . Para incrementar la cinética de la regeneración es necesario: (i) reducir la longitud de la trayectoria de la difusión del oxígeno; e (ii) incrementar la interfase entre las partículas y el electrolito. Con un electrodo cubierto de una membrana, la regeneración del O_2 tiene una mayor capacidad comparada con la simple regeneración (electrodo sin membrana) con un incremento del 450 %.

53. PHOTOPOLYMERIZATION OF ION-SELECTIVE MEMBRANES ONTO SILICON NITRIDE SURFACES FOR ISFET FABRICATION. (Fotopolimerización de membranas selectivas de iones en superficies de nitrato de silicón para la fabricación de un transistor de efecto de campo de ion selectivo (ISFET)).

J. Tietje-Girault, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **35**, 777 (1990).

Se modificó la superficie del nitrato de silicón con una membrana de ion selectivo de un copolímero de estireno-vinilbenzo-(18)-crown-6. Esto hace que se prevenga la gradual pérdida del anolito de la solución. Se estudiaron los iones de potasio con una membrana de $0.1 \mu m$ a $37 mV$ por unidad de pK^+ entre 10^{-3} y $10^{-1} mol dm^{-3}$.

54. ac IMPEDANCE PROPERTIES OF ETH1001-BASED CALCIUM ION SELECTIVE MEMBRANES. (Propiedades de la impedancia de corriente alterna a-c de la membrana selectiva de iones calcio ETH1001).

Arthur K. Covington & Dao-Min-Zhou, *Electrochim. Acta*, **37**, 15, 2691 (1992).

El espectro de impedancia a-c fue utilizado para determinar las propiedades del ion selectivo calcio a través de una membrana de policloruro de vinilo (PVC). Se observó que la resistencia específica de membranas gruesas no era estable después de dos días de contacto con la solución acuosa, por lo que se adoptaron periodos más cortos a esta condición. El efecto de usar diferentes plasticidas y radios iónicos del ligante/calcio en la membrana, permitieron la optimización de la composición de la membrana para el cambio ionofórico de ETH1001.

55. NEW NEUTRAL CARRIER-BASED H^+ SELECTIVE MEMBRANE ELECTRODES. (Nuevos electrodos de membrana, selectivos a H^+ , basados en acarreadores neutros).

Vasile V. Cosofret, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 137 (1992).

Un electrodo con membrana selectivo a H^+ basado en dos acarreadores neutros, transportan los derivados de fenoxazina, la cual contienen diferentes cadenas amino lipofílicas: Los ionóforos 1) (9-(dietilamina)-5-octadecanoilamina-5H-benzo(a) fenoxazina) y 2) 9-(dimetilamina)-5-(4-(16 butil-2, 14-dioxi-3, 15-dioxaecosil) fenilmina)-5H-benzo(a) fenoxazina. Ambos ionóforos fueron descritos y fueron previamente utilizados como cromo-ionóforos en la construcción optode, utilizando borato de tetra(p-clorofenil) de potasio (KTPCIPB) como sitio de intercambio catiónico en policloruro de vinilo (PVC) como la matriz de alto peso molecular, la cual contiene o-nitro-fenil éter (o-NPOE) como plasticida. Ambos electrodos en la medición de pH exhibieron la respuesta de Nernstian en determinados intervalos de pK del ionóforo en el interior de la membrana. Dicha membrana fue empleada como material electroactivo. Se presentó la selectividad y otras características de los electrodos.

56. THE FABRICATION OF THIN, FREESTANDING, SINGLE-CRYSTAL, SEMICONDUCTOR MEMBRANES. (La fabricación de membranas semiconductoras monocristalinas, delgadas y no-soportadas).

Kevin C. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2556 (1990).

En la actualidad, las membranas semiconductoras y monocristalinas ha sido de gran interés para los avances tecnológicos de la electrónica de la electromecánica y los sensores de presión. Es por ello, que se ha estudiado la producción de membranas

delgadas, clasificando las técnicas de preparación en dos clases: la disolución de pedacitos de monocristales y el crecimiento directo del monocristal en las membranas. Existen muchas técnicas de fabricación, basándose en el análisis de cristalinidad y cualidades eléctricas de la membrana. Así como también, hay una selección para la técnica de producción de membranas semiconductoras y su aplicación.

57. NUMERICAL SIMULATION OF THE TIME-DEPENDENT CURRENT TO MEMBRANE-COVERED OXYGEN SENSORS. PART II. THE APPROACH TO THE STEADY STATE AND THE RESPONSE TO A STEP CHANGE FOR A MICROCATHODE. (Simulación numérica de la corriente dependiente del tiempo de un sensor de oxígeno cubierto por una membrana. Parte II. La aproximación al estado estacionario y la respuesta al aplicar un escalón de carga a un microcátodo).

D. J. Gavaghan, J. S. Rollet and C. E. W. Hahn, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 1 (1993).

En este artículo se desarrolla un modelo para la operación de electrodos Clark los cuales han sido usados en sensores cubiertos de membranas. Se ha considerado la dificultad de usar este tipo de sensores con la aplicación continua de potencial; y se ha indagado la naturaleza del proceso de difusión como una aproximación al estado estacionario para un gas o un líquido inmóvil. Los efectos de cambio en un simple gas a presión parcial son considerados, junto con los resultados de tiempo de respuesta de los sensores a tal cambio.

IV. 2 SECCIÓN II. NAFION EN SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS.

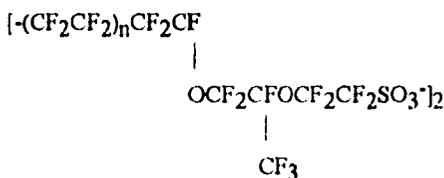
Las membranas de ionómeros perfluorados se usan y recomiendan para un gran número de aplicaciones industriales, tales como separadores de iones selectivos en la producción electroquímica de cloruros y caústicos, en la electrólisis del agua, como separadores de batería, como separadores en celdas de combustible, en sistemas fotoelectroquímicos, y como fuertes catalizadores ácidos para muchas reacciones.

Los primeros reportes de membranas del ionómero perfluorosulfonado (PFSl) fueron de la familia Nafion y fueron desarrollados por E. I. Du Pont de Nemours & Co. Se han estudiado los aspectos dinámicos de hidratación de microestructuras iónicas, la cadena principal y grupos polares de movimiento molecular en materiales de Nafion sulfonado en varias formas mostradas, usando espectroscopia de infrarrojo (IR), relaciones dinámicas-mecánicas, relaciones dieléctricas, espectroscopia de resonancia magnética nuclear en estado-sólido (NMR), espectroscopia de difracción de rayos X de

pequeños-ángulos (SAXS), espectroscopia de difracción de neutrones de pequeños-ángulos (SANS), difracción de rayos X de amplios-ángulos (WAXD), calorimetría de escaneo diferencial (DSC), espectroscopia Raman y Mössbauer, espectroscopia de resonancia del espín del electrón (ESR), etc.

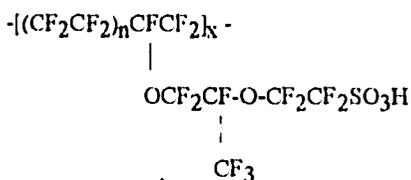
A través de estas técnicas, se entiende la relación entre los aspectos importantes del transporte iónico (por ejemplo, selectividad iónica, consumo del poder de corriente en estado estacionario), la estructura química y el resultado morfológico de las membranas PFSI de cadena corta o cadena larga.

La estructura química del ionómero Nafion es:

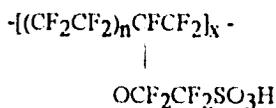


La estructura química del ionómero en su forma ácida (NafionH) de (a) cadena larga (Nafion) y (b) cadena corta (Dow Chemical Co.) es:

(a)



(b)



Posteriormente, Aldrich Chemical Co. durante un estudio del níquel, desarrolló el Nafion 117, que es una membrana de un copolímero de tetrafluoro-etileno y

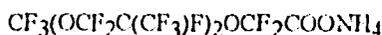
perfluorovinil éter sulfonato. Se trató el copolimero con hidróxido para convertir el sulfon a sulfonato. La fórmula es la presentada anteriormente como Nafion.

El peso equivalente del Nafion es aproximadamente 1100 g/equivalente, el cual da un valor promedio para n de 6.6 .

Las propiedades del transporte iónico de las membranas Nafion son influenciadas fuertemente por las características de penetración del agua. Tanto la estructura química como la física pueden afectarse por la cantidad total de agua absorbida dentro de la membrana. En aire seco, el Nafion 117 toma un 5-15% en volumen de agua, pero cuando se remoja en agua, se incrementa a 40%.

Los grupos sulfónicos pueden ser neutralizados con varias bases o sales para formar metales sulfonados. La presencia de grupos de cadena larga es lo que le da la cristalinidad a las membranas Nafion. La cristalinidad depende del peso equivalente de los materiales. Además, las regiones iónicas son microfases separadas de la matriz y frecuentemente reconocidas como grupos iónicos. La estructura de los grupos iónicos es de importancia crucial, ya que el transporte de iones ocurre a través de estas regiones. Por ende, se han realizado numerosos estudios acerca de la estructura iónica y de las propiedades de transporte iónico.

El Nafion puede tener otras extensiones como Nafion 120, Nafion 125, Nafion 90209², Nafion surfactante, etc. Esto depende del tratamiento posterior que se le ha dado al Nafion original. Por ejemplo, el NafionH se ha tratado en diferentes soluciones, por lo que se encontró el surfactante del NafionH:



Estas y otras propiedades del Nafion, son lo que le han dado un gran auge en los últimos años, y con base en ello, se ha hecho la siguiente recopilación de artículos.

1. IMPROVEMENT OF THE ADHESION OF A NAFION® MODIFYING LAYER ON ELECTRODES. (Mejoramiento en la adhesión de una capa Nafion® en electrodos modificados).

C. S. Cha, J. Chen and P. F. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 463 (1993).

Las membranas Nafion® han ido incrementando su popularidad en la fabricación de electrodos modificados-polimero-redox. El significado de esto, es que el Nafion se usa como la matriz de la superficie modificada del electrodo, lo cual se hace fácilmente en su fabricación, mostrando una alta conductividad iónica, altos coeficientes de partición de

muchos medidores redox en Nafion, alta estabilidad química, baja interferencia de aniones y macromoléculas biológicas y una buena bicompatibilidad.

Pero en algunos casos, hay una pobre adhesión de la membrana Nafion en muchas superficies que son fuertemente hidrofílicas, por lo que se ha estudiado la orientación intermedia de las moléculas bifuncionales en la membrana que puede ser de utilidad para la adhesión del Nafion .

2. NAFION® ADSORPTION/ANION TRANSFER AT THE INTERFACE BETWEEN TWO IMMISCIBLE ELECTROLYTE SOLUTION (ITIES). (La adsorción y transporte aniónico en la interfase de Nafion® entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles).

M. D. Osborne & H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **370**, 287 (1994).

Por voltametría cíclica se estudió la adsorción/transferencia del perfluorosulfonato del ionómero Nafion® en la interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles (ITIES). Se observaron dos tipos de transferencia de iones por la diferencia morfológica de la membrana asociada con la adsorción del Nafion® en la mezcla. Se calcularon los datos termodinámicos para las dos formas de transferencia. Se confirmó la factibilidad del proceso de transferencia presentado mediante la observación del anión SO_3CF_3^- (triflate), el cual representó estructuralmente el polímero fundamental Nafion®.

3. EFFECTS OF LOW CONCENTRATION LEVELS OF CALCIUM AND MAGNESIUM IN THE FEED BRINE ON THE PERFORMANCE OF A MEMBRANE CHLOR-ALKALI CELL. (Efectos de los bajos niveles de concentración de calcio y magnesio en la alimentación de salmuera para el funcionamiento de una celda-membrana cloro-álcali).

T. Momose, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 735 (1991).

Se determina experimentalmente la influencia del tipo de membrana y los niveles de baja concentración de los iones calcio y magnesio presentes en la celda de alimentación de la electrólisis cloro-álcali. El efecto es, que al decrecer continuamente la corriente y al incrementar el potencial de la celda, causa la precipitación del Ca en la membrana carboxilada (cátodo con membrana de Nafion 90209²) y el Mg precipita en la capa sulfonada (ánodo con membrana). La identificación y localización de los precipitados es evaluada por la degradación de la membrana por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por la sonda electrónica para microanálisis (EPMA). Ambas técnicas sirvieron para comparar las membranas comercialmente usadas y la combinación de membranas de sulfonato-carboxilato a nivel laboratorio.

4. KINETICS OF DISSOCIATION OF COPPER (II)-PROLINE COMPLEX BY CYCLIC VOLTAMMETRY WITH NAFION®-COATED ELECTRODE. (Cinética de la disociación del complejo prolina-cobre (II) por voltametría cíclica en un electrodo cubierto con Nafion®).

M. M. Correia dos Santos, Sofia Capelo and M. L. S. Simoes Goncalves, *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 171 (1994).

La cinética de disociación del complejo prolina-Cu (II) fue estudiado por voltametría cíclica usando dos tipos de electrodo: uno de gota de Hg y uno de Hg cubierto con una película delgada de Nafion®. En el primer caso, variando la concentración del ligante libre se observaron los comportamientos en idénticas escalas de tiempo de la técnica utilizada. Estos comportamientos fueron atribuidos a la adsorción del ligante libre de carga negativa en la interfase de la solución del Hg acuoso y la región del potencial, lugar en donde ocurre la reducción del Cu (II), consecuentemente inducida por la adsorción del ion metálico. En el segundo caso, el uso del electrodo modificado con Nafion en el intercambio iónico esquivó las interfaces efectivas debido a la adsorción de los componentes de carga negativa.

5. ELECTRODE KINETICS OF OXYGEN REDUCTION AT CARBON-SUPPORTED AND UNSUPPORTED PLATINUM MICROCRYSTALLITE-NAFION® INTERFACES. (Cinética electroquímica de la reducción de oxígeno en las interfaces carbón-Nafion® y platino microcristalino-Nafion®).

Arvid Parthasarathy, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 101 (1992).

La cinética de los electrodos para la reducción del O₂ en la interfase microcristalina de Pt/Nafion® se indagó como una función de la temperatura y la presión. Estos estudios fueron conducidos a emplear electrodos porosos de difusión gaseosa, conteniendo como soporte Pt (10 mg cm⁻²) o carbón-Pt (0.4 mg cm⁻²), en celdas de combustible con membranas de intercambio protónico, usando como reductores H₂ y O₂. Los efectos de carga en el Pt y la impregnación en el Nafion fueron elucidados de los parámetros cinéticos del electrodo. Se realizó la experimentación en un intervalo de densidad de corriente (1 a 1000 mA cm⁻²), utilizando la pendiente de Tafel.

6. TRANSPORT PROPERTIES OF CATIONIC DYES IN NAFION FILMS; UNUSUALLY HIGH DIFFUSION COEFFICIENTS AND AGGREGATION EFFECTS. (Propiedades de transporte de colorantes catiónicos en películas Nafion; coeficientes de difusión inusualmente altos y efectos de agregación).

A. R. Guadalupe, K. E. Liu and H. D. Abruña, *Electrochim. Acta*, **56**, 5/6, 881 (1991).

Estudios sobre las propiedades de transporte de los colorantes catiónicos como azul de metileno, tionina, safranina y azul meldola en electrodos cubiertos con membranas Nafion son reportados. Los coeficientes de difusión para las diferentes formas de reducción y oxidación de los colorantes son usualmente presentados a bajas y altas concentraciones de los colorantes en las membranas. Estos resultados son interpretados en función de los modelos de transporte a través del Nafion, así como la formación de dímeros en los colorantes y/o altos agregados en las películas Nafion.

7. DETERMINATION OF COPPER (II) ION BY DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY. USED A GLASSY CARBON ELECTRODE WITH A NAFION® FILM. (Determinación del ion cobre (II) por voltametría de pulso diferencial usando un electrodo de carbón vítreo con una película de Nafion®).

Yasuo Nakabayashi & Hironu Imai, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **67**, 113 (1994).

La determinación del ion Cu (II) por voltametría pulsada diferencial fue hecha usando un electrodo químicamente modificado en la superficie con Nafion® (electrodo de carbón vítreo - Nafion). Este método, se basa en el principio de equilibrio de intercambio iónico entre Nafion® y complejos iónicos de imidazol-cobre (II). Dicho método es aplicable a la determinación de trazas de Cu (II) por la medición de la corriente de reducción de los iones del complejo de Cu (II) incorporados en la membrana Nafion®

Este método fue aplicado para la determinación del ion Cu (II) en desperdicios y agua de río.

8. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE TRANSPORT NUMBER OF WATER IN NAFION 117 MEMBRANE. (Determinación experimental del número de transporte del agua en la membrana Nafion 117).

Thomas F. Fuller & John Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1332 (1992).

Se determinó el número de transporte del agua en una membrana Nafion 117 en un intervalo de diferentes contenidos de agua, a través de una celda de concentración. La relación entre el número de transporte del agua y la relación de la molécula $t_0^m Z_0$

es aproximadamente 1.4 para una membrana en equilibrio con vapor de H_2O saturado a $25^\circ C$, dicha relación decrece lentamente conforme la membrana es deshidratada y cae rápidamente a un valor cero cuando la concentración del agua se aproxima a cero. La relación entre el número de transferencia, el número de transporte y el coeficiente electroosmótico y la relevancia del manejo del agua en celdas de combustible en un electrólito sólido polimérico, son discutidos y comparados con los que la literatura reporta.

9. THERMODYNAMIC STUDIES OF REDOX REACTIONS IN POLY(STYRENESULPHONATE) AND NAFION[®] FILMS. (Estudios termodinámicos de las reacciones redox en películas Nafion y de poliestireno sulfonato).

Åsa Genborg & Michael Sharp, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 241 (1994).

Una celda no isotérmica fue empleada para determinar la entropía de reacción ($\Delta S^\circ_{\text{Reacción}}$) de muchas transiciones electroactivas de complejos metálicos en soluciones acuosas por medio de un electrodo de carbón vítreo cubierto con Nafion[®] o con capas de poliestireno sulfonato. En contraste con los resultados previamente reportados, los valores de $\Delta S^\circ_{\text{Reacción}}$ indican que los ambientes iónicos son de diferencia significativa en cada medio, y que la razón de intercambio de los electrones es más baja en los polímeros que en las soluciones acuosas. Diferentes energías de Gibbs, entalpías y entropías corresponden a la distribución de los componentes de oxidación y de reducción de tal par redox entre la interfase del polímero y la solución en la que se esté evaluando.

10. THE EFFECT OF COMPOSITION OF NAFION DEPOSITION SOLUTION ON THE DIFFUSIONAL PROPERTIES OF THE FILM. (El efecto en las propiedades difusionales de las películas Nafion por la composición de la solución depositada en ellas).

Ze'ev Porat, I. Rubistein and Baruch Zinger, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2501 (1993).

Las propiedades de las películas Nafion en electrodos fueron estudiadas en función de la cantidad de agua contenida en la solución de depósito (0.7% Nafion en una mezcla etanol-agua). Por medio del intercambio iónico se examinó la penetración del anión $Fe(CN)_6^{4-}$ en una película donde el complejo iónico $Ru(bpy)_3^{2+}$ está depositado. Todo esto muestra una relación directa con la corriente voltamétrica (para la oxidación de los iones incorporados en el porcentaje de agua que hay en la solución). Estos resultados llevan a la conclusión de que la solución depositada en las películas dependiendo de la cantidad de agua tienen más "abiertas" las estructuras, lo que permite una mejor difusión de los iones.

11. NAFION DISTRIBUTION IN GAS DIFFUSION ELECTRODES FOR SOLID-POLYMER-ELECTROLYTE-FUEL-CELL APPLICATIONS. (Distribución del Nafion en los electrodos de difusión de gases para las aplicaciones del electrolito sólido polimérico en celdas de combustible).

Z. Poltarzewski, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 761 (1992).

Por porosimetría y análisis de exploración de microsonda se investigó la distribución del Nafion en un electrodo para celdas de combustible y en un electrolito sólido polimérico. A bajas corrientes de cargas en el Nafion, el electrolito polimérico penetra uniformemente los micro y macroporos de la estructura del electrodo e incrementa su conductividad iónica. Los poros son completamente penetrados en el intervalo de 0.8-1.0 mg de Nafion/cm² de electrodo, y una mayor adición de cargas provoca la formación de una película externa a la superficie del electrodo. Esta película induce una resistencia adicional en serie con la resistencia iónica del Nafion. La espectroscopía de la impedancia del electrodo y la carga de Nafion, provoca cambios en la resistencia iónica de acuerdo a la cantidad del polímero. La comparación entre los datos de impedancia y polarización, indican que la resistencia iónica es el factor que controla el cambio electroquímico.

12. PHOTORESPONSE BILAYER MEMBRANE COMPOSED OF Ru(bpy)₃²⁺ AND METHYLVIOLAGEN-CONTAINING LAYER SANDWICHED BETWEEN ITO ELECTRODES. (Fotorespuesta de una membrana de dos capas por Ru(bpy)₃²⁺ y metilviológeno intercalada entre dos electrodos de óxido de indio-estaño (ITO)).

Guang-Jun Yao, Toshikazu Onikubo and Masao Kaneko, *Electrochim. Acta*, **38**, 8, 1093 (1993).

Se fabricó un nuevo tipo de dispositivo de fotorespuesta con una membrana de doble capa del polímero, el cual es utilizado en la reacción fotoquímica entre Ru(bpy)₃²⁺ y metilviológeno (MV²⁺) contenidos en tal capa de Nafion. Este diodo fotoquímico, ITO Nafion [Ru(bpy)₃²⁺]Nafion[MV²⁺]ITO, genera una fotocorriente catódica con respecto al electrodo cubierto del complejo de Ru. Esta acción, provoca una fotoexcitación del complejo de Ru, el cual induce una fotocorriente e indica la transferencia del electrón del complejo de Ru excitado a MV²⁺. La alta densidad de la membrana incluye una alta densidad de fotocorriente dentro de tal capa de 1.6 μm. La fotocorriente se discute en la relación a la mezcla parcial de los componentes de las dos reacciones en la membrana.

13. ELECTROCATALYSIS OF METALLOPORPHYRINS. PART 12. CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODES WITH PORPHIRIN-INCORPORATED NAFION COATING. (Electrocatalisis de metalporfirinas. Parte 12. Electrodo modificados químicamente con Nafion impregnado con porfirina).

Dai-Wen Pang & Zong-Li Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **340**, 35 (1992).

Se estudió el comportamiento electrocatalítico del tetrakis(4-trimetilamoniofenil)porfirina de cobalto (III) (CoTMAP) y los mecanismos de electroreducción del oxígeno diatómico y del ácido ditiopropánico (PSSP) en electrodos de carbón vítreo (GCEs) modificados con una capa de Nafion, incorporando el uso de CoTMAP y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Se obtuvieron resultados experimentales de la electroreducción catalítica del oxígeno diatómico usando CoTMAP como catalizador y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ como intermediario, este último puede proceder de la interfase Nafion-solución, no obstante del estado de la superficie del electrodo. En contraste, la electroreducción catalítica del ácido ditiopropánico no podría proceder de la interfase Nafion-solución, pero sí en la interfase GCE-solución, inducida por la adsorción del Co(I)TMAP en el GCE.

14. ELECTROKINETICS EFFECTS ACROSS NAFION 120 MEMBRANES. (Efectos electrocinéticos a través de las membranas Nafion 120).

Giancarlo Scibona, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **36**, I, 139 (1991).

Se ha estudiado el coeficiente electroosmótico y el flujo del potencial de la membrana Nafion 120, la cual separa dos soluciones electrolíticas univalentes a las mismas concentraciones. Diferentes electrolitos han sido empleados: NaCl, LiOH, NaOH, KOH y CsOH. De acuerdo con las teorías termodinámicas del no-equilibrio, la relación $(\Delta\phi/\Delta P)/(J_v/I)$, en donde $\Delta\phi$ (Potencial eléctrico)/ ΔP (Diferencial de presión) es el flujo del potencial y J_v (Volumen del fluido)/ I (Corriente eléctrica fluida) es la relación que define el coeficiente electroosmótico, los cuales son aproximados a la unidad.

15. FIVE COLOR ELECTROCHROMICITY USING PRUSSIAN BLUE AND NAFION/METIL VIOLOGEN LAYERED FILMS. (Electrocromicidad de cinco colores utilizando películas delgadas con azul Prusia y cubiertas con Nafion y metilvilógeno).

Roger J. Mortimer, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 633 (1991).

Las películas delgadas de color azul Prusia pueden cambiar su coloración a verde u otras coloraciones en estado redox. El método consiste en aplicar una capa de Nafion en donde el catión perfluoruro del polisulfonato es intercambiado a la película azul Prusia. Este sistema es un intercambio iónico en el Nafion.

16. NEW ELECTRORELEASE SYSTEMS BASED ON MICRO POROUS MEMBRANES. (Nuevos sistemas de electrodescarga basados en membranas de microporo).

M. J. Tierney & Charles R. Martin. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3789 (1990).

Los sistemas de electrodescarga están basados en la descarga electroquímica a las moléculas químicamente atrapadas en la membrana polimérica. Se ha encontrado un nuevo sistema de electrodescarga basado en una capa de microporos de Al_2O_3 que cubre la membrana porosa Nafion. La sobrecorriente para producir la electrodescarga en la disolución electroquímica provoca la ruptura de los poros de la capa. Este sistema se utilizó para investigar los iones Ag^+ y Na^+ en las membranas cargadas Nafion. Se observó que la electrodescarga puede ser controlada parcialmente por la remoción de las capas que cubren las zonas cargadas del Nafion. Esta configuración puede ser usada en múltiples dispositivos.

17. ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF OXYGEN AT "ELECTROCOATED" NAFION-MODIFIED METAL-CARBON COMPOSITE AND PLATINUM ELECTRODES. (Reducción electroquímica del oxígeno en electrodos modificados por electrorrecubrimiento con Nafion de tipo "composite" de un metal carbón y platino).

Greg M. Swain & Bruce J. Tatarchuk, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1026 (1993).

Recientemente se han desarrollado los electrodos de Fe al carbón. Para la descripción de estos electrodos se hizo un experimento sobre las propiedades electroquímicas de los electrodos modificados por el "electrorrecubrimiento" (EC) con las películas Nafion en una solución fundida (SC). Se estudió la reacción de reducción del oxígeno en electrodos de Fe al carbón cubiertos por la membrana Nafion-modificada, en una solución de 0.1 M NaOH, así como también fue estudiada en electrodos de disco de platino con Nafion-modificado en 0.7 M H_3PO_4 usando voltametría cíclica, cronoamperometría y impedancia a-c. Comparando ambos experimentos se obtuvo una cinética diferente y se llegó a la conclusión de que la resistencia que se presenta al contactar el polímero y la superficie del electrodo podría reducir la EC de la película de los electrodos con una menor pérdida óhmica.

18. PREPARATION AND ELECTROCHEMISTRY OF SEVERAL SUBSTITUTED 9-(4-R-PHENYL)-N-METHYLACRIDINIUM SALTS. KINETIC ANALYSIS OF THE O₂ CATALYTIC REDUCTION IN ACIDIC DIMETHYLSULFOXIDE AND IN HYDROPHOBIC NAFION® GELS. (Preparación y electroquímica de sales de 9-(4-R-fenil)-N-metilacrinilos con diferentes sustituyentes. Análisis cinético de la reducción catalítica del oxígeno en ácido dimetil sulfóxido y en geles hidrofóbicos de Nafion).

P. Audebert & P. Hapiot, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 177 (1993).

Se estudió la catálisis de la reducción del oxígeno diatómico a peróxido de hidrógeno con diferentes sustituyentes 9-(4-R-fenil)-N-metilacrinilos (R=H, Cl, F) en soluciones homogéneas y en electrodos modificados con el gel Nafion. Para otras soluciones la estabilidad del radical acrinilo ha sido enormemente mejorada en los geles de Nafion® contenidos en mezclas de dibutilsulfóxido y tri(butoxi)fosfato. Los electrodos modificados obtenidos al contener las sales de 9-(4-R-fenil)-N-metilacrinilo muestran una alta hidrofobicidad y gran estabilidad en soluciones acuosas con altas concentraciones de ácido acético (0.1 M).

19. GAS-PHASE ELECTROREDUCTION OF O₂ ON GOLD-NAFION AND (UNDERPOTENTIAL DEPOSITION, GOLD)-NAFION® ELECTRODES. (Electrorreducción del O₂ en estado gaseoso en electrodos de oro cubiertos con Nafion y en electrodos de Nafion con oro depositado a subpotencial).

R. Amadelli, A. De Battisti and O. Enea, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 85 (1992).

La electroreducción del O₂ fue determinada en un electrólito sólido polimérico (SPE) con un electrodo cubierto por una membrana Nafion®, con un depósito de oro sin corriente eléctrica en uno de los lados de la membrana. El lado con el depósito de oro está en contacto con la fase gaseosa y el otro lado está en contacto con una solución electrolítica (NaOH o HClO₄). La reducción del O₂ en los electrodos Au-Nafion muestra el mismo mecanismo que el de un electrodo convencional de oro para intercambio iónico, $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ es lo que determina los pasos de la reacción. El electrodo modificado Au-Nafion bajo un potencial aplicado en una muestra de bismuto, proyecta una mejora en la actividad de la reducción de O₂ y H₂O₂ como la que se encontró en la solución electrolítica.

Se concluyó que la transferencia de carga de la reacción ocurre en la interfase de la capa de oro y la membrana Nafion.

20. DETERMINATION OF DISSOLVED OXYGEN BY CATALYTIC REDUCTION ON A NAFION®/ RUTHENIUM-OXIDE PYROCHLORE CHEMICALLY MODIFIED ELECTRODE. (Determinación de oxígeno disuelto por la reducción catalítica en electrodos modificados químicamente con Nafion® y óxido de rutenio pirocloro).

J. M. Zen & C. B. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 251 (1994).

Se construyó un electrodo químicamente modificado (CME) con Nafion®/Óxido de rutenio pirocloro ($Pb_2Ru_{2-x} Pb_xO_{7-x}$) para la determinación de oxígeno disuelto (DO). Un electrodo de carbón vítreo fue envuelto por una membrana Nafion®, polímero de perfluorosulfonato que sirve para el intercambio iónico. Las partículas de óxido de rutenio pirocloro, fueron sintetizadas en la matriz del Nafion®. El tratamiento que se le da al Ru^{3+} y Pb^{2+} es una depuración de O_2 en una solución alcalina acuosa por medio del polímero a 53°C. En la reducción catalítica del DO en Nafion®/Óxido de rutenio pirocloro, el CME dio resultados muy rápidos y permitió la determinación sensitiva en medios ácidos y alcalinos. La utilidad analítica de CME es demostrada en el tratamiento de aguas subterráneas.

21. ELECTROREDUCTION OF GASEOUS ETHYLENE ON A PLATINIZED NAFION MEMBRANE. (Electrorreducción del etileno gaseoso en la membrana Nafion platinada).

Peter S. Fedkiw, James M. Potente and Wei-Hwa Her, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1451 (1990).

Se estudió la electroreducción cinética del etileno gaseoso (1 atm, 20 ó 100 % mol, $30^\circ C < T < 70^\circ C$) en una membrana de Nafion 117 platinada, usando la polarización y la composición del producto. Los electrodos platinados fueron preparados con Nafion 117 por un método químico de reducción y caracterizado electroquímicamente por voltametría cíclica en la adsorción de hidrógeno por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se examinaron dos electrodos de diferente morfología, donde uno usaba una baja concentración (0.02 N) y otra una alta concentración (0.05 N) de ácido de Pt y se describieron morfológicamente las películas de los electrodos. El depósito de Pt en la película del electrodo fue muy fino y poco poroso, lo que da una mayor área superficial electroactiva por unidad de peso del Pt.

22. POLYANILINE-BASED MEMBRANES FOR GAS ELECTRODES. (Electrodos para gases basados en membranas de polianilina (PANI)).

M. Fabrizio, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **323**, 197 (1992).

Se prepararon las membranas Nafion®-polianilina (PANI) de acuerdo a los métodos que reporta la literatura y se caracterizaron por voltametría cíclica e impedancia a-c. Estos métodos de caracterización son usados para evaluar la facilidad de las reacciones electroquímicas en la interfase PANI/gas. Este tipo de membranas, se colocaron en una rejilla de Au en la que había un vacío, y fueron intercaladas entre un gas y una solución ácida acuosa. Se estudió la oxidación de SO₂ y N₂H₄ y la reducción de NO₂ en fase gaseosa.

23. BINDING AND SURFACE COORDINATION CHEMISTRY OF COPPER (II) MACROCYCLES AT NAFION-MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODES. (Química de las ligaduras y la coordinación superficial de los macrociclos de cobre (II) en electrodos de carbón vítreo modificados con Nafion).

S. Basak, P. S. Zacharias and K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, **319**, 111 (1991).

Se estudió la ligadura de dos macrociclos de Cu (II) 1 y 2 respectivamente, en electrodos Nafion®/carbón vítreo (GC) usando técnicas voltamétricas. Dos diferentes acercamientos a las respectivas superficies de los macrociclos fueron examinados: Para el 1, se utilizó una solución que contiene el complejo y para el 2 se expuso el ligante a una solución. Finalmente, se compararon los potenciales característicos para Cu (II) 1 y 2 en adhesión al Nafion y los diferentes potenciales redox para los dos macrociclos complejos que se racionalizan en base a sus estructuras.

24. *IN SITU* TWIN-ELECTRODE SPECTROCYCLIC VOLTAMMETRY WITH A CELL COMPOSED OF A PAIR OF NAFION®-COATED INDIUM TIN OXIDE ELECTRODES EACH INCORPORATING Ru(bpy)₃²⁺ AND METHYLVIOLGEN. (Voltametría espectrocíclica en electrodos gemelos *in situ* con una celda compuesta por un par de electrodos de óxido de indio-estaño (ITO) cubiertos con Nafion® incorporando Ru(bpy)₃²⁺ y metilviológeno).

Toshikazu Onikubo, Ru-Jang Lin and Masao Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 143 (1993).

Las reacciones electroquímicas redox de Ru(bpy)₃²⁺ y metilviológeno (MV²⁺) fueron analizadas por voltametría espectrocíclica *in situ* en una celda compuesta de un par de electrodos gemelos (TE) cubiertos por una capa de Nafion/óxido de indio-estaño (ITO). El sistema de la celda ITO/Nafion®/[Ru(bpy)₃²⁺]/electrolito acuoso/Nafion

[MV²⁺]/ITO muestra cambios en el espectro visible de adsorción, el cual fue inducido entre los dos electrodos ITO por escaneo cíclico a diferentes potenciales. El cambio espectral fue atribuido a la reacción redox de Ru(bpy)₃^{3+/2+} y MV^{2+/+} mostrando un electrocromismo multicolor. La diferencia de potencial de la agitación redox en un voltamograma cíclico (CV) de la celda de TE fue limitada a por los valores calculados de los potenciales redox de tales especies.

25. FACTORS WHICH AFFECT THE PERMSELECTIVITY OF NAFION® MEMBRANES IN CHLOR-ALKALI ELECTROLYSIS, I. (Factores que afectan la permeoslectividad de las membranas Nafion® en la electrólisis cloro-álcali, I.).

Adam A. Gronowski & Howard L. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2690 (1991).

Las membranas selectivas Nafion han sido usadas como un método radiorastreador del ion sodio en una celda de electrólisis cloro-álcali. Se evaluó la solución en donde se encuentran las membranas y la influencia de la concentración de la solución en el hueco entre electrodo-membrana, factores que difieren en la fabricación uniforme y reforzada de la superficie del Nafion. Los resultados indican que la celda y los factores relacionados con la membrana son influenciados por la selectividad de la membrana en la celda de operación.

26. PARTIAL OXIDATION OF METHANOL ON A METALLIZED NAFION POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE. (Oxidación parcial del metanol en una membrana polimérica electrolítica metalizada).

Raymond Liu & Peter S. Fedkiw, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3514 (1992).

Se estudiaron los resultados de la electrooxidación del vapor de metanol a través de una membrana polimérica electrolítica (PEM) platinada. Esta PEM fue el Nafion 117, el cual sirve como medio de transporte de protones y para la separación anódica y catódica de los productos. El electrodo indicador fue sumergido en una solución ácida acuosa, en la cual se humedeció una cara de la PEM que estuvo en contacto. Se estudió la preparación de dos electrodos bajo las siguientes condiciones: T (25 a 100°C), presión del metanol (0.5 a 54.7 kPa) y en un electrolito compuesto de 0.5 M H₂SO₄ y H₃PO₄. Basándose en los resultados, la zona de reacción de los electrodos preparados por el método de Impregnación-reducción (I-R) está en la interfase de la membrana y el platino, tal interfase tiene menor contenido de agua que la zona de reacción de los electrodos preparados por el método Takenaka-Torikai (T-T); en consecuencia, la formación de electrodos de oxidación dependen de la cantidad de agua requerida.

27. USE OF NAFION AS A SOLID POLYMER ELECTROLYTE FOR THE ELECTROREDUCTION OF TUNGSTEN (VI) FLUORIDE. (Uso del Nafion como un electrólito sólido polimérico para la electroreducción del fluoruro de tungsteno (WF_6)).
A. Bettelheim, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 132 (1992).

Se describe un nuevo método para electroreducir el WF_6 en una celda de una configuración en estado sólido, donde el Nafion cubre al electrodo y funciona como un electrólito sólido polimérico. La voltametría cíclica indica la similitud entre el tungsteno metálico que se obtiene a condiciones secas (sin humedad) y las especies de tungsteno que se oxidan cuando el vapor de agua no es totalmente expulsado. Por análisis de superficie (espectroscópicos), la reducción de WF_6 en condiciones secas contiene fluoruro libre, este tiene mucho menos O_2 que el electrodeposición obtenido en solución acuosa. Sin embargo, las reacciones de óxido-reducción ocurren antes y durante el proceso de análisis de superficie, por lo que no es posible determinar con exactitud el contenido del metal y las especies oxidadas en tal depósito.

28. ELECTROCHEMISTRY OF HYDROPHOBIC NAFION GELS. PART 3. PRECONCENTRATION AND ELECTROCHEMICAL DETECTION OF CATIONIC AND NEUTRAL ORGANIC COMPOUNDS IN HYDROPHOBIC NAFION GELS MADE FROM VARIOUS n-ALKYLPHOSPHATES. (Electroquímica de los geles hidrofóbicos de Nafion. Parte 3. Preconcentración y detección electroquímica de cationes y compuestos orgánicos neutros en geles hidrofóbicos de Nafion hechos de varios n-alkilfosfatos).

P. Audebert, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 301 (1992).

Los geles hidrofóbicos de Nafion® preparados con trialquil fosfatos pueden ser usados para detectar selectividades, pero no solo catiónicas sino también de componentes orgánicos neutros tales como lawsone y juglone en medios acuosos, debido a la concentración del sustrato en la capa del gel como resultado del carácter organofílico del gel. La adición de polvos de carbón para el incremento del nivel de selectividad del gel proporcionan la señal deseada.

29. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF PANI-NAFION MEMBRANES AND THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITY. (Caracterización electroquímica de las membranas de polianilina (PANI)-Nafion y su actividad electrocatalítica).

M. Fabrizio, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 23 (1991).

Las membranas polianilina (PANI)-Nafion® son preparadas por un método químico en el cual las caras de la membrana comercial Nafion fueron contactadas con dos ácidos en solución con oxidante (Fe^{3+}) y anilina respectivamente. Ellas fueron caracterizadas por una variedad de técnicas electroanalíticas (voltametría cíclica, cronoamperometría, impedancia a-c). Más PANI fue depositada en la vecindad de la cara del Nafion expuesta al oxidante. Cuando esta cara fue contactada con Hg y la otra con la solución electrolítica, se detectó la típica respuesta electroquímica del PANI. La reducción electrocatalítica del O_2 y la oxidación de N_2H_4 fueron logradas en electrodos con PANI-Nafion y se encontró que eran escasos los atrasos para la reacción con respecto a la reducción electrocatalítica de los electrodos ordinarios con películas PANI; la razón por la que los procesos que fueron rápidos presentaron algunas variaciones de reducción del Fe^{3+} se debe a la difusión que se manifiesta a través de la membrana.

30. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR AND CONCENTRATION OF URANYL (VI) AT NAFION-COATED GLASSY CARBON ELECTRODES. (El comportamiento electroquímico y la concentración de uranilo (VI) en electrodos de carbón vítreo cubiertos con Nafion).

Paolo Ugo, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 145 (1992).

Se examinó y comparó el comportamiento electroquímico del UO_2^{2+} (solución) en electrodos de carbón vítreo con y sin Nafion. Los dos procesos de reducción fueron sometidos a $\text{pH} = 2.4$, sin embargo, el mecanismo implicado en el primer proceso es afectado fuertemente por la presencia de la membrana polimérica. En la solución homogénea, mientras el producto de la primera reducción UO_2^+ es totalmente estable y los reactivos únicamente electrogeneran U^{3+} , en la segunda oxidación se presenta una alta concentración local de H^+ en el interior de la membrana, esto se debe a las características de intercambio iónico del Nafion para los diferentes estados de oxidación y a la selectividad del Nafion.

31. APPLICATION OF THE SOLID POLYMER ELECTROLYTE METHOD TO ORGANIC ELECTROCHEMISTRY. XV. INFLUENCE OF THE MULTIPHASE STRUCTURE OF NAFION ON ELECTROREDUCTION OF SUBSTITUTED AROMATIC NITRO COMPOUNDS ON Cu, Pt-NAFION. (Aplicación del método del electrólito sólido polimérico para la electroquímica orgánica. XV. Influencia de la estructura de multifase del Nafion en la electroreducción de compuestos nitro-aromáticos sustituidos en electrodos de cobre-platino y cubiertos con Nafion).

Inaba, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 706 (1993).

Se investigó la influencia de la electroreducción de los compuestos nitro-aromáticos a través de la estructura multifase del Nafion como un electrólito sólido polimérico. Las soluciones de o- y p-nitrotolueno fueron sometidas a la electroreducción en electrodos modificados con Cu, Pt-Nafion. Las selectividades de los reactivos fueron comparadas por sus reducciones en un electrodo convencional de Cu, observándose una mejora en la selectividad con Cu, Pt-Nafion. Para el primer compuesto, la selectividad se explicó en términos de las interacciones hidrofílicas-hidrofóbicas entre los reactivos y Nafion, pues este último tiene estructuras multifase que consisten en grupos de columnas iónicas de politetrafluoretileno que poseen una región interfacial.

32. APPLICATION OF THE SPE METHOD TO ORGANIC ELECTROCHEMISTRY. XIII. OXIDATION OF GERANIOL ON Mn, Pt-NAFION. (Aplicación del método del electrólito sólido polimérico para la electroquímica orgánica. XIII. Oxidación del geraniol en electrodos de manganeso-platino cubiertos con Nafion).

Zempachi Ogumi, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **37**, 7, 1295 (1992).

El geraniol fue electroquímicamente oxidado por el método del electrólito sólido polimérico (SPE) utilizando electrodos modificados Mn, Pt-Nafion. La oxidación fue incrementada significativamente por el uso de MnO_2 como mediador en la reacción. En un medio ácido se descompone rápidamente el geraniol y citral en el Nafion, el citral conduce una corriente muy eficiente como del 35 % a 30-40 °C. Esto propone el tipo de interacciones entre el geraniol y las cadenas de perfluorocarbono del Nafion, y entre el citral y el Nafion, las cuales retardan la descomposición del geraniol y citral en dicha membrana. El Mn no se halló en el producto de mezcla, mostrando que el mediador Mn es encerrado dentro del Pt-Nafion y no contamina los productos.

33. APPLICATION OF THE SPE METHOD TO ORGANIC ELECTROCHEMISTRY. XII. LEAD DIOXIDE AS A MEDIATOR FOR ELECTROOXIDATION OF CINNAMYL ALCOHOL ON Pt-NAFION. (Aplicación del método del electrolito sólido polimérico para la electroquímica orgánica. XII. El dióxido de plomo como un intermediario para la electrooxidación del alcohol cinámico en electrodos de platino cubiertos con Nafion).

Zhen Chen, Zempachi Oyumi and Zen-ichiro Takehara, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64, 1261 (1991).

El bióxido de plomo fue examinado como un intermediario Sans Serif PS del alcohol cinámico en Pt-Nafion y fue comparado con el bióxido de manganeso. El bióxido de plomo fue depositado en Pt-Nafion. La eficiencia de la corriente para la formación de cinamaldehído alcanzó el 65% a temperatura ambiente, ligeramente más baja que en el caso que empleó el bióxido de manganeso. La producción de ácido cinámico fue más marcada en Pt-Nafion con Pb que en Pt-Nafion con Mn, por el mayor potencial de oxidación de formación.

34. EFFECT OF CURING-HUMIDITY ON RECAST-NAFION FILMS. (Efecto del curado húmedo en las películas Nafion fundidas).

K. A. Striebeli, G. G. Scherer and O. Haas, *J. Electroanal. Chem.*, 304, 289 (1991).

Las membranas Nafion se han aplicado en dos categorías: (i) como superficie en donde se concentra el catalizador activo y la actividad de las especies reactivas en la superficie sólida del electrodo por una simple disolución en la membrana o por el intercambio catiónico en los sitios fijos $-\text{SO}_3^-$ del Nafion, y (ii) la exclusión de especies aniónicas o impurezas para la protección de electrodos sólidos por corrosión.

Se ha estudiado que la fuerza de sus propiedades físicas, dependen de la preparación de las películas fundidas así como de las condiciones de fundición.

Dos procedimientos para su preparación han sido discutidos con anterioridad. Pero algo que se observó en uno de los procedimientos, es que la fundición de las películas depende de la humedad a la cual han sido tratadas. Por lo que se estudió el intercambio de equilibrio de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ y las propiedades selectivas con respecto a Cl^- .

35. HUMIDITY DEPENDENCE OF CARBON MONOXIDE OXIDATION RATE IN A NAFION-BASED ELECTROCHEMICAL CELL. (Relación entre la humedad y la rapidez de oxidación del monóxido de carbono en una celda electroquímica basada en el Nafion).

S. B. Lee, *et. al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1, 157 (1995).

Con el objeto de tener un costo de fabricación más bajo y una rentabilidad más efectiva de los sensores de CO, se ha estudiado la relación de la humidificación con la oxidación del CO. Se utilizó una simple celda electroquímica basada en el electrodo de H⁺ con Nafion 117 como electrólito. La oxidación del CO ha sido determinada por la función lineal de la humedad ambiente a temperatura ambiente. Se observó que la corriente de oxidación (respuesta del sensor) incrementa linealmente con el aumento de humedad. Además, se encontró que la respuesta del sensor al CO incrementaba linealmente con el aumento de concentración del CO en no más de 200 ppm.

36. UTILIZATION OF A NAFION®-MODIFIED ELECTRODE IN A COMPETITIVE HOMOGENEOUS ELECTROCHEMICAL IMMUNOASSAY INVOLVING A REDOX CATIONIC LABELLED HAPTEN-PHENYTOIN. (El uso de un electrodo modificado con Nafion® en un inmuno-análisis electroquímico homogéneo competitivo involucrando un antígeno marcado-catiónico-redox).

Annie Le Gal La Salle, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 329 (1993).

El Nafion se usa en electrodos modificados, y por su selectividad se ha utilizado para cationes hidrofóbicos tales como Ru(NH₃)₆³⁺ en un electrodo cubierto con una membrana Nafion para ser detectadas en los límites de concentración de 10⁻⁹ M.

Esta propiedad del Nafion, sugiere una nueva técnica inmuno analítica, en la que el electrodo con una película Nafion puede funcionar como un sensor de preconcentración para un antígeno marcado-catiónico-redox, en el más simple formato del inmuno análisis homogéneo competitivo.

37. pH-DEPENDENT PROCESSES AT NAFION®-COATED CARBON-FIBER MICROELECTRODES. (Procesos dependientes del pH en microelectrodos de fibra de carbón cubiertos con Nafion®).

Kik T. Kawagoe, Paul A. Garris and R. Mark Wightman. *J. Electroanal. Chem.*, **359**, 193 (1993).

La voltametría cíclica ha sido usada para examinar procesos dependientes del pH en soluciones acuosas a través de electrodos de fibra de carbón con una razón de escaneo alrededor de 100 V s⁻¹. Específicamente se estudió la reducción de p-benzoquinona y la

oxidación de dopamina. Se determinaron los valores de E^0 por medio de los picos potenciales de la voltametría para diferentes componentes mediante el uso de electrodos de fibra de carbón, observándose que los picos potenciales de los voltamogramas cíclicos dependen del pH. Cuando los electrodos tienen películas Nafion[®], la variación voltamétrica depende del pH. La variación en la superficie del Nafion fue encontrada por la desviación lineal del pH, esto puede utilizarse para diagnosticar alteraciones del pH de la solución.

38. THE PLATINUM MICROELECTRODE/NAFION INTERFACE: AN ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF OXYGEN REDUCTION KINETICS AND NAFION CHARACTERISTICS. (La interfase microelectrodo de platino-Nafion: Un análisis espectroscópico de la impedancia electroquímica de la cinética de reducción del oxígeno y las características del Nafion).

Arvind Parthasarathy, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1634 (1992).

La cinética de la reducción del O_2 en la interfase de una membrana de intercambio protónico-Pt es muy importante en el desarrollo de las celdas de combustible y de los electrolitos sólidos poliméricos. Se estudió previamente un microelectrodo de Pt/Nafion para definir los parámetros cinéticos de la reacción. El objeto de este estudio es usar la espectroscopía de la impedancia electroquímica (EIS) para investigar las reacciones de óxido-reducción bajo condiciones de baja humidificación. Esta técnica, permite describir la cinética del electrodo en la reducción del O_2 , el transporte de masa de O_2 en la membrana y las características eléctricas de la membrana. Este análisis de EIS a altas frecuencias permite conocer el campo eléctrico producido en la membrana y las características interfaciales como la conductividad iónica de la membrana, su capacitancia y resistencia.

39. EFFECT OF SPUTTERED FILM OF PLATINUM ON LOW PLATINUM LOADING ELECTRODES ON ELECTRODE KINETICS OF OXYGEN REDUCTION IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL. (El efecto del platino depositado en películas de electrodos de baja carga de platino en las cinéticas electrónicas de la reducción de oxígeno en una celda de combustible con una membrana de intercambio protónico).

Sanjeev Mukerjee, Supramaniam Spinivasan and A. John Appleby, *Electrochim. Acta*, **38**, 12, 1661 (1993).

La transformación del Pt depositado por electrocatálisis en una película fina (500 amstrongs) sobre la superficie de un electrodo en una celda de combustible aún no se

conoce con profundidad, en comparación con la que no tiene película. Se estudiaron los parámetros cinéticos para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) a diferentes T y P en electrodos de celdas combustibles cubiertos de membranas de intercambio protónico, encontrándose un menor contenido de Pt depositado en el electrodo (0.4 mgcm^{-2}). Se efectuaron los mismos pasos para la ORR en un microelectrodo de interfase Pt/Nafion, obteniendo similares resultados.

40. *IN SITU* SPECTROCYCLIC VOLTAMMETRY INVESTIGATIONS OF THE FORMATION OF A WATER OXIDATION CATALYST. $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ AT A NAFION®-COATED ELECTRODE. (Investigaciones de voltametría espectrocíclica *in situ* para la formación de un catalizador $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ para la oxidación de agua en un electrodo cubierto de Nafion®). R. Ramaraj, A. Kira and N. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 376 (1993).

El monómero del complejo de rutenio $\text{cis}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ fue adsorbido por una película Nafion en un electrodo de óxido de indio-estaño (ITO). Por investigaciones de voltametría espectrocíclica *in situ* bajo diferentes condiciones de pH, se mostró que el monómero del complejo en la película Nafion dimeriza después de la oxidación con obvios cambios espectrales, produciendo el correspondiente complejo oxopente $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$, lo cual representa una oxidación catalítica. La formación reversible del dímero y el monómero durante la oxidación y reducción de los correspondientes complejos a potenciales apropiados fueron establecidos por voltametría espectrocíclica *in situ* para un electrodo con una película Nafion-capa de ITO.

41. *IN SITU* ELECTRODE FORMATION ON A NAFION MEMBRANE BY CHEMICAL PLATINIZATION. (Formación *in situ* de un electrodo con una membrana Nafion por platinización química).

Raymond Liu, Wei-Hwa Her and Peter S. Fed Kiv, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 15 (1992).

Se utilizaron tres técnicas químicas para platar la superficie de la membrana polimérica electrolítica (PEM) Nafion con el fin de formar un electrodo de Pt/PEM. Los resultados fueron visualizados por la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por la microscopía electrónica de barrido (SEM); y electroquímicamente por (i) la determinación de la adsorción de hidrógeno en el área de la superficie y (ii) la polarización característica por la oxidación del hidrógeno. El método de Takenaka-Torikai (T-T) fue usado para la preparación del electrodo, en donde la membrana está en

contacto con ácido platínico, reduciéndolo al mismo tiempo, esto provoca la formación de una sal catiónica que se impregna en el Nafion y en consecuencia la membrana expulsa al reductor. El método se modificó dos veces, observando la distribución del metal en los electrodos y en el área superficial, así como el equilibrio de la impregnación.

42. POLARIZATION PHENOMENA AT IONIC MEMBRANE/ELECTROLYTE INTERFACES. A NAFION MEMBRANE BETWEEN TWO ELECTROLYTE SOLUTIONS. (El fenómeno de polarización en la interfase de la membrana iónica y el electrolito. Una membrana Nafion entre dos soluciones electrolíticas).

Zdenek Samec, Antonín Trojánek and Petr Vanýsek, *J. Electroanal. Chem.*, **332**, 349 (1992).

La concentración y movilidad de las cargas transportadas dentro de la membrana son suficientemente altas y el comportamiento del sistema puede ser controlado por procesos en los que el Nafion está en contacto con soluciones electrolíticas. Es por eso, que se estudió un sistema de este tipo, en el que se midió la corriente de iones y se entendió en términos de difusión y migración iónica, la doble capa eléctrica y la resistencia del transporte iónico en la interfase de las dos soluciones electrolíticas o en el volumen de la membrana.

43. NAFION MEMBRANE POTENCIAL IN NON-ISOTHERMAL SYSTEMS. (El potencial de la membrana Nafion en sistemas no isotérmicos).

Giancarlo Scibona, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **36**, 1, 135 (1991).

La diferencia de potencial eléctrico de las celdas no isotérmicas con membranas Nafion, ha sido estudiada en presencia de CsCl, KCl, LiCl y NaCl como electrolitos. El potencial eléctrico térmico puede ser descrito por ecuaciones basadas en teorías termodinámicas de no equilibrio.

44. PRECIPITATION OF METALLIC PLATINUM INTO NAFION IONOMER MEMBRANES. I. EXPERIMENTAL RESULTS. (Precipitación del platino metálico en membranas ionoméricas Nafion. I. Resultados experimentales).

P. Millet, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1373 (1993).

La espectroscopia de estructura fina por absorción ampliada de rayos X (EXAFS) fue usada para investigar la precipitación del platino metálico a través de membranas del ionómero Nafion. Primero, el espectro de absorción de rayos X sobre el Pt^{3+} se obtuvo de (i) una estructura de tetramina de platino sólido, (ii) que se disuelve en agua, y (iii) se incorpora a las extensiones del Nafion. Los cuatro grupos amino son encadenados a los

átomos de platino, y después de la disolución son incorporados a la membrana. La EXAFS está en conjunción con la dispersión óptica, para ser seguida por la incorporación y precipitación de la sal. El tiempo que se lleva el procedimiento depende de la concentración de la sal de platino en la membrana.

45. PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER REACTIONS OF $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ADSORBED ONTO NAFION® AND CLAY COATED ELECTRODES IN THE PRESENCE OF Fe^{3+} IONS. (Reacciones fotoinducidas de transferencia de carga del $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ adsorbido en Nafion® y electrodos cubiertos con arcilla en presencia de iones Fe^{3+}).

K. Vengatajalabathy Gobi & Ramasamy Ramaraj, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 77 (1994).

Una celda fotogalvánica fue construida usando Nafion® y arcilla de montmorillonite (MM), los electrodos cubiertos de Nafion adsorben $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en presencia de iones Fe^{3+} . El Nafion® y la arcilla (MM) que adsorben, exhiben diferencias en el comportamiento fotoelectroquímico dependiendo del material de las capas. Mientras el comportamiento anódico fue observado en un electrodo de Nafion®- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ con un electrodo de referencia inerte en una celda fotogalvánica, el electrodo con arcilla de MM mostró una polaridad catiónica. Una nueva celda fotogalvánica fue construida por un electrodo con películas Nafion®- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ y otro electrodo con arcilla MM- $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Esta nueva celda mostró una respuesta fotogalvánica aditiva en una radiación de luz visible.

46. AN INTRAMOLECULAR PROBE OF REACTIVITY IN NAFION. (Una prueba intramolecular de la reactividad en Nafion).

L. L. Ferry, *Electrochim. Acta*, **35**, 419 (1990).

Una cadena del isómero pentamina(dimetil sulfoxida) tetrafluoroborato de rutenio (II), ha sido usada para aclarar el papel que juega el polímero Nafion en los electrodos ante el incremento de la reacción de sustitución bimolecular del rutenio. Los parámetros de activación de la cadena de isomerización se encontraron relativamente cambiados por la incorporación del polímero Nafion. El pequeño incremento en la reacción con Nafion, es atribuida a la gran organización de la estructura molecular del solvente que rodea al ion rutenio en estado de transición.

47. MICRO-RHEOLOGY CHANGES OF NAFION® FILMS WITH ELECTROCHEMICAL MASS-TRANSPORT IN HYDROQUINON SOLUTIONS AND *IN SITU* MEASUREMENT USING A QUARTZ CRYSTAL ANALYZER. (Cambios micro-reológicos en las películas Nafion® con el transporte de masa electroquímico en soluciones de hidroquinona y la medición *in situ* utilizando un analizador de cristal de cuarzo).

Hiroshi Muramatsu, Xuanjing Ye and Tatsuaki Ataka, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 247 (1993).

Se muestra el transporte electroquímico de masa en electrodos cubiertos con películas, el cambio reológico de las películas y aquellos cambios que pueden ser detectados por medición de la frecuencia resonante y la resistencia resonante de un cristal de cuarzo cubierto. Se utilizó un cristal de cuarzo cubierto de Nafion® en una solución de hidroquinona para obtener un voltamograma cíclico. Los cambios de la frecuencia y resistencia resonante muestran el transporte de masa y el cambio visco-elástico que ocurre en las películas Nafion.

48. EFFECTS OF SURFACES ROUGHENING OF NAFION® ON ELECTRODE PLATING, MECHANICAL STRENGTH, AND CELL PERFORMANCE FOR SPE WATER ELECTROLYSIS. (Efectos de la rugosidad de la superficie del Nafion® en electrodepósitos, fuerza mecánica y el funcionamiento de la celda para la electrólisis del agua empleando la membrana como electrólito sólido polimérico).

T. Sakai, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3777 (1990).

Se estudiaron las condiciones de la rugosidad presente en la superficie de las membranas Nafion usadas como electrólitos sólido poliméricos (SPE) para conocer los efectos en el electrodo platinado, tales como la fuerza mecánica y las transformaciones de la celda en la electrólisis del agua. La rugosidad de la superficie provocada por arena, causó una considerable baja de la fuerza mecánica así como su influencia en el factor de rugosidad de la superficie de la membrana del electrodo, y con el SPE se formaron poros en la estructura del electrodo, lo cual facilitó el envío de la descarga para los electrodos de gases.

49. A NEW GLUCOSE SENSOR MADE OF A NAFION-GEL-LAYER COVERED CARBON PASTE. (Un nuevo sensor de glucosa hecho de una capa de gel Nafion cubierta con una pasta de carbón).

C. P. Andrieux, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **353**, 289 (1993).

En años recientes, se ha tratado de incrementar la eficiencia de los sensores para monitorear sustancias biológicas como la glucosa en agua o en sangre. En el campo de los sensores electroquímicos, el problema general es la inmovilización de las enzimas en un electrodo, lo que es una condición importante para obtener la eficiencia del sensor, pues esto proporciona una respuesta lineal en el posible intervalo de concentración de la sustancia que va a ser analizada.

Para tal efecto, se ha modificado el electrodo con una pasta acuosa de carbón, la cual contiene la enzima y el mediador, pero dicho electrodo está protegido por una película hidrofóbica de gel Nafion, la cual actúa como una membrana que regulariza el acceso de la sustancia a la pasta (y también limita la pasta, para que esta no sea dispersada).

50. OPTICAL FIBER HUMIDITY SENSOR USING NAFION®-TRIPHENYLCARBINOL COMPOSITE. (Sensor de humedad con fibra óptica utilizando un "composite" Nafion®-tri-fenilcarbinol).

Yoshihiko Sadaoka, Masanobu Matsuguchi and Yoshiro Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 614 (1991).

Se fabricó un sensor de humedad con fibra óptica usando una película de Nafion en tri-fenilcarbinol. La intensidad óptica está alrededor de 450 nm en el modo de reflexión, incrementándose con el aumento de la humedad relativa. Por ejemplo, la resolución de la sensibilidad de la humedad relativa decrece en un intervalo aproximado del 30 % de humedad relativa. En una atmósfera seca, la coloración existente del ion tri-fenilcarbonilo con un incremento de la humedad relativa cambia en la estructura al pasar el ion carbonilo a carbinol.

51. IMPROVEMENT IN DURABILITY OF THE PLANAR CO SENSOR WITH A NAFION® LAMINATE. (Mejoramiento en la durabilidad del sensor planar de monóxido de carbono con una película Nafion®).

Ayumu Yasuda, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **354**, 39 (1993).

Un sensor electroquímico planar de CO fue construido usando Nafion® como conductor de H⁺. El sensor se probó a largos periodos de tiempo a 20°C y 60 % de humedad relativa, mostrando un tiempo de vida menor a un mes. El deterioro del sensor

sin Nafion se atribuye al decrecimiento constante de la reacción de oxidación del CO. Sin embargo, mediante el uso del sensor con Nafion cubierto con una película del polímero perfluorocicloéter, muestra una sensibilidad estable al CO durante 3 meses. Con esto, el tiempo de vida promedio del sensor puede ser mayor a 2 años.

52. AN IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDY OF CHARGE PROPAGATION IN NAFION® FILMS CONTAINING DISCRETE REDOX SITES. (Un estudio de impedancia espectroscópica de la propagación de carga en las películas Nafion® que contienen sitios redox).

Michael Sharp, Britta Lindholm-Sethson and Eva-Lotta Lind, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 223 (1993).

Se emplearon técnicas de impedancia para medir las razones de carga-propagación en películas Nafion/Os(bpy)₃^{3+/2+} y Nafion/C₅H₅FeC₅H₄CH₂N(CH₃)₃^{2+/+} en las superficies de los electrodos de carbón vítreo. Se midieron las conductividades redox y los coeficientes de difusión aparentes de transporte de carga como una función de la concentración de los sitios redox y de los radios de los sitios redox. Las dependencias observadas fueron comparadas con las predicciones de recientes modelos que toman en cuenta los efectos de interacciones-intersitios, la variación en la actividad tanto del ion no-redox como la del par iónico formado.

53. MODIFICATION OF ION EXCHANGE MEMBRANE SURFACE BY PLASMA PROCESS. (Modificación de la superficie de una membrana de intercambio iónico por procesos de plasma).

Z. Ogumi, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1430 (1990).

La selectividad protónica de las membranas de intercambio catiónico de perfluorosulfonato (Nafion 117), fue mejorada al depositarse sobre su superficie una capa ultra-delgada de intercambio aniónico que contiene sitios fijos de piridina. Utilizando una técnica de polimerización de plasma, la capa delgada se depositó a partir de un vapor de monómero de 4-vinil-piridina. La investigación estuvo apoyada en los diferentes parámetros que influyen en el plasma. La selectividad protónica de la membrana de plasma Nafion modificada fue determinada usando como separador una típica celda FeCl₂-HCl/membrana/HCl y se midió el número de transferencia del ion Fe²⁺ a través de la membrana. El pretratamiento de la membrana Nafion con O₂ incrementa la selectividad protónica y mejora la adhesión del plasma a la superficie del polímero.

54. ELECTRODES MODIFIED BY PERFLUORO ION EXCHANGE POLYMERIC FILMS PREPARED FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF NAFION AND TOSFLEX. (Electrodos modificados por películas de intercambio iónico poliméricas de perfluoro a partir de soluciones acuosas del Nafion y Tosflex).

Jan Weber, Ladislav Kavan and Martin Sticha, *J. Electroanal. Chem.*, **303**, 237 (1991).

Se describe la preparación de soluciones acuosas de los ionómeros perfluorados Nafion® y Tosflex®. Esta técnica muestra que las películas Nafion y Tosflex para electrodos son preparadas por evaporación de sus soluciones acuosas, desplegando propiedades muy similares a aquellas preparadas con solventes no acuosos. Se propone un procedimiento simple para la preparación de películas Nafion modificadas con enzimas.

55. WATER UPTAKE BY AND TRANSPORT THROUGH NAFION 117 MEMBRANES. (Captación de agua y su transporte a través de membranas Nafion 117).

Thomas A. Zawodzinski, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1041 (1993).

Se investigaron propiedades de transporte de agua en Nafion 117 a 30°C. Específicamente, se determinó la cantidad de agua en estado líquido y vapor tomada por la membrana. Los parámetros de transporte, el coeficiente de difusividad, la relación del tiempo de retención de agua en la membrana y la conductividad protónica están determinados en función de la cantidad de agua que contiene la membrana. Y además se determinaron otros parámetros como el radio de las moléculas de agua que son acarreadas a través de la membrana por protón transportado y el coeficiente de carga electroosmótico de membranas que contienen agua. El valor del coeficiente de carga de la literatura está en contraste con el determinado experimentalmente operando en una celda de combustible.

56. TRANSPORT PHENOMENA IN PERFLUOROSULFONIC ACID MEMBRANES DURING THE PASSAGE OF CURRENT. (El fenómeno de transporte en membranas de ácido perfluorosulfónico durante el paso de corriente eléctrica).

Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1131 (1990).

Se estudió el paso de la corriente a través de una membrana de transporte, en un proceso de promoción del protón y transporte del agua en una membrana de ácido perfluorosulfónica (1.0 M), Nafion 117. Se describió el número de moléculas asociadas con tal protón transportado a través de la membrana empleado un sistema de celdas de combustible. Se obtuvieron los coeficientes de difusión de todos los iones móviles

presentes en las soluciones, y se predijo la permeabilidad de la membrana por medio de teorías de la estructura y por rayos X.

57. INVESTIGATION OF H₂ GAS TRANSPORT IN RECAST NAFION FILMS COATED ON PLATINUM IN HYDROGEN SATURED 85% PHOSPHORIC ACID. (Investigación del transporte del hidrógeno gaseoso en electrodos de platino cubiertos con películas Nafion utilizando ácido fosfórico al 85% saturado de hidrógeno).

S. D. Fritts, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3345 (1991).

La espectroscopía de la impedancia electroquímica fue utilizada para determinar los efectos en las propiedades de transporte del hidrógeno en las películas Nafion que cubren los electrodos de Pt empleándose ácido fosfórico al 85% saturado de hidrógeno. Paralelamente se pueden inferir los datos de la trayectoria de difusión de dos gases en las películas Nafion por técnicas de regresión y se puede estimar el coeficiente de difusión de tales trayectorias de difusión en la película. Posteriormente se encontró que la concentración del hidrógeno en la reconstrucción de la película Nafion era 15 veces mayor que la de la solución circundante.

58. ION TRANSPORTING COMPOSITE MEMBRANES. II. ION TRANSPORT MECHANISM IN NAFION-IMPREGNATED GORE-TEX MEMBRANES. (Membranas "composite" para transporte iónico. II. Mecanismo del transporte del ion en membranas Nafion impregnadas de Gore-Tex).

Chao Liu & Charles R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 510, (1990).

Se hizo un estudio del coeficiente de difusión del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ con membranas Nafion impregnadas de Gore-Tex(NIGT). El mecanismo de transporte del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en (NIGT) ha dependido del estudio del coeficiente de difusión de la concentración de las especies electroactivas y de la fracción en peso de la membrana Nafion en NIGT. Aparentemente el coeficiente de difusión del $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ y $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ son directamente proporcionales. al inverso de la fracción en peso de la membrana Nafion en NIGT. Se propuso que la difusión de los iones está basada en los iones residentes en la solución y la electrostática de los iones SO_3^- situados en la fase Nafion.

59. ION-TRANSPORTING COMPOSITE MEMBRANES. III. SELECTIVITY AND RATE OF ION TRANSPORT IN NAFION-IMPREGNATED GORE-TEX MEMBRANES PREPARED BY A HIGH-TEMPERATURE SOLUTION CASTING METHOD. (Membranas "composite" para transporte iónico. III. Selectividad y relación de transporte en las membranas Nafion impregnadas de politetrafluoretileno (Gore-Tex) preparadas por un método de fusión con una solución a altas temperaturas).

Chao Liu & Charles R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3114 (1990).

Se ha preparado y estudiado el transporte de iones en la membrana Nafion impregnada de Gore-Tex, donde el solvente es evaporado a temperatura ambiente. Las películas Nafion a esta temperatura muestran una pobre capacidad de transporte. Posteriormente se describen las propiedades de transporte de la membrana preparada con NIGT por medio de una vía que emplea altas temperaturas, encontrando dichas propiedades a bajas y altas temperaturas de operación. El Nafion presenta un nivel de descarga, tanto a altas como a bajas temperaturas y la membrana muestra una excelente selectividad catiónica. En el futuro las membranas mostrarán una relación de transporte catiónico para $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ de mayor orden de magnitud que las relaciones de transporte en Nafion homogéneo.

60. TRANSPORT OF $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ IONS ACROSS A POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE. (El transporte de iones de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a través de una membrana de microporo de poliolefina).

Iván Krejčí, Petr Vanýsek and Antonín Trojánek, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2279 (1993).

El transporte de iones de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a través de membranas de microporo de polipropileno, se ha modificado mediante el uso de polarografía y conductimetría. En esta técnica se utilizó la solubilidad del Nafion para modificar el intercambio iónico, pues este y un surfactante son los medios de transporte de los iones de zinc, ya que hay una relación entre la impedancia de la membrana y el tipo de iones de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Se encontró una correlación entre conductividad, permeabilidad del ion y la protección del Nafion en la técnica de preparación de la membrana.

61. ION AND SOLVENT TRANSPORT IN ION-EXCHANGE MEMBRANES.
II. A RADIOTRACER STUDY OF THE SULFURIC-ACID, NAFION 117 SYSTEM.
(Transporte de iones y solventes en membranas de intercambio iónico. II. Un estudio de radiorastreo del sistema Nafion 117-ácido sulfúrico).

Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 893 (1990).

Las técnicas de radiorastreo han sido desarrolladas para medir el transporte del protón y el coeficiente de difusión en membranas Nafion 117 contenidas en ácido sulfúrico acuoso. Se usa con mayor frecuencia el sulfuro-35, como se hizo en el experimento I para el transporte de iones a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. En la actualidad se evalúa el coeficiente de difusión por medio del tamaño del poro de la membrana. Los resultados indican que los poros de la membrana son aproximadamente uniformes a lo largo del área transversal.

62. ELECTRICAL TRANSPORT OF SULPHURIC ACID IN NAFION PERFLUOROSULPHONIC MEMBRANES. (Membranas perfluorosulfónicas Nafion en el transporte eléctrico del ácido sulfúrico).

Gerald Pourdely, Arlette Lindheimer and Claude Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 97 (1991).

Se estudiaron las propiedades de transporte eléctrico del ácido sulfúrico en una membrana Nafion 117. Usando una celda de Hg, la conductividad de la membrana fue determinada por impedancia a-c como una función de la cantidad de especies adsorbidas. Se confirmó la excelente selectividad de la membrana protonica Nafion 117. El flux electroosmótico del agua fue medido por un dispositivo de electrodiálisis. El coeficiente de disociación del ácido sulfúrico molecular a HSO_4^- en la membrana fue calculado como una función de la cantidad de especies adsorbidas del ácido, encontrando que era menor que el que se observó para ácidos hidrohálógenos.

61. ION AND SOLVENT TRANSPORT IN ION-EXCHANGE MEMBRANES.
II. A RADIOTRACER STUDY OF THE SULFURIC-ACID, NAFION 117 SYSTEM.
(Transporte de iones y solventes en membranas de intercambio iónico. II. Un estudio de radiorastreo del sistema Nafion 117-ácido sulfúrico).

Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 893 (1990).

Las técnicas de radiorastreo han sido desarrolladas para medir el transporte del protón y el coeficiente de difusión en membranas Nafion 117 contenidas en ácido sulfúrico acuoso. Se usa con mayor frecuencia el sulfuro-35, como se hizo en el experimento I para el transporte de iones a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. En la actualidad se evalúa el coeficiente de difusión por medio del tamaño del poro de la membrana. Los resultados indican que los poros de la membrana son aproximadamente uniformes a lo largo del área transversal.

62. ELECTRICAL TRANSPORT OF SULPHURIC ACID IN NAFION PERFLUOROSULPHONIC MEMBRANES. (Membranas perfluorosulfónicas Nafion en el transporte eléctrico del ácido sulfúrico).

Gerald Pourdely, Arlette LindHeimer and Claude Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 97 (1991).

Se estudiaron las propiedades de transporte eléctrico del ácido sulfúrico en una membrana Nafion 117. Usando una celda de Hg, la conductividad de la membrana fue determinada por impedancia a-c como una función de la cantidad de especies adsorbidas. Se confirmó la excelente selectividad de la membrana protónica Nafion 117. El flux electroosmótico del agua fue medido por un dispositivo de electrodiálisis. El coeficiente de disociación del ácido sulfúrico molecular a HSO_4^- en la membrana fue calculado como una función de la cantidad de especies adsorbidas del ácido, encontrando que era menor que el que se observó para ácidos hidrohálógenos.

IV. 3 SECCIÓN III. MEMBRANAS EN OTROS SISTEMAS.

Como se mencionó al principio de este capítulo, esta sección aborda una recopilación de diversos tipos de membranas en sistemas no electroquímicos. Para facilidad de consulta están ordenadas alfabéticamente en el índice de este trabajo de acuerdo a su uso o aplicación.

En función del tipo de fases que están en contacto con las membranas, podemos establecer cinco grupos:

Gas	Líquido	Gas-líquido
	Líquido-sólido	Gas-líquido-sólido

1) GAS

1. SELECTIVE SORPTION AND FACILITATED TRANSPORT OF OXYGEN IN PORPHINACOBALT-COORDINATED POLYMER MEMBRANES. (La sorción selectiva y la facilidad de transporte del oxígeno en membranas poliméricas coordinadas con porfinacobalto).

H. Nishide, *et al.*, *Macromolecules*, **24**, 5851 (1991).

2. MASS TRANSPORT PHENOMENA IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL USING O₂/He, O₂/Ar AND O₂/N₂ MIXTURES. (Fenómenos de transporte de masa en una membrana de intercambio protónico en celdas de combustible utilizando mezclas de O₂/He, O₂/Ar y O₂/N₂).

I. EXPERIMENTAL ANALYSIS (Análisis experimental), Yong Woo Rho, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 8, 2084 (1994).

II. THEORETICAL ANALYSIS (Análisis teórico), Yong Woo Rho, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 8, 2089 (1994).

3. COMPOSITION AND TEMPERATURE EFFECTS ON AIR SEPARATION THROUGH LIQUID CRYSTALLINE ALKYL CELLULOSE MEMBRANES. (Los efectos de la composición y la temperatura en la separación de aire a través de membranas de alquil de celulosa cristalina en estado líquido).

Xin-Gui Li, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 743 (1994).

4. ESTIMATION OF FREE VOLUME FOR GASEOUS PENETRANTS IN ELASTOMERIC MEMBRANES BY MONTE CARLO SIMULATIONS. (Estimación del volumen libre para gases penetrantes en membranas elastoméricas por simulaciones Monte Carlo).

S. Trohalaki, *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 813 (1990).

5. CHEMICAL GRAFTED 4-VINYLPYRIDINE ONTO POLYCARBONATE MEMBRANES FOR PERVAPORATION. (Química del 4-vinilpiridina en membranas de policarbonato para pervaporación).

S. H. Chen & J. Y. Lai, *J. of Applied Polymer Science*, **55**, 1353 (1995).

6. GAS PERMEATION AND SELECTIVITY OF POLY(ORGANOPHOSPHAZENE) MEMBRANES. (Permeabilidad y selectividad de membranas de poliorganofosfaceno para gases).

Harry R. Allcock, *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 1493 (1993).

7. GAS TRANSPORT PROPERTIES OF BIPHENOL POLYSULPHONES. (Propiedades de transporte de gases en membranas de polisulfones-bifenol).

C. L. Aitken, W. J. Koros and D. R. Paul, *Macromolecules*, **25**, 3651 (1992).

8. GAS TRANSPORT PROPERTIES OF POLYCARBONATE-POLYURETHANE MEMBRANES. (Propiedades de transporte de gases en membranas de policarbonato-poliuretano).

N. Cao, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1831 (1993).

9. TRANSPORT OF GASES THROUGH POLYMERIC MEMBRANES. (El transporte de gases a través de membranas poliméricas).

PART I (Parte I). Wessling M., *et al.*, *Macromol. Symp.*, 379 (1992).

PART II (Parte II). Wessling M., *et al.*, *Macromol. Symp.*, 70 (1993).

10. GAS TRANSPORT PROPERTIES OF POLYSULPHONES: 1. ROLE OF SYMMETRY OF METHYL GROUP PLACEMENT ON BISPHENOL RING. (Las propiedades de transporte de gases en membranas de polisulfones: 1. El papel que juega la simetría de los grupos metil colocados en el bisfenol).

J. S. Mc Hattie, W. J. Koros and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 840 (1991).

11. GAS TRANSPORT IN POLYMER MEMBRANE AT TEMPERATURES ABOVE AND BELOW GLASS TRANSITION POINT. (El transporte de gases en membranas poliméricas a temperaturas mayores y menores del punto de transición vítrea).

H. Kumazawa, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1015 (1994).

12. PROTON- EXCHANGE MEMBRANES BY RADIATION GRAFTING OF STYRENE ONTO FEP FILMS. II. MECHANISM OF THERMAL DEGRADATION IN COPOLYMER MEMBRANES. (Membrana de intercambio protónico hechas por incorporación por radiación de estireno en películas FEP. II. Mecanismo de la degradación térmica en las membranas de copolímeros).

B Gupta, J. G. Highfield and G. G. Scherer, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1659 (1994).

13. FLUCTUATIONS OF PERMEATION RATE THROUGH AN IRON MEMBRANE INDUCED BY HYDROGEN BUBBLES. (Fluctuaciones en la permeabilidad de una membrana de Fe inducidas por las burbujas de hidrógeno).

Z. Amrani, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 8, 2059 (1994).

14. EFFECT OF ALKYL PHTHALATE PLASTICIZERS ON PERMEATION OF WATER VAPOUR THROUGH PVC MEMBRANES. (El efecto de los plasticidas alquil-ftalato en la penetración del vapor de agua a través de membranas de policloruro de vinilo (PVC)).

D. Shailaja & M. Yassen, *Polymer International*, **32**, 247 (1993).

15. ELECTROCHEMICAL HYDROGEN PERMEATION IN A PROTON-HOLE MIXED CONDUCTOR AND ITS APPLICATION TO A MEMBRANE REACTOR. (Penetración electroquímica del hidrógeno en un conductor mixto de huecos y protones y su aplicación en un reactor de membrana).

S. Hamakawa, T. Hibino and H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 7, 1720 (1994).

16. ON THE MECHANISM OF GAS TRANSPORT IN RIGID POLYMER MEMBRANE. (El mecanismo de transporte de gases en una membrana polimérica rígida).

E. R. Hensema, M. H. V. Mulden and C. A. Smolders, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 2081 (1993).

17. MODIFICATION OF AN ION-EXCHANGE MEMBRANE SURFACE BY PLASMA PROCESS. PART 3. INTERFACIAL RESISTANCE OF MONOVALENT CATION PERM-SELECTIVE MEMBRANE FROM NAFION®. (Modificación de la superficie de una membrana de intercambio iónico por el proceso de plasma. Parte 3. Resistencia interfacial de cationes monovalentes en membranas selectivas Nafion). Zempachi Ogumi, *et al.*, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **63**, 2150 (1990).

18. SEPARABILITY OF SO₂ FROM SO₂/N₂ MIXTURE THROUGH SULFOXIDE-MODIFIED POLY(VINYL ALCOHOL) AND CELLULOSE MEMBRANES. (Separación de dióxido de azufre de una mezcla de SO₂/N₂ a través de membranas sulfóxido- modificadas con alcohol polivinílico y membranas de celulosa). Kiyokazu Imai, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1525 (1993).

19. ION SENSOR PHOTOCURABLE POLYURETHANE POLYMER MEMBRANE. (Membrana polimérica de poliuretano sensora de iones y fotocurable). Andrey Bratov, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 9, L111 (1994).

2) LÍQUIDO

20. NEW POLYMER SYNTHESIS. 58. ALKYLATION OF AROMATIC POLY(PYRIDINE ETHER)S AND THEIR APPLICATION AS MEMBRANES. (Nueva síntesis de polímeros. 58. Alquilación de aromáticos de éteres de polipiridina y su aplicación como membranas). Hans R. Kricheldorf, Petra Jahnke and Nico Shargagl, *Macromolecules*, **25**, 1382 (1992).

21. PREPARATION AND STRUCTURE OF CROSS-LINKED ASYMMETRIC MEMBRANES BASED ON POLYSTYRENE AND DIVINYLBENZENE. (Preparación y estructura de membranas asimétricas entrecruzadas con base en poliestireno y divinilbenceno). H. S. Byun & R. P. Burford, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 813 (1994).

22. SULFONATION OF CROSS-LINKED ASYMMETRIC MEMBRANES BASED ON POLYSTYRENE AND DIVINYLBENZENE. (Sulfonación de membranas asimétricas entrecruzadas basadas en poliestireno y divinilbenceno).

H. S. Byun, R. P. Burford and A. G. Fane, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 825 (1994).

23. A CALORIMETRIC STUDY OF VARIOUS ALCOHOLS IN A POLY(DIMETHYLSILOXANE) MEMBRANE. (Un estudio calorimétrico de varios alcoholes en una membrana de polidimetilsiloxano).

Masakazu Yoshikawa & Takeshi Matsuura, *Polymer*, **33**, 4656 (1992).

24. PERMEABILITY CONTROL OF POLY(METHACRYLIC ACID)-POLY(ETHYLENIMINE) COMPLEX CAPSULE MEMBRANE RESPONDING TO EXTERNAL pH. (Control de la permeabilidad del complejo de ácido de polimetacrilato-polietilaminina en una membrana tipo cápsula con respuesta al pH externo).

N. S. Yoon, K. Kono and T. Takagishi, *J. of Applied Polymer Science*, **55**, 351 (1995).

25. STATES OF WATER IN CATIONICALLY CHARGED POLY(VINYL ALCOHOL) MEMBRANES. (Los estados de agregación del agua en membranas de alcohol polivinílico cargadas catiónicamente).

Hiroyuki Fushimi, Isao Ando and Toshiro Iijima, *Polymer*, **32**, 241 (1991).

26. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANES WITH POSITIVELY CHARGED MAIN CHAIN FROM POLYETHYLENIMINE. (Preparación y caracterización de membranas de polietilaminina con cadenas principales cargadas positivamente).

Jiro Nagaya, Akihiro Tanioka and Keizo Miyasaka, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1441 (1993).

27. DIELECTRIC RELAXATION STUDIES OF ACID-CONTAINING SHORT-SIDE-CHAIN PERFLUOROSULFONATE IONOMER MEMBRANES. (Estudios de relajación dieléctrica de las membranas del ionómero del ácido perfluorosulfonato de cadena corta).

Z. D. Deng & K. A. Mauritz, *Macromolecules*, **25**, 2369 (1992).

28. DIFFUSION AND SORPTION OF ORGANIC LIQUIDS THROUGH POLYMER MEMBRANES: 10. POLYURETHANE, NITRILE-BUTADIENE RUBBER AND EPICHLOROHYDRIN VERSUS ALIPHATIC ALCOHOLS (C₁-C₅). (Difusión y absorción de líquidos orgánicos a través de membranas poliméricas: 10. Poliuretano, caucho de nitrilo-butadieno y epiclorohidrina vs alcoholes alifáticos (C₁-C₅)).
Tejraj M. Aminabhavi & Rajashekhar S. Khinnavar, *Polymer*, **34**, 1006 (1993).

29. DIFFUSION AND SORPTION OF ORGANIC LIQUIDS THROUGH POLYMER MEMBRANES. 5. NEOPRENE, STYRENE-BUTADIENE-RUBBER, ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE TERPOLYMER AND NATURAL RUBBER VERSUS HYDROCARBONS (C₈-C₁₆). (Difusión y absorción de líquidos orgánicos a través de membranas poliméricas. 5. Neopreno, caucho de estireno-butadieno, el tripólmero etileno-propileno-dieno y caucho natural vs hidrocarburos (C₈-C₁₆)).
Shivaputrappa B. Harogoppad & Tejraj M. Aminabhavi, *Macromolecules*, **24**, 2598 (1991).

30. ¹⁹F NMR SPECTROSCOPY OF ACID NAFION MEMBRANES AND SOLUTION. (Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹⁹F de las soluciones ácidas de las membranas Nafion).
Shulamith Schlick, *et al.*, *Macromolecules*, **24**, 3517 (1991).

31. LOCAL AND LONG-RANGE STRUCTURE OF WATER IN A PERFLUORINATED IONOMER MEMBRANE. (Estructura local y a lo largo de las moléculas del agua en la membrana ionomérica perfluorada).
E. M. Lee, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 3106 (1992).

32. PLASMA-GRAFT FILLING POLYMERIZATION: PREPARATION OF A NEW TYPE OF PERVAPORATION MEMBRANE FOR ORGANIC LIQUID MIXTURES. (Polimerización con plasma: Preparación de un nuevo tipo de membranas para la pervaporación de mezclas de líquidos orgánicos).
Takeo Ymaguchi, Shin-ichi Nakao and Shoji Kimura, *Macromolecules*, **24**, 5522 (1991).

33. FLOW-DEPENDENT FILTRATION OF A RIGID-ROD POLYMER. (La filtración en una membrana polimérica rígida en función del flujo).
Robert P. Adamski & John L. Anderson, *Macromolecules*, **24**, 3562 (1991).

34. RECOGNITION OF AMINO ACIDS BY MEMBRANE POTENTIAL OF IMMOBILIZED GLOBULIN MEMBRANES. (Identificación de los aminoácidos de la globulina por el potencial de membrana).

K. S. Yun, *et. al.*, *J. of Applied Polymer Science*, **55**, 343 (1995).

35. HYDRODYNAMICS STUDIES OF ADSORBED DIBLOCK COPOLYMERS IN POROUS MEMBRANE. (Estudios hidrodinámicos de copolímeros de doble bloque adsorbidos en una membrana porosa).

Richard M. Webber, John L. Anderson and Myung S. John, *Macromolecules*, **23**, 1026 (1990).

36. MICROPOROUS POLY(METHYL METHACRYLATE) MEMBRANES: EFFECT OF A LOW-VISCOSITY SOLVENT ON THE FORMATION MECHANISM. (Membranas microporosas de polimetil metacrilato: Efecto de un solvente de baja viscosidad en el mecanismo de formación).

Fu-Jya Tsai & John M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 4983 (1990).

37. TEMPERATURE-CONCENTRATION BEHAVIOR OF SOLUTIONS OF POLYDISPERSE, ATACTIC POLY(METHYL METHACRYLATE) AND ITS INFLUENCE ON THE FORMATION OF AMORPHOUS, MICROPOROUS MEMBRANES. (Comportamiento temperatura-concentración de soluciones polidispersas de polimetil metacrilato atáctico y su influencia en la formación de membranas microporosas amorfas).

P. Vandeweerdt, H. Berghmans and Y. Tervoort, *Macromolecules*, **24**, 3547 (1991).

38. MISCIBILITY STUDIES OF PERFLUORINATED NAFION IONOMER AND POLY(VINYLDENE FLUORIDE) BLENDS. (Estudios de miscibilidad de mezclas de ionómeros perfluorosulfanados (Nafion) y polifluoruro de vinilideno).

Thein Kyu & Jen-Chang Yang, *Macromolecules*, **23**, 176 (1990).

39. DIAPHRAGMATIC CHEMICAL POLYMERIZATION OF PYRROLE IN THE NAFION FILM. (El proceso diafragmático de polimerización química del polipirrol en películas de Nafion).

Tomokazu Iyoda, *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 1971 (1990).

40. SEPARATION CHARACTERISTICS OF PERVAPORATION MEMBRANE SEPARATION PROCESSES USING MODIFIED POLY(VINYL ALCOHOL) MEMBRANES. (Características de separación por pervaporación utilizando membranas modificadas con alcohol polivinílico).

R. Y. M. Huang & J. W. Rhim, *Polymer International*, **30**, 123 (1993).

41. GRAFTING POLY(VINYL AMINE-CO-ACRYLIC ACID)S ON POLY(VINYLDENE FLUORIDE) MEMBRANES. (La incorporación de ácidos de polivinil amino-co-acrílico en membranas de fluoruro de polivinilideno).

Hiroo Iwata, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 445 (1994).

42. SURFACE MICROSTRUCTURE OF MMA-HEMA POLYMER MEMBRANES. (Microestructura superficial de membranas de metil metacrilato (MMA) - hidroxietil metacrilato (HEMA)).

J. M. Domínguez, J. Palacios, G. Espinosa & I. Schifter, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1897 (1993).

43. FUNCTIONALIZED POLYSULFONE MEMBRANES BY HETEROGENEOUS LITHIATION. (Funcionalidad de las membranas de polisulfones para litaciones heterogéneas).

Michael D. Guiver, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1597 (1993).

44. USE OF GLYCIDYLS IN THE MODIFICATION OF POLYURETHANE MEMBRANE STRUCTURES. (El uso de glicidas en la modificación de la estructura de membranas de poliuretano).

Mariana Bezdadez, Alexandru Savin and Gabriela Ciobanu, *Polymer International*, **32**, 407 (1993).

45. CONTROL OF PORE SIZE OF POLYCARBONATE MEMBRANE WITH STRAIGHT PORES BY POLY(ACRYLIC ACID) GRAFTS. (El control del tamaño de los poros de una membrana de policarbonato por medio de la incorporación de ácido poliacrílico).

Yoshihiro Ito, *et al.*, *Polymer*, **31**, 2157 (1990).

46. POROUS POLYDIMETHYLSILOXANE MEMBRANES TREATED WITH AMINOPROPYLTRIMETHOXY-SILANE. (Membranas porosas de polidimetilsiloxano tratados con aminopropiltrimetoxisilina).

Takao Kobayashi, Hitoshi Saitoh and Nobuyuki Fujn, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 483 (1994).

47. CONTROL OF WATER PERMEATION BY pH AND IONIC STRENGTH THROUGH A POROUS MEMBRANE HAVING POLY(CARBOXYLIC ACID) SURFACE-GRAFTED. (El control de la penetración del agua por medio del pH y la fuerza iónica a través de una membrana porosa que contiene ácido policarboxílico).

Yoshihiro Ito, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 7313 (1992).

48. KINETICS OF PHASE SEPARATION OF PERFLUORINATED NAFION IONOMER AND POLY(VINYLDENE FLUORIDE) BLENDS. (Cinética de la separación de fases en la combinación del ionómero perfluorado y fluoruro de polivinilo como membrana).

Jen-Chang Yang & Thein Kyu, *Macromolecules*, **23**, 182 (1990).

49. SYNTHESIS AND CIRCULAR DICHROIC AND PHOTORESPONSIVE PROPERTIES OF A GRAFT COPOLYMER CONTAINING AN AZOAROMATIC POLYPEPTIDE BRANCH AND ITS MEMBRANE. (Síntesis, dicroísmo circular y propiedades de fotorespuesta del copolímero incorporado con una sección de la polipeptida azoaromática y su membrana).

Masato Aoyama, *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 1458 (1990).

50. EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF A QUATERNARY MEMBRANE-FORMING SYSTEM WITH TWO POLYMERS. I. CALCULATIONS. (El equilibrio termodinámico de una membrana cuaternaria con dos polímeros. I. Cálculos).

R. M. Boom, Th. Van Den Boomgard and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **27**, 2034 (1994).

51. EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF A QUATERNARY MEMBRANES FORMING SYSTEM WITH TWO POLYMERS. 2. EXPERIMENTS. (El equilibrio termodinámico de una membrana cuaternaria con dos polímeros. II. Experimentos).

R. M. Boom, *et al.*, **27**, 2041 (1994).

52. WATER-SOPTION AND TRANSPORT PROPERTIES OF NAFION 117 H. (Sorción del agua y las propiedades de transporte en Nafion 117 H).
David R. Morris & Xiaodong Sun, *J. Applied Polymer Science*, **50**, 1445 (1993).

3) LÍQUIDO-GAS

53. ROLES OF PHASE SEPARATION MECHANISM AND COARSENING IN THE FORMATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE) ASYMMETRIC MEMBRANES. (El papel que juega el mecanismo de separación de fases y la rugosidad en la formación de las membranas asimétricas de polimetil metacrilato).
Fu-Ya Tsai & Jolin M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775 (1990).

54. THE INFLUENCE OF PROCESSING TERMS OF CHITOSAN MEMBRANES MADE OF DIFFERENTLY DEACETYLATED CHITIN ON THE CRISTALLINE STRUCTURE OF MEMBRANES. (La influencia de las condiciones de preparación de las membranas de quitosán a partir de diferentes quitines diacetilados en la estructura cristalina de la membrana).
G. W. Urbanczyk & B. Lipp-Symonowicz, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 2191 (1994).

55. PERMEATION AND SEPARATION CHARACTERISTICS OF ETHANOL-WATER MIXTURES THROUGH CHITOSAN DERIVATIVE MEMBRANES BY PERVAPORATION AND EVAPOMEATION. (Penetración y caracterización de la separación por pervaporación y *evapomeation* (traducción no encontrada) de mezclas de etanol-agua a través de membranas derivadas del quitosán).
Tadashi Uragami & Katsumi Takigawa, *Polymer*, **31**, 668 (1990).

56. PREPARATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)-GRAFT-N-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMER MEMBRANES AND PERMEATION OF SOLUTES THROUGH THE MEMBRANES. (Preparación de membranas a partir de alcohol polivinílico y el copolímero n-isopropilacrilamida y la penetración de solutos a través de las membranas).
Takamasa Nonaka, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 951 (1994).

57. TRANSPORT PROPERTIES OF POLY(VINYL ALCOHOL) MEMBRANES OF DIFFERENT DEGREES OF CRYSTALLINITY. I. PERVAPORATION RESULTS. (Propiedades de transporte de las membranas de alcohol polivinílico de diferentes grados de cristalinidad. I. Resultados de la pervaporación).

R. Gref, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 209 (1993).

58. MODIFIED POLYSULPHONE MEMBRANES: 1. PERVAPORATION OF WATER/ALCOHOL MIXTURES THROUGH MODIFIED POLYSULPHONE MEMBRANES HAVING METHYL ESTER MOIETY. (Membranas polisulfonadas modificadas: 1. Pervaporación de mezclas de alcohol-agua a través de membranas polisulfonadas modificadas en algunas secciones con metil-éster).

Masakazu Yoshikawa, *et al.*, *Polymer*, **33**, 4805 (1992).

59. FINE STRUCTURE AND OXYGEN PERMEABILITY OF SILK FIBROIN MEMBRANE TREATED WITH METHANOL. (La estructura fina y la permeabilidad al oxígeno de una membrana de fibra de seda tratada con metanol).

Norihiko Minoura, Masuhiro Tsukada and Masanobu Nagura, *Polymer*, **31**, 265 (1990).

60. INVESTIGATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)/POLY(N-VINYL-2-PYRROLIDONE) BLEND. 39) PERMEATION PROPERTIES OF POLYMER BLEND MEMBRANES. (Investigación de la mezcla alcohol polivinílico/n-polivinil-2-pirrolidina. 39) Propiedades de penetración de la membrana de la mezcla de polímeros).

Zhenghua Ping, Quang Trong and Jean Néel, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2107 (1994).

61. SPECIALTY POLYMERIC MEMBRANES. 3. PERVAPORATION SEPARATION OF ACETIC ACID/WATER MIXTURES THROUGH POLYMERIC MEMBRANES HAVING A PYRIDINE MOIETY AS A SIDE GROUP. (Membranas poliméricas especiales. 3. Separación por pervaporación de mezclas de ácido acético-agua a través de membranas poliméricas que contienen grupos de piridina en secciones específicas).

Masakazu Yoshikawa, Shin-ichi Kuno and Toshiro Kitao, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1021 (1994).

62. PREPARATION OF POLYIMIDE COMPOSITE MEMBRANE BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION AND POLYMERIZATION TECHNIQUE (CVD). (Preparación de las membranas "composite" de poliamida por depositación química de vapor y la técnica de polimerización).

H. Yanagishita, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 565 (1993).

63. CHARACTERISTICS OF PERMEATION AND SEPARATION OF AQUEOUS ALCOHOL SOLUTIONS THROUGH CROSSLINKED PULLULAN® MEMBRANES. (Características de la penetración y separación de soluciones acuosas de alcohol a través de membranas entrecruzadas de Pullulan® (polisacárido)).

Hiroshi Okuno & Tadashi Uragami, *Polymer*, **33**, 1459 (1992).

64. TEMPERATURE-SENSITIVE ETHANOL PERMSELECTIVITY OF POLY(DIMETHYLSILOXINE) MEMBRANE BY THE MODIFICATION OF ITS SURFACE WITH COPOLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE/1H, 1H, 2H, 2H-PERFLUORODODECYL ACRYLATE). (Selectividad de las membranas de polidimetilsiloxina al etanol a diferentes temperaturas por la modificación de su superficie con el copolímero n-isopropilacrilamida/1H, 1H, 2H, 2H-acrilato de perfluorododecil).

Toshiki Aoki, *et al.*, *Polymer*, **34**, 1538 (1993).

65. PERVAPORATION SEPARATION OF BINARY ORGANIC-AQUEOUS LIQUID MIXTURES USING CROSS-LINKED PVA MEMBRANES. II. PHENOL-WATER MIXTURES. (Separación por pervaporación de mezclas líquidas binarias acuo-orgánicas utilizando membranas entrecruzadas de alcohol polivinílico (PVA). II. Mezclas de fenol-agua).

Ji-Won Rhim, Min-Young Sohn and Kew-Ho Lee, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 1217 (1994).

66. SYNTHESIS OF SULFOXIDE-MODIFIED ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMERS FOR THE PERMSELECTIVE MEMBRANE OF SULFUR DIOXIDE. (Síntesis de los copolímeros sulfóxido-alcohol vinílico modificado con etileno para la membrana selectiva de dióxido de azufre).

Kiyokazu Imai, *et al.*, *Polymer International*, **27**, 309 (1992).

67. SEPARATION OF ALCOHOL-WATER MIXTURE BY PERVAPORATION THROUGH A REINFORCED POLYVINYL-PYRIDINE MEMBRANE. (Separación por pervaporación de la mezcla alcohol-agua a través de una membrana de polivinil piridina reforzada).

Hiromu Uramoto & NariYoshi Kaswabata, *J. Applied Polymer Science*, **50**, 115 (1993).

68. SEPARATION OF LIQUID MIXTURES BY USING POLYMER MEMBRANES. IV. WATER-ALCOHOL SEPARATION BY PERVAPORATION THROUGH MODIFIED ACRYLONITRILE GRAFTED POLYVINYL ALCOHOL COPOLYMER (PVA-G-AN) MEMBRANES. (Separación de mezclas líquidas utilizando membranas poliméricas. IV. Separación por pervaporación de agua-alcohol a través de membranas de alcohol polivinílico (PVA) modificadas con acrilonitrilo (AN)).

Wen-Yen Chiang & Ching-Chong Wang, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 199 (1993).

4) LÍQUIDO-SÓLIDO

69. A STUDY OF REVERSE OSMOSIS SEPARATION AND PERMEATION RATE FOR SULFONATED POLY(2,6-DIMETHYL-1, 4-PHENYLENE OXIDE) MEMBRANES IN DIFFERENT CATIONIC FORMS. (Un estudio de la separación por ósmosis inversa y la relación de permeabilidad para membranas sulfonadas de 2,6-polidimetil-1 y óxido de 4-polifenilina en diferentes formas catiónicas).

Geeta Chowdhury, T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1071 (1994).

70. MORPHOLOGY AND PERFORMANCE OF POLYSULFONE HOLLOW FIBER MEMBRANE. (Morfología y formación de la membrana polisulfonada de fibras huecas).

Soon Hong Lee, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 539 (1993).

71. PHOTOCHEMICALLY MODIFIED THIN-FILM COMPOSITE MEMBRANES. I. ACID AND ESTER MEMBRANES. (Membranas de capa delgada fotoquímicamente modificadas. I. Membranas de ácidos y ésteres).

B. J. Trushinsky, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 187 (1993).

72. COORDINATIVE CROSS-LINKING OF PYRIDYL- AND BIPYRIDYL- BASED HIDROGEL POLYMER MEMBRANES. (Coordinación del entrecruzado de la piridil- y bipyridil- en las membranas poliméricas de hidrogel).

Andrew L. Lewis & J. David Miller, *Polymer*, **34**, 2453 (1993).

73. EXTRACTIVE PERMEATION OF ZINC (II) AND CADMIUM (II) CHLORIDE COMPLEXES THROUGH ANION - EXCHANGE MEMBRANE. (Penetración extractiva de los complejos de cloruro de zinc (II) y cadmio (II) a través de una membrana de intercambio aniónico).

Takashi Hayashita, *et al.*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **63**, 576 (1990).

74. CHARACTERIZATION OF WETTABILITY PROPERTIES OF POLYESTER FILMS AND NUCLEAR MEMBRANES. (Caracterización de las propiedades de humedad de las películas de poliéster y membranas nucleares).

Jean-Christophe Varin, Guy Levesque and Evelyne Nakache, *Polymer*, **34**, 3727 (1993).

75. MEMBRANES OF SEMICRYSTALLINE ALIPHATIC POLYAMIDE NYLON 4, 6: FORMATION BY DIFFUSION-INDUCED PHASE SEPARATION. (Membranas de poliamida alifática semicristalina nylon 4,6: Formación por difusión y separación inducida de fases).

A. M. W. Bulte, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **50**, 13 (1993).

76. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REVERSE OSMOSIS PERFORMANCE OF POLY(AMIDE-SULFONAMIDE)S. (Síntesis, caracterización y funcionamiento de la ósmosis inversa en membranas de poliamida-sulfonadas).

Wing-Hong Chang, *Polymer*, **34**, 4377 (1993).

77. PERMEABILITY THROUGH CELLULOSE MEMBRANES GRAFTED WITH VINYL MONOMERS IN A HOMOGENEOUS SYSTEM. VIII. N-VINYLPYRROLIDONE - GRAFTED CELLULOSE MEMBRANES. (La permeabilidad de las membranas de celulosa a los monómeros vinil en un sistema homogéneo. VIII. Membranas de celulosa/ n-vinilpirrolidina).

Naboru Nishioka, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 959 (1994).

78. PERMEABILITY PROPERTIES OF CHARGED HYDROGEL-CARRYING MEMBRANES. (Propiedades de permeabilidad de las membranas de hidrogel).

H. Akin, V. N. Hasirci and N. Hasirci, *Polymer*, **31**, 270 (1990).

79. CHARACTERIZATION OF THE SURFACE LAYER OF INTEGRALLY SKINNED POLYIMIDE MEMBRANES: RELATIONSHIPS WITH THEIR MECHANISM OF FORMATION. (Caracterización de la superficie de las membranas de poliamida: Relaciones con sus mecanismos de formación).

S. Pérez, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **47**, 1621 (1993).

80. SOLUTE PERMEABILITY ENHANCEMENT AT A SPECIFIC pH BY AN AMPHIPHILIC COPOLYPEPTIDE MEMBRANE. (Mejoramiento de la permeabilidad de una membrana de copolipeptida anfifílica para solutos a un pH específico).

Takatoshi Kinoshita Tomoki Kakiuchi, *et al.*, *Macromolecules*, **27**, 1389 (1994).

81. SEPARATION PERFORMANCES OF THE MEMBRANES PREPARED FROM SCHIFF BASES OF POLY(ALLYLAMINE) FOR ORGANIC SOLUTES. (Capacidad de separación de solutos orgánicos a través de membranas preparadas con polialilamina a partir de bases de Schiff).

Eizo Oikawa, Makoto Soyama and Toshiki Aoki, *Polymer*, **35**, 2153 (1994).

82. SEPARATION OF WATER/ETHANOL MIXTURE THROUGH POLY(ACRYLONITRILE-CO-ACRYLIC ACID)/POLY(ETHYLENE OXIDE) MEMBRANES BY PERVAPORATION. (Separación por pervaporación de la mezcla de agua-etanol a través de membranas de poliacrilonitrilo-co-ácido acrílico y óxido de polietileno).

Won Ho Jo, Hyo Jin Kim and Yong Soo Kang, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 529 (1994).

83. URANYL IONS IN PERFLUORINATED (NAFION AND FLEMION) MEMBRANES: SPECTROSCOPIC AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES AND REACTIONS WITH POTASSIUM HYDROXIDE. (Las membranas Nafion y Tosflex en el transporte de iones uranio: La espectroscopía, las propiedades fotofísicas y las reacciones con hidróxido de potasio).

John M. Kelly, *Polymer*, **31**, 387 (1990).

5) GAS-LÍQUIDO-SÓLIDO

84. DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE ACETATE BENZOATE FLAT OSMOTIC MEMBRANES. (Desarrollo y caracterización de las membranas osmóticas de benzoato acetato de celulosa).

M. D. Vyas, R. C. Mody and I. C. Mody, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 1031 (1994).

85. PREPARATION OF POLYCARBONATE/METAL SALT GAS SEPARATION MEMBRANES. (Preparación de membranas de policarbonato y sales de metales para la separación de gases).

Juin-Yih Lai, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **47**, 1513 (1993).

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

Las membranas han tenido un gran impacto en diversos usos y aplicaciones tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial. Gracias a las investigaciones realizadas sobre las propiedades de diferentes tipos de membranas, éstas han despertado el interés de crear nuevas técnicas para su preparación, experimentar con nuevos materiales o combinaciones de ellos y emplear otros métodos para su caracterización. Todo esto ha permitido que las membranas hallan tenido un desarrollo muy fuerte en los últimos años, sobre todo en países orientales (Japón y China), quienes han dado la pauta para que otros países continúen con sus investigaciones. Un caso en particular, es la gran relevancia que ha obtenido la membrana Nafion[®], que por sus propiedades de transporte iónico, es la membrana sintética que por excelencia se ha utilizado en un gran número de experimentos. Otras membranas que han adquirido popularidad son el Flemion[®] y el Tosflex[®], de las cuales se podría hacer una recopilación exclusiva de cada una de ellas. Sin considerar el Nafion[®], puedo decir, que existen decenas de tipos de membranas, por lo que prácticamente hay un tipo de ellas para cada uso o aplicación.

La información recopilada me ha parecido suficiente para conocer las bases sobre el desarrollo de las membranas, pero como lo mencioné con anterioridad, las investigaciones más recientes han sido de científicos orientales, quienes han publicado una amplia serie de libros y artículos en este tema, pero que desafortunadamente no están disponibles en México, y que además se encuentran redactados en su idioma.

La principal aplicación de las membranas es la de su empleo para conocer o determinar aspectos físicoquímicos como: propiedades termodinámicas, cinéticas y macromoleculares, fenómenos de superficie y transporte de fluidos. A raíz de esto, la segunda aplicación más importante de las membranas desde el punto de vista funcional (como barreras selectivas), es su uso en procesos electroquímicos de separación o de purificación de sustancias.

Con este trabajo, he podido observar que las investigaciones acerca de las membranas están muy avanzadas en el extranjero, y que en México son muy pocas las personas que se dedican a este tipo de investigaciones. De aproximadamente 210 artículos recopilados, sólo uno de ellos fue desarrollado por mexicanos (Ref. 76).

En México, quizás no sería viable su investigación y mucho menos el desarrollo de una nueva membrana, ya que se sabe que el desarrollo de las membranas es muy costoso, por lo que aquí cabría la pregunta: ¿Es costeable el desarrollo de las membranas en México? Esta es una interrogante que podría ser contestada a través de un estudio económico, y que espero que alguna persona interesada en el tema pudiera desarrollar.

Otra conclusión importante es que durante el desarrollo de este trabajo, encontré información de las membranas que solo es mencionada, pero que no presenta más detalle o datos, tal es el caso de los métodos de fabricación de membranas poliméricas como la polimerización por revestimiento directo, polimerización con plasma y la fabricación de membranas coloidales. Sin embargo, considero que este tema es muy amplio y que podría profundizarse con más detalle, en este caso, el tiempo es un factor muy importante para su investigación teórica y experimental, por lo que invito al lector interesado en el tema a continuar desarrollando el estudio de las membranas sintéticas.

Finalmente, se presentan dos tablas en las que se observa el número total de artículos recopilados desde 1990 hasta el primer bimestre de 1995 de cada revista consultada y el desarrollo de las membranas en los últimos años.

REVISTA PERIODICA	No. de artículos recopilados (1990-1995)
J. Electrochemical Society	51
J. Electroanalytical Chemistry	35
J. Applied Polymer Science	35
Macromolecules	24
Polymer	22
Electrochimica Acta	19
Bulletin of the Chemical Society of Japan	7
Polymer International	5
Macromolecules Symposium	2

Desarrollo de las membranas en los últimos años

AÑO	No. de artículos
1990	36
1991	30
1992	37
1993	58
1994	39

Nota: En esta última tabla no fue considerado 1995 porque solo se revisó el primer bimestre

Con base a los datos anteriores, en 1993 fue cuando la investigación sobre las membranas tuvo mayor auge, lo que quiere decir es, que probablemente en los años posteriores la investigación de ellas está basada en materiales ya conocidos. Lo que se está haciendo es experimentar nuevos métodos de fabricación o el mejoramiento de ellos, conocer más acerca de sus propiedades y sus aplicaciones.

Apéndice I. Membranas poliméricas comerciales en diversos procesos. (Ref. 28)

Material	Abreviatura	Proceso ^a
Acetato de celulosa	CA	MF, UF, OI, D, G
Triacetato de celulosa	CTA	MF, UF, OI, G
CA-Mezclas de triacetato		OI, D, G
Nitrato de celulosa		MF
Ésteres de mezclas de celulosa		MF, D
Celulosa regenerada		MF, UF, OI, D
Gelatina		MF
Poliamida, aromática		MF, UF, OI, D
Poliimida		UF, OI
Polibenzimidazol	PBI	OI
Polibenzimidiazol	PBIL	OI
Poliacrilonitrilo	PAN	UF, D
PAN-copolímero cloruro de polivinilo	PAN-PVC	MF, UF
PAN-copolímero metalil sulfonato		D
Poliariléter sulfones ^b		MF, UF, D, G
Polióxido de dimetilfenilina	PPO	UF, G
Policarbonato ^c		MF
Poliéster ^c		MF
Politetrafluoretileno	PTFE (Gore-Tex)	MF
Polifluoruro de vinilideno	PVF ₂	UF, MF
Polipropileno	PP	MF
Complejos de polielectrolito		UF
Polimetil metacrilato ^d	PMMA	UF, D
Polidimetilsiloxina	PDMS	G

^aMF=Microfiltración

UF=Ultrafiltración

OI=Osmosis inversa

D=Diálisis

G=Separación de gases

^b Polisulfones^c Ruta - decapado^d Complejos estereotípicos

GLOSARIO

Absorción: Es el proceso por el cual un líquido o gas, es arrastrado en el interior de los poros permeables de un material sólido.

Adhesión: (1) Es una fuerza atractiva que existe, por ejemplo, entre un electrodepósito y el sustrato.

(2) Fuerza de atracción entre dos moléculas de sustancias diferentes para mantenerlas juntas.

Adsorción: Es la incorporación de las moléculas de un gas o un líquido a la superficie de otra sustancia (fenómeno superficial).

Amalgamamiento: Tratamiento de metales preciosos con mercurio, con el propósito de formar aleaciones.

Anfifática: Molécula que tiene ambas regiones, hidrofílica e hidrofóbica.

Amper: Se define como la intensidad de corriente capaz de ocasionar el depósito de 0.001118 g de Ag por segundo, de una solución de este metal (coulomb/segundo).

Ánodo: Es el electrodo que es positivo con respecto al cátodo de una celda electrolítica. En este electrodo ocurre la oxidación, en donde los aniones generalmente migran como una corriente, y del cual los electrones salen del sistema.

Anolito: (1) Es la porción de una solución electrolítica que circunvecina al ánodo.

(2) Es la región del sistema químico que rodea al ánodo y en el cual, se manifiesta los cambios anódicos o de oxidación.

Antígeno: Sustancia que causa la formación de un anticuerpo o produce una respuesta celular.

Bentonita: Mineral poroso de color blanco con luces azules y verdes, compuesta del mineral montmorillonita; tiene la habilidad de absorber agua con un incremento en volumen (se hinchan); utilizado para suspender partículas y aceites.

Bifocal Rayleigh: Instrumento óptico constituido de un interferómetro y un láser basado en las leyes de Rayleigh. El interferómetro divide un haz luminoso en dos, y después los recombina por medio de un lente alineado en un tubo en cuyo interior hay un gas o un líquido, éste produce una desviación en los márgenes de interferencia para la determinación de los índices de refracción de la muestra.

Buffer: (ver solución reguladora).

Calorimetría: Es una técnica que consiste en la medición de las constantes térmicas, tales como el calor específico calor latente o constantes caloríficas. Para las mediciones se requiere del uso de un aparato llamado calorímetro, el cual cuantifica el calor generado o

emitido por un cuerpo durante un proceso como el calentamiento, cambios de estado, la fricción, etc., a determinadas condiciones.

Capa de difusión: Capa delgada de solución adyacente a un electrodo a través de la cual el transporte de especies desde o hacia un electrodo ocurre por difusión más que por convección.

Capacitancia (o capacidad eléctrica): (1) Es la habilidad de los materiales conductores, separados por materiales dieléctricos para almacenar energía con base en la separación de cargas eléctricas; su valor describe la cantidad de carga eléctrica acumulada en función del potencial aplicado.

(2) La diferencia de potencial V en los bornes de un condensador es proporcional a la carga Q en él almacenada. La constante de proporcionalidad C se llama capacidad del condensador: $C = Q/V$.

(3) La capacitancia de un condensador es de 1 faradio (1F), cuando requiere una carga de 1 culombio (1C) para que aparezca entre sus conductores o armaduras una diferencia de potencial de 1 V (voltio). Esta unidad faradio es muy grande, razón por la cual se emplean normalmente, los submúltiplos.

Capacitancia de la doble capa: La capacitancia de una interfase de la doble capa es estimada por la distancia que separa los iones de carga opuesta por medio de la constante dieléctrica del sistema.

Capacitor: Es un aparato compuesto de dos superficies conductoras, separadas por un dieléctrico; este tiene la habilidad de proveer energía eléctrica y de bloquear el flujo de corriente directa.

Carga eléctrica: Propiedad fundamental de ciertas partículas elementales de la materia. La carga no tiene definición; más bien se toma como una cantidad fundamental y experimental. La unidad de carga eléctrica es el coulomb (C). Por ejemplo, la carga del electrón es de -1.6×10^{-19} C y la carga del protón es $+1.6 \times 10^{-19}$ C. Todas las cargas en la naturaleza se presentan en múltiplos de $\pm e = \pm 1.6 \times 10^{-19}$ C.

Cátodo: Es el electrodo en una celda electroquímica en el cual ocurren las reacciones de reducción.

Catolito:(1) Es la parte de un electrolito que es inmediatamente adyacente al cátodo.

(2) Región del sistema químico que rodea al cátodo y en el cual, se manifiestan los cambios catódicos o de reducción.

Celda: (Ver celda electroquímica).

Celda Clark: Es una celda estándar que tiene un voltaje de 1.433 voltios a 15 °C.

Celda de combustible: Son celdas galvánicas en las cuales la energía de reducción del combustible es transformada en energía eléctrica en forma de electricidad de corriente directa, por ejemplo el metanol funciona como combustible.

Celda de concentración: (1) Celda galvánica en la que la f.e.m. se debe a las diferencias en la concentración de uno o más reactivos constituyentes de la solución electrolítica.

(2) Celda electroquímica en la que la f.e.m. es causada por una diferencia en la concentración de algún componente en el electrólito. Esta diferencia motiva la formación de regiones discretas de ánodo y cátodo.

Celda electroquímica: (1) Es un sistema electroquímico que consiste de un ánodo y un cátodo unidos por un contacto metálico e inmersos en un electrólito. Estas celdas pueden ser electrolíticas o galvánicas.

(2) Celda en la cual la energía química es convertida en energía eléctrica.

Celda fotogalvánica: Es una celda electroquímica en la cual la energía química se convierte en un flujo de corriente eléctrica, producida por la radiación luminosa.

Celda galvánica: Celda en la cual la energía química es convertida en energía eléctrica. En general, una celda galvánica está constituida por sistemas químicamente diferentes. Esto es, dos electrodos distintos sumergidos en dos soluciones distintas. Cuando la solución es la misma se llama celda voltaica.

Cítral: Compuesto orgánico cuya fórmula es C_9H_8CHO . Es un aceite incoloro con olor a limón. Constituye la mayor parte de la esencia de lemongrass, se encuentra en las esencias de magnolia, safrán, naranja y limón. Proviene de la oxidación del geraniol.

Coagulante: Es un agente que causa la precipitación o separación de sólidos o partículas disueltos en una solución. Forma un sistema disperso.

Coefficiente de actividad: Es un número fraccional que multiplicado por la concentración de una sustancia en solución, produce la actividad química; esto es la medida de la desviación del estado ideal.

Coefficiente de difusión o difusividad (D): La constante de proporcionalidad en la Ley de Fick, la cual sitúa el gasto proporcional al gradiente negativo de la concentración. Sus unidades son m^2/s .

Co-iones: Iones móviles que penetran en un polímero o una fase de intercambio-iónico que contiene una mezcla de cargas de la misma polaridad.

Coloide: Es un sistema disperso de dos fases formado por muchas partículas que usualmente están entre 1-1000 nm de diámetro y que están suspendidas en un medio continuo, tal como un líquido, sólido, o una sustancia gaseosa.

Composite: (ver membrana composite)

Conductancia: Capacidad de un medio para transmitir la corriente eléctrica. En un circuito es igual al recíproco de la resistencia, expresado en siemens.

Conductancia equivalente: (1) Es el producto de la conductividad específica por el volumen en cm^3 que contiene 1 equivalente-gramo.

(2) Es la conductancia de la cantidad de solución que contiene un equivalente gramo del electrólito colocado entre dos electrodos separados 1 cm entre sí, si los electrodos cubren por completo los lados opuestos del volumen de solución.

Conductimetría: Es la medida de la conductividad de una solución.

Conductividad (o conductancia específica): Es la facilidad que tiene un conductor para conducir una corriente eléctrica. Es el inverso de la resistividad (resistencia específica):

$$k = 1/\rho$$

donde k = conductancia específica (conductividad)

ρ = resistencia específica (resistividad)

En el sistema internacional sus unidades son Siemens por metro, S / m .

Conductividad molar: Es la conductividad de la solución que contiene 1 mol de electrólito.

$$\Lambda_m = k / c \quad (\text{Sm}^2 / \text{mol})$$

donde Λ_m = conductividad molar (Sm^2 / mol)

k = conductividad específica (Sm^{-1})

c = concentración del soluto ($\text{mol} / 10^{-3} \text{m}^3$)

Contraiones: Son los iones móviles que entran a un polímero o una fase de intercambio iónico que contiene cargas fijas de polaridad opuesta. Los contraiones catiónicos entran a una fase que contiene cargas fijas negativas.

Copolímero: Es un polímero que está compuesto de cadenas poliméricas formadas de dos o más unidades repetitivas químicamente diferentes, que pueden estar en una secuencia diferente.

Constante de celda: Es un factor de normalización usado para obtener la conductancia específica de una solución para la medición de la conductancia de una celda en particular.

Constante dieléctrica: (1) La constante dieléctrica (ϵ) indica la penetración de las fuerzas de campo en los diversos medios y se expresa como la relación entre la cantidad de carga y la diferencia de potencial por el espesor del medio, o sea C/Vm .

(2) Es la propiedad de un material que determina cuanta energía electrostática, puede ser acumulada por unidad de volumen del material cuando una unidad de voltaje es aplicada; esto es cuantificado como la relación de la capacitancia de un capacitor con el material del mismo capacitor, con únicamente el vacío como el dieléctrico.

Algunos ejemplos son: La constante dieléctrica del vacío es 1, la del aire 1.0006, la del papel 1.5 a 2.5 y la del agua 81.

Convección iónica: Es la transferencia de iones que ocurre en un fluido.

Corriente eléctrica: Desplazamiento de cargas eléctricas de un punto a otro de un conductor eléctrico. Se llama intensidad (I) de la corriente eléctrica a la carga que atraviesa una sección recta del mismo en la unidad de tiempo. La unidad de intensidad de corriente es el amperio (A), que corresponde a un flujo de cargas de un culombio por segundo ($1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$).

Corriente faradaica: Es la parte de la corriente, que fluye a través de una celda durante la electrólisis, que puede ser utilizada para propósitos diferentes a los de una reacción química, por ejemplo la corriente dispersa en efectos capacitivos.

Corriente no faradaica: Las corrientes no farádicas suponen la formación de una doble capa eléctrica en la superficie de separación del electrodo y de la solución.

Coulomb: Unidad de carga eléctrica equivalente a 2.99796×10^9 u.e. (unidades electrostáticas) y a 6.261×10^{18} cargas electrónicas.

Densidad de carga: Es la carga eléctrica por unidad de área.

Densidad de corriente: (1) La corriente por unidad de área (geométrica) superficial de un electrodo (Unidades: Am^{-2} , $\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$, mA/dm^2 ó $\text{mA}\cdot\text{cm}^2$, etc.).

(2) La corriente que fluye desde o hacia una unidad de área de la superficie de un electrodo.

Densidad iónica: Es el número de iones por unidad de volumen.

Dieléctrico: Es un material no conductor de la corriente eléctrica, tal como el plástico y el vidrio. El nombre se utiliza generalmente donde son posibles los campos eléctricos, como ocurre con el material aislador entre las placas de un capacitor.

Difusión: Proceso por el cual las partículas se dispersan moviéndose de regiones de alta concentración o potencial químico a regiones de baja concentración o potencial químico.

Dímero: Molécula que es producida por la unión de dos moléculas de la misma estructura química.

Diodo: Dispositivo electrónico con dos elementos activos, un ánodo y un cátodo, caracterizado por la capacidad de dar paso a una corriente eléctrica que se realiza más fácilmente del cátodo al ánodo que del ánodo al cátodo; un diodo puede estar en forma de un tubo electrónico, de un aparato semiconductor, o de un aparato con cristal.

Diodo de plasma: Es un tubo en el cual un gas ionizado genera electricidad que conduce en una sola dirección.**Distribución de corriente:** Es la variación de densidad de corriente a través de la superficie de un electrodo.**Doble capa eléctrica (o doble capa iónica):** (1) La interfase entre un electrodo o una partícula suspendida y un electrolito, creado por la

interacción carga-carga en la superficie de un electrodo o partícula. (2) Ordenación estructural de la interfase metal-solución. En la zona comprendida entre dos fases conductoras contiguas se originan diferencias de potencial. Como cada fase considerada individualmente ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas. En el sistema metal disolución, la ordenación de partículas cargadas y dipolos orientados es función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción o repulsión a que están sometidos.

(3) De acuerdo al Modelo de Stern es una capa cargada que consta de dos partes: 1) Una capa interna compactada, en la que el potencial decrece linealmente con la distancia a la superficie del electrodo, y 2) una capa más difusa, en la que la reducción es exponencial.

Ecuación de difusión de Maxwell: Es una ecuación que relaciona la diferencia de velocidades de las partículas en un sistema en el cual dos gases son mezclados, con base al gradiente de concentración que presenta esta diferencia de velocidades.

Ecuación de Nernst: Es una ecuación que demuestra que la fuerza electromotriz desarrollada en una celda electroquímica es determinada por las actividades de las especies reactivas, la temperatura de reacción y el cambio de energía libre estándar asociada a la reacción.

$$E_{M^{+n}, M^0} = E_{M^{+n}, M^0}^{\circ} + 2.3 RT / nF (\log a_{M^{+n}})$$

donde E_{M^{+n}, M^0} = Potencial de la celda (volts)

E_{M^{+n}, M^0}° = Potencial estándar del metal M (volts)

n = Número de electrones intercambiados, por mol

F = 96 500 coulombs por equivalente

R = Constante molar de los gases

T = Temperatura absoluta

$a_{M^{+n}}$ = Actividad de los iones M^{+n} en solución

Electrocatalisis: Proceso electroquímico donde el electrodo actúa como catalizador, y por el cual se puede conocer la composición química de las especies de la solución por medio de la reacción de transferencia de carga.

Electrodescarga: Es una carga eléctrica de alta densidad de corriente y corta duración.

Electrodialisis: Proceso por el cual un campo eléctrico transporta materiales ionizados a través de una membrana para la separación de otros líquidos o iones de carga opuesta.

Electrodo: Es un conductor de electrones por medio del cual los electrones son suministrados o removidos del electrodo de reacción. Como una celda electrolítica, un generador, o un tubo de vacío; el ánodo y el cátodo para una celda electrolítica son electrodos.

Electrodo auxillar: (1) El electrodo que en una celda electroquímica es usado para transferir corriente hacia o de un electrodo de trabajo. Se le llama también contraelectrodo.

Electrodo Clark: (ver celda Clark).

Electrodo de calomel: Es un electrodo que consiste de un depósito de mercurio y platino conectado a una capa o pasta de Hg_2Cl_2 (calomel) y que están en contacto con una solución de KCl; usado como un electrodo de referencia en la medición del potencial eléctrico de otros electrodos.

Electrodo de goteo: Electrodo que da el mejor comportamiento de corriente-voltaje reproducible, pues continuamente está proporcionando una nueva superficie del electrodo. Un electrodo de este tipo es el de mercurio.

Electrodo de referencia: (1) Media celda de potencial reproducible por medio del cual un potencial de electrodo desconocido puede ser determinado en una escala arbitraria (por ejemplo, la del electrodo de referencia de hidrógeno).

(2) Electrodo reversible usado para medir los potenciales de otros electrodos.

Electrodo de trabajo: Electrodo de prueba en una celda electroquímica. Es el electrodo donde tiene lugar la reacción de interés.

Electrodo de vidrio (para la medida de pH): Electrodo sensible a los iones hidrógeno, generalmente consiste de un bulbo, u otra forma conveniente, de vidrio especial, unido a un vástago de vidrio de alta resistencia completándose el sistema con un electrodo de referencia interno y una solución interna, con la que se llena el electrodo. Otras formas geométricas pueden ser apropiadas para aplicaciones especiales, por ejemplo, el electrodo capilar para la medida del pH en sangre.

El electrodo de referencia interno puede ser el electrodo de plata / cloruro de plata, conectado eléctricamente al cable blindado de entrada del pHmetro, y en contacto con la solución interna.

La solución interna es un electrólito acuoso, el cual puede ser gelificado, conteniendo una concentración fija de iones hidrógeno, por ejemplo, HCl o una solución buffer, y una concentración fija del ion en el cual el electrodo de referencia es reversible, por ejemplo, el ion cloruro en el caso de los electrodos de plata / cloruro de plata o calomel.

Electrodo estacionario: En un electrodo sólido de tamaño pequeño, al que se le aplica un potencial suficiente para producir una reacción en el electrodo. La corriente inicial aplicada disminuye después de algunos minutos (2 a 5) a un nivel constante y es reproducible. La corriente inicial está relacionada con la formación de un gradiente de concentración que finalmente se extiende varias décimas de milímetros desde la superficie del electrodo. Este tipo de electrodos se han empleado en la cuantificación de oxidantes

inorgánicos fuertes, pero principalmente en la cuantificación del oxígeno disuelto en el agua.

Electroforesis (o cataforesis): Proceso que consiste en la migración de las partículas cargadas eléctricamente que están suspendidas en una solución, bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.

Electrólisis: Proceso por el cual el paso de una corriente eléctrica es a través de una solución electrolítica u otros medios adecuados que producen una reacción química.

Electrólito (o solución electrolítica): Sustancia líquida o sólida que está en solución o está en su estado puro para conducir una corriente eléctrica por medio del movimiento de los iones; usualmente es una solución de agua y ácidos o sales de metales.

Electrólito sólido: Es un electrólito en estado sólido, el cual provee la esencia de la migración iónica con conductividades iónicas bajas entre los electrodos y con funciones adicionales de las membranas, como la selectividad iónica. Los números de transferencia del ion son generalmente únicos, debido a que la red cristalina del sólido restringe el transporte a un solo tipo de ion. El uso de electrólitos sólidos adecuados se ajustan al comportamiento ideal de las membranas, presentando un incremento en la conductividad.

Electroósmosis: Es la migración, bajo la influencia de un campo eléctrico, de la fase líquida de una solución coloidal hacia un medio poroso (por ejemplo, un electrodo).

Electroquímica: Ciencia que estudia todos los procesos asociados a la conversión de energía química a eléctrica o viceversa. Esta conversión requiere la transferencia de carga entre un conductor electrónico y uno iónico.

Emulsión: Es una mezcla de dos o más líquidos inmiscibles, donde uno de los líquidos (en la forma de finas gotas o glóbulos) es dispersada en la otra.

Energía de activación (E_a): La mínima cantidad de energía que debe ser suministrada a un sistema que sobrepasa el orden del estado basal, para iniciar una reacción química particular.

Enzima: Es una molécula proteica de una planta o un animal que cataliza reacciones específicas del metabolismo sin una alteración permanente o destructiva.

Epóxi: Resina formada por la reacción entre el difenol y la epiclohidrina.

Espectroscopía Raman: Se basa en el estudio de una luz radiante a través de un medio transparente. El escaneo de la luz monocromática radica en las interacciones de la luz con las energías vibracionales y rotacionales de las moléculas del medio. Su diagrama despliega la intensidad de la luz escaneada con respecto a su frecuencia.

Estado estacionario: Es un estado de un sistema en el cual las condiciones no cambian en el tiempo.

Extrusión: Proceso por el cual se forman piezas continuas por calentamiento y enfriamiento de un material sólido semisuave en un molde.

Faradio: Unidad de capacidad eléctrica. Es la capacidad de un condensador que al cargarse con una cantidad de electricidad de un coulomb, manifiesta entre sus placas, una diferencia de potencial de un volt. El símbolo del faradio es F en los sistemas internacional y métrico.

Faraday: Unidad de cantidad de electricidad equivalente a 96 500 coulombios por un mol de electrones. Es la carga eléctrica necesaria para depositar un equivalente químico en el cátodo.

Fisión: Proceso espontáneo o inducido, por el cual núcleos de dos o más grandes fragmentos de masas comparables, simultáneamente producen neutrones adicionales y una basta cantidad de energía.

Fluctuaciones térmicas: Es una variación de las condiciones de un sistema causado por la temperatura.

Flux: Medida de productividad de la membrana de transporte en términos de la relación de gasto por unidad de área de la membrana.

Fotopolímero: Es una de las clases de polímeros cuyas propiedades físicas son permanentemente alteradas por exposición a la luz.

Fuerza electromotriz (f.e.m.): Se le denomina así, al voltaje (diferencia de potencial) de salida de una fuente de energía eléctrica.

Fusión: Proceso por el cual se convierte un sólido en un líquido por fundición a través de calor o presión.

Galvanostático: Técnica experimental por medio de la cual un electrodo se mantiene a una corriente constante en un electrolito. También se le llama intensiostático.

Gráfica de Tafel (Tafel Plot): Es la representación gráfica de manera lineal del logaritmo de la densidad de corriente vs sobrepotencial para la reacción del electrodo en la cual la transferencia de carga es la etapa determinante.

Gel: Es un sistema de dos fases coloidales que contienen una fase líquida y una sólida en una forma más sólida que la de un sol.

Geraniol: Compuesto orgánico de fórmula $C_9H_{15}CH_2OH$. Es un líquido incoloro con olor a rosa, posee una función alcohólica primaria. Se presenta en las esencias de citronela, geranio, rosa, limón, etc. Su formación parte de la condensación de la acetona y el acetaldehído para formar aldehído metilerotónico. Estequiométricamente dos moléculas de éste último producen una molécula de geraniol.

Hidrofílica: Afluencia por el agua, atracción, disolución en agua o absorbe agua.

Hidrofóbica: Repelente al agua.

Humidificación: Proceso por el cual se incrementa la cantidad de vapor de agua en el aire u otros gases.

Impedancia: Es la resistencia efectiva para el flujo de corriente a una frecuencia dada en un circuito de corriente alterna donde se combina el efecto de resistencia y reactancia.

Índice de refracción: Es la relación de la velocidad de la radiación electromagnética de una fase, en un vacío (o para fines prácticos, en aire).

Inductancia (L): Es la propiedad asociada con un circuito por la cual una fuerza electromotriz es generada en la presencia de un campo magnético.

Inhibidor: Sustancia o combinación de sustancias químicas, que en determinada concentración al agregarse a un medio, reducen la velocidad de una reacción.

Interfase: Límite entre dos fases.

Interferómetro: Instrumento que despliega un rayo de luz en dos o más rayos, los cuales entonces recombina para formar una interferencia; usado para pruebas ópticas de superficies y para estudiar la luz.

Intersticios: Espacios pequeños o estrechos, que en estado sólido es el espacio entre los átomos.

Ion: Un átomo o grupo de átomos eléctricamente cargados.

Iones fijos: Son iones estacionarios en la matriz o estructura cristalina de un sólido de intercambio iónico.

Ionóforo: Molécula que transporta iones específicos a través de una celda-membrana.

Ionómero: Polímero que tiene grupos covalentes en la cadena y grupos iónicos entre las cadenas.

Ionotrópica: Orientación de partículas anisotrópicas de un sol por iones que dan como resultado geles anisotrópicos (forma regular de los poros).

Leyes de Faraday: 1a. La magnitud de la descomposición química producida por una corriente eléctrica, es proporcional a la cantidad total de la carga eléctrica.

$$m \propto Q$$

$$Q = It$$

$$m = kIt$$

$$k = M / zF$$

donde m = Masa depositada o separada en el electrodo, kg.

Q = Carga eléctrica, C

I = Intensidad de corriente, A

t = tiempo, s

k = Equivalente electroquímico

M = Masa molecular, kg / mol

z = Número de electrones intercambiados

F = Faraday, 96 500 C / mol

Si la corriente varía

$$m = k \int_0^t I dt$$

2a. Las cantidades de sustancias diferentes liberadas por una misma cantidad de la electricidad, son proporcionales a sus equivalentes químicos.

Macrociclos: Molécula orgánica que contiene un elemento cíclico, generalmente de más de más de 15 átomos.

Medta celda: Uno de los electrodos y su medio ambiente inmediato, en una celda electroquímica o electrolítica, particularmente, un electrodo y su medio ambiente preparado para el paso de corriente hacia otro electrodo o (específicamente) para la medida de su potencial de electrodo.

Membrana composite: Es la membrana que está compuesta de dos o más capas funcionales muy bien estructuradas. Típicamente es una barrera muy delgada que está soportada en un substrato microporoso y que opcionalmente está reforzada por una tela.

Membrana de plasma (o celda-membrana): Se define como la interfase entre la celda y su medio, y provee una barrera semipermeable para la entrada de moléculas en la celda.

Membrana semipermeable: Membrana que es permeable al solvente pero no al soluto.

Método de Impregnación-reducción (I-R): Es un método para preparar electrodos con membranas. Su mecanismo radica en la impregnación total de la membrana con la especie en estudio y después se expone la membrana a un reductor. El depósito de la especie predomina dentro de la membrana.

Método de Monte Carlo (o simulador Monte Carlo): Es un método de aproximación a la solución de un problema matemático por la investigación de las propiedades de un proceso o sistema casual, utilizando números al azar, generados por una computadora.

Método de Takenaka-Torikai (T-T): Método para la preparación de electrodos basado en la difusión y reducción simultánea de una especie reductora que está en contacto con la membrana. El depósito de la especie reductora predomina fuera de la membrana.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Esta técnica consiste en barrer la superficie con un rayo de electrones dirigido y detecta la intensidad de los electrones secundarios. Es una técnica no destructiva. Utiliza un dispositivo óptico electrónico que da imágenes topográficas con detalle con un máximo de contraste y profundidad del campo mediante la detección, amplificación y exposición de electrones secundarios.

Microsonda: Haz de electrones u otra fuente de partículas o radiación de dimensión menor o igual a un micrón, que es utilizado para excitar la superficie de un material y obtener información de él.

Migración iónica: Es el movimiento de partículas cargadas a través de un medio electrolítico bajo la influencia de un gradiente de potencial eléctrico.

Moiety: Es una sección específica de una molécula, generalmente compleja, que posee un efecto químico característico o una propiedad específica

Momento dipolar: Un momento resulta de un dipolo eléctrico que se forma en una molécula asimétrica; uno de los lados de la molécula tienen una carga negativa neta y el otro lado tiene una carga positiva neta. Sus unidades son C·m.

Montmorillonite (Montmorillonita): Es un mineral monoclinico que contiene $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es el mayor componente de la bentonita en depósitos de arcilla y en sólidos sedimentados y rocas metamórficas, y algunos minerales depositados.

Movilidad iónica: Es el grado en el cual un ion tiene facilidad para fluir.

Mullite (Mullita): Es un mineral de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ de coloración rosada, se presenta en forma de cristales prismáticos; se encuentra formando parte de aluminos volcánicos; resistentes al calor y a la corrosión. El mullite sintético es usado en refractarios y en la industria del vidrio.

Nernstian (Curva de respuesta): Curva que representa la corriente (i) en función del potencial (E) para las reacciones Nernstian en estado estacionario. Tales reacciones Nernstian se derivan de la ecuación de Nernst para una media reacción, en donde la cinética del electrón transferido es rápida; la concentración del oxidante (O) y del reductor (R) en la superficie del electrodo pueden ser asumidas como valores en el equilibrio; y tanto el O como el R son especies solubles.

Número de carga de un ión (o electrovalencia): Cociente entre la carga de un ion y la carga elemental. Se simboliza con z .

Número de Péclet: Es un número adimensional usado en la fuerza convectiva para flujos internos y es el producto de los números de Reynolds y Prandtl.

Par iónico: Un par consiste de un ion positivo y un ion negativo (generalmente un electrón) con cargas iguales formadas de una radiación atómica o molecular.

Película: Capa muy delgada y continua de un material, no necesariamente lo suficientemente gruesa para ser visible, de espesor máximo de 0.01 in.

Perevaporación (pervaporation): Es el proceso en el que una solución coloidal está colocada en una bolsa hecha del material de una membrana semipermeable y bajo la

presión de aire caliente contra la superficie de la bolsa, la bolsa se infla y no permite el paso del coloide.

Permeabilidad: Capacidad de una membrana para permitir el paso de una molécula específica o especie iónica.

Piezodiálisis: Es el proceso de diálisis que ocurre a muy altas presiones, tales como las que están bajo la corteza terrestre.

Plasma: Es un gas que contiene iones, electrones y partículas neutras; el comportamiento del gas es dominado por las interacciones magnéticas entre las partículas cargadas.

Plasticidad: Es un material orgánico que es capaz de darle flexibilidad a materiales no plásticos o improvisar la flexibilidad de mezclas cerámicas.

Polarización: (1) Diferencia de potencial de un electrodo de su estado de equilibrio o potencial de estado estable.

(2) Cambio en el circuito abierto en un potencial de electrodo como resultado del paso de corriente.

(3) Incremento de la resistencia interna de una celda, cuya vida útil de la celda es corta como resultado de un cambio de actividad química que ocurre dentro de ella.

Poros: Espacio vacío que hay entre las moléculas de un cuerpo.

Porosidad: Propiedad de los poros, los cuales son por un momento canales o espacios abiertos en un sólido. Además de ser, la proporción de el volumen total ocupado por tales poros.

Potencial: El trabajo necesario para trasladar la unidad de carga positiva desde el infinito hasta un punto determinado. La diferencia de potencial entre dos puntos de un campo eléctrico es el trabajo necesario para trasladar la unidad de carga positiva desde un punto al otro. El potencial eléctrico es una magnitud escalar y sus dimensiones la de un trabajo por unidad de carga.

Potencial de electrodo: Potencial de un electrodo en un electrólito medido con respecto a un electrodo de referencia.

Potencial de polarización: Es el voltaje en una celda electrolítica.

Presión osmótica: Es el exceso de presión que se requiere para mantener el equilibrio osmótico entre la solución y el solvente puro, separados por una membrana permeable sólo para el solvente. Esto es, la presión opuesta a la presión hidrostática y equivalente a ella (π). Su unidad en el sistema internacional es el pascal (Pa).

Puente de capacitancia: Es un puente diseñado para medir capacitancias por comparación con un capacitor conocido.

Reactancia: Es la oposición al flujo de corriente alterna por inductancia pura o capacitancia del circuito; expresada en ohm.

Resina: Es uno de los diferentes sólidos o semisólidos naturales o de productos orgánicos sintéticos, generalmente polímeros translúcidos que no conducen electricidad; utilizados en plásticos, textiles, pintura y barnices.

Resistencia eléctrica: (1) Es la oposición que tiene un conductor al paso de la corriente eléctrica. Es proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su sección transversal:

$$R = \rho L / A$$

donde R = Resistencia eléctrica

ρ = Resistividad

L = Longitud

A = Área transversal

(2) Resistencia que opone todo conductor al paso de una corriente eléctrica. Es una propiedad que depende de las dimensiones geométricas del conductor, del material de que esté constituido y de la temperatura; la resistencia eléctrica determina la intensidad de la corriente producida por una diferencia de potencial dada. La unidad de resistencia, en el sistema mks e internacional es el ohm (Ω) y representa la resistencia de un conductor en el que, con diferencia de potencial aplicada de 1 volt, circula una corriente de 1 amper.

Resistividad (o resistencia específica): (1) Es la oposición que presenta un conductor, que tiene 1 cm² de sección transversal y 1 cm de longitud, al paso de la corriente eléctrica, sus unidades son Ω cm:

$$\rho = R A / L$$

donde ρ = Resistencia específica o resistividad

R = Resistencia óhmica

A = Área transversal

L = Longitud del conductor

(2) Es una constante de proporcionalidad con unidades de ohm-cm u ohm-m. La resistividad es una propiedad característica del material que compone el medio.

Resonancia: Es un efecto en el cual la impedancia de un trabajo neto es muy pequeña y en un intervalo de frecuencia muy limitado; ocurre en circuito LC donde la inductancia y la reactancia capacitiva son iguales.

Selectividad: Habilidad de una membrana o sistema de intercambio iónico para seleccionar algunos iones o moléculas en preferencia a otras.

Semiconductor: Elemento o sustancia química cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y un aislante. Para un semiconductor los valores oscilan entre 10^3 y $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, en comparación con los valores de 10^7 para los buenos conductores y 10^{-17} para los buenos aislantes.

Resina: Es uno de los diferentes sólidos o semisólidos naturales o de productos orgánicos sintéticos, generalmente polímeros translúcidos que no conducen electricidad; utilizados en plásticos, textiles, pintura y barnices.

Resistencia eléctrica: (1) Es la oposición que tiene un conductor al paso de la corriente eléctrica. Es proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su sección transversal:

$$R = \rho L / A$$

donde R = Resistencia eléctrica

ρ = Resistividad

L = Longitud

A = Área transversal

(2) Resistencia que opone todo conductor al paso de una corriente eléctrica. Es una propiedad que depende de las dimensiones geométricas del conductor, del material de que esté constituido y de la temperatura; la resistencia eléctrica determina la intensidad de la corriente producida por una diferencia de potencial dada. La unidad de resistencia, en el sistema mks e internacional es el ohm (Ω) y representa la resistencia de un conductor en el que, con diferencia de potencial aplicada de 1 volt, circula una corriente de 1 amper.

Resistividad (o resistencia específica): (1) Es la oposición que presenta un conductor, que tiene 1 cm² de sección transversal y 1 cm de longitud, al paso de la corriente eléctrica, sus unidades son Ω cm:

$$\rho = R A / L$$

donde ρ = Resistencia específica o resistividad

R = Resistencia óhmica

A = Área transversal

L = Longitud del conductor

(2) Es una constante de proporcionalidad con unidades de ohm-cm u ohm-m. La resistividad es una propiedad característica del material que compone el medio.

Resonancia: Es un efecto en el cual la impedancia de un trabajo neto es muy pequeña y en un intervalo de frecuencia muy limitado; ocurre en circuito LC donde la inductancia y la reactancia capacitiva son iguales.

Selectividad: Habilidad de una membrana o sistema de intercambio iónico para seleccionar algunos iones o moléculas en preferencia a otras.

Semiconductor: Elemento o sustancia química cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y un aislante. Para un semiconductor los valores oscilan entre 10^3 y $10^9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, en comparación con los valores de 10^7 para los buenos conductores y 10^{-17} para los buenos aislantes.

Sensor: Es un elemento de un aparato que convierte una señal en una cantidad que es medida por otra parte del aparato y la cambia a una señal útil para una información de un sistema.

Siemens: Unidad de conductividad eléctrica (conductancia) en el sistema internacional. Se expresa en amperios por voltio (A/V). $1 \text{ siemens (S)} = \text{A/V} = 1/\Omega$. El siemens antes llamado mho (Ω^{-1}).

Sistema redox: Sistema reversible oxidación-reducción.

Sitios fijos: Son sitios estacionarios de un sólido.

Sobrepotencial: Desplazamiento del equilibrio (o estado estable) de potencial de electrodo requerido para causar que una reacción proceda a una velocidad dada.

Sobrevoltaje: Cambio en el potencial de un electrodo conforme a su valor de equilibrio o de estado estable cuando es aplicada una corriente eléctrica.

Sol: Fase coloidal que es dispersada en una fase continua.

Solución electrolítica: (ver electrólito).

Solución equimolar: Solución que contiene el mismo número de moles de reactivos.

Solución reguladora (Buffer): Sustancia o mezcla de sustancias que cuando están presentes en una solución electrolítica tienden a disminuir las fluctuaciones de pH.

Sorción: Es el proceso de sorber una sustancia (sorbing) por fuerzas físicas o químicas o ambas: adsorción y absorción de gases y vapores de sólidos y puede ocurrir en la superficie o en la interfase.

Surfactante: Compuesto que disminuye la tensión superficial, provee habilidad de mojado de un líquido en el cual está disuelto.

Teorema de Larmor: Para un sistema de partículas cargadas en un campo de fuerza central, si las partículas tienen la misma carga en su radio de órbita, su movimiento en un campo magnético uniforme puede ser el mismo, excepto para la precedencia angular de Larmor (rotación superpuesta en el movimiento).

Volt (o voltio): Unidad de diferencia de potencial eléctrico. Es la diferencia de potencial que debe ser aplicada a través de una resistencia de un ohm para dar una corriente de un amper. El símbolo de voltio en el sistema internacional y métrico es V.

Zeolita: Mineral poroso que contiene una gran cantidad de Na^+ y Ca^{++} como sus mejores cationes, los cuales sirven para el intercambio iónico.

ÍNDICE ALFABÉTICO DE LAS MEMBRANAS INCLUIDAS EN ESTE TRABAJO.

MEMBRANA,

- Absorción de hidrógeno de, 1
- acetato de celulosa. (ver osmótica)
- ácido perfluorosulfónico de, 2
- ácido poliperfluorosulfónica de, 3
- adsorción en,
 - de alcoholes alifáticos (ver difusión)
 - de líquidos orgánicos (ver difusión)
 - selectiva de oxígeno, III.1
- alcohol polivinílico de, III. 18, 40, 57, 65
- alquilación de aromáticos de, III. 20
- asimétrica, 4
 - de polimetil metacrilato, III.53
 - preparación y estructura, III.21
 - sulfonación. III.22
- Calorimetría. Estudios en, III.23
- cápsula como, III.24
- cargada catiónicamente, III.69
 - de alcohol polivinílico. III. 25
 - preparación y caracterización, III.26
- celdas cloro-álcali en,
 - cátodo de níquel electroplatinado, 5
 - distribución de corriente. 6
 - purificación de salmuera, 7
- celdas de combustible en, 2,3,14,15,24, III.2
- celulosa de, III.3, 18
- cerámica de, 8
- chitosan de. III. 54-55
- copolímeros de, III.56-12
- crystalinidad. grado de. III.57
- Diamante sintético de, 9
- difusión
 - coeficiente. gas, 10
 - de alcoholes alifáticos. III.28
 - de hidrocarburos, III. 29
- doble capa eléctrica en,
 - coloides, 11
 - interacciones (ver flexible)
- Elastómeras, III.4
- electrodescarga en, 12
- electrodialisis en, 13
- electrolito polimérico protónico inorgánico-orgánico, 14

- electrolito polimérico sólido,
 - en el tratamiento de agua, 15
 - unida a electrodos metálicos, 16
- entrecruzadas (cross-linked), 17, 25, III.21, 22, 63, 65,72
- equilibrios termodinámicos en, (ver sistemas cuaternarios)
- Fibra de seda, III.59
 - transporte de fármacos, 18
- fibra hucca de, III.70
- filtración de, III.33
- flemión de, 19
- flexibilidad alta de, 20
- fotoquímica, III. 71
- Gas en,
 - penetración y selectividad, III.6
 - permeabilidad, modificada con plasma CF_4 , 21
 - propiedades de transporte, III. 7-11
 - separación H_2S , (ver cerámica)
 - transporte, (ver asimétrica)
- Hidrogel de, III.72, 78
- homogénea, (ver asimétrica)
- Identificación de ácidos amino en, III.34
- inerte, (ver porosa)
- iones, distribución, 22
- ionomérica,
 - comportamiento del agua, 23
 - transporte del agua, 24
- intercambio aniónico de, III. 73
- intercambio catiónico, liberación modular de medicamentos, 25
- intercambio iónico,
 - ácido débil en, 26
 - características del semiconductor, 27
 - determinación de prop. termodinámicas, 28
 - interface estable, 29
 - medición de la concentración iónica, 30
 - polímeros anisotrópicos de, 31
 - sistema multi-iónico, 32
 - solventes, 33
 - voltapotencial. 34
- intercambio protónico, III. 12
 - reducción del oxígeno, 35
 - síntesis del ozono, 36
- Metálica. 37
 - de Fe, III. 13
- mezclas
 - de polímeros de, III.60
 - líquidas (ver separación de mezclas líquidas)

- mica de, III. 35
- microestructura superficial de HEMA. (ver polímero HEMA)
- microfiltración en, III. 74
- microporo de, III. 36-37
- mosaico, transporte de electrones, 38
- Nylon de, III. 75
- Ósmosis inversa en, III. 76
- osmótica, III. 84
- Penetración extractiva. (ver intercambio aniónico)
- perfluorocarbonada,
 - efecto pH, 39
 - transporte de hidrógeno, 40
- perfluorocarboxilica de. (ver celulosa)
- permeabilidad
 - celulosa, III. 77
 - propiedades, III. 78
- pervaporación en, III. 5. III. 40
 - mezclas alcohol-agua, III. 58
 - mezclas orgánicas líquidas, III. 32
- poliamida de, III. 79
 - preparación, III. 62
- policarbonada, III. 5. 8. 45
 - preparación, III. 85
- poli-ciclohexil acrilato, permeabilidad del O₂, 41
- poli-cloruro de vinilo (PVC), III. 14
 - plasticidas, 42
 - transporte de iones Ca, 43
 - síntesis de piperazina, 44
- poli-éstercarbonato de. (ver asimétrica)
- poli-fluoruro de vinilo, III. 41
- polimérica
 - pervaporación en, III. 61
 - síntesis, 45
- polímero hidroxietil metacrilato (HEMA) de, III. 42
- polímeros conductores. propiedades, 46
- poli-peptida de, III. 80
- poli-pirrol,
 - transporte de cloruro de potasio, 47
 - transporte de iones de Cu (II), 48
- polisulfonadas, III. 43
- poliuretano de, III. 8. 19. 44
- poros
 - expansión, III. 45
 - polímero de, III. 46
- porosa, III. 35, 47
 - difusión de sacarosa, 49

- potencial. 50
 - asociación par iónico. 51
- pullulan de. III. 63
- Reactor en un. 36, III.15
- regeneración de oxígeno en. 52
- rigidez polimérica de. III. 16
- Selectiva, III. 17
 - dióxido de azufre, III. 18
 - etanol, III. 64
 - fotopolimerización, 53
 - ion Ca, 54
 - iones H⁺, 55
- semiconductora. 56
- sensor
 - de oxígeno en, 57
 - iónico como, III. 19
- separación
 - de agua-fenol. III. 65
 - de dióxido de azufre, III. 66
 - de gases, (ver preparación)
 - de mezclas alcohol-agua. III. 67
 - de mezclas líquidas. III. 68
 - de orgánicos solubles en agua. III. 81
 - de soluciones acuosas de alcohol. (ver pullulan)
 - por pervaporación, III. 82
- simétrica, III. 10
- síntesis en, III. 49
- sistemas cuaternarios en. III. 50-51
- solubilidad coeficiente. Gas. (ver difusión coeficiente. Gas)
- Ultrafiltración, III. 79
- Voltaje. (ver celdas cloro-álcali, cátodo de níquel electroplatinado)

NAFION.

- Adhesión en, II.1
- adsorción en. II.2
- Bicapa (ver doble capa)
- Celdas cloro-álcali, II. 3, 25
- celdas de combustible en. 5, 8, 11, 39, 56
- cinética de
 - disociación del Cu (II), II.4
 - electrodos en, II.5
- colorantes catiónicos en. II.6

- Determinación
 - de iones Cu (II). II. 7
 - de el número de transporte. II. 8
 - de propiedades termodinámicas del H₂O. II. 9
- dieléctricas, relaciones en. III. 27
- difusión.
 - coeficiente (ver transporte de iones)
 - propiedades. II. 10
- distribución en electrodos de difusión gaseosa. II. 11
- doble capa. II. 12
- Electrocatalisis de metaloporfirinas. II. 13
- electrocinética. II. 14
- electrocromocidad de colores. II. 15
- electrodescarga en. II. 16
- electrodo
 - de Fe al carbón-Nafion electroreducción del O₂. II. 17
 - de gel hidrofóbico-Nafion. II. 18
 - de oro-Nafion electroreducción del O₂. II. 19
 - de pirocloro de óxido de Ru-Nafion. II. 20
 - de Pt-Nafion electroreducción del etileno gaseoso. II. 21
 - de carbón vítreo-Nafion (ver determinación iones Cu(II))
- electrodos
 - de PANI-Nafion para gases. II. 22
 - de carbón vítreo-Nafion. II. 23
 - gemelos en. II. 24
- electrólisis cloro-álcali en. II. 25
- electrolito polimérico sólido para,
 - electrooxidación de metanol. II. 26
 - electroreducción de WF₆. II. 27
- electroreducción del O₂ (ver microelectrodo Pt-Nafion, electrodo Au-Nafion y electrodo Fe-Nafion)
- electroquímica de
 - geles hidrofóbicos. II. 28
 - PANI-Nafion. II. 29
 - uranilo (VI). II. 30
 - orgánica en electrodo Cu, Pt-Nafion. II. 31
 - orgánica en electrodo Mn, Pt-Nafion. II. 32
 - orgánica en electrodo Pt-Nafion. II. 33
- espectroscopía NMR su. III. 30
- estructura del agua en. III. 31
- Flenion, (ver uranilo)
- Humedad, influencia. II. 34-35

- Microelectrodo en.
 - de fibra de carbón-Nafion. II. 31
 - de Pt-interfase Nafion. II. 38
 - de Pt-Nafion. II. 39
- miscibilidad. III. 38
- Número de transporte del H_2O (ver determinación)
- Oxidación catalítica del H_2O . II. 40
- Pirrol en. III. 39
- platinado de electrodos en. II. 41
- platinado en. (ver electroreducción del etileno gaseoso)
- polarización en. II. 42
- polianilina y. (ver electrodos PANI-Nafion)
- potencial. II. 43
- precipitación de Pt metálico en. II. 44
- Reacciones en.
 - fotoinducidas. II. 45
 - intramoleculares. II. 46
- reducción en.
 - catalítica del O_2 (ver electrodo de pirocloro)
 - del O_2 (ver cinética de electrodos)
- reología. II. 47
- rugosidad. II. 48
- Selectividad (ver electrólisis cloro-álcali)
 - de cationes monovalentes. III. 17
- separación de fases en. III. 48
- sensor en.
 - de glucosa. II. 49
 - óptico de humedad. II. 50
 - planar. II. 51
- sistemas no isotérmicos en. (ver potencial)
- sitios redox en. II. 52
- superficie modificada en. II. 53
- Termodinámica del agua en. (ver determinación de prop. termodinámicas del agua)
- tosflex y. II. 54
- transporte en.
 - de agua. II. 55
 - de corriente. II. 56
 - de hidrógeno. II. 57
 - de iones II. 58-59
 - de iones $Zn(OH)_4^{2-}$. II. 60
 - de solventes. II. 61
 - eléctrico de H_2SO_4 . II. 62
 - propiedades. III. 52
- Uranilo, iones en. III. 83

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. M. W. Bulte, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **50**, 13 (1993).
2. A. Simon & R. P. Kusy, *Polymer*, **34**, 5106 (1993).
3. A. Striebeli, G. G. Scherer and O. Haas, *J. Electroanal. Chem.*, **304**, 289 (1991).
4. Adam A. Gronowski & Howard L. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2690 (1991).
5. Amadelli, A. De Battisti and O. Enca, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 85 (1992).
6. Andrew L. Lewis & J. David Miller, *Polymer*, **34**, 2453 (1993).
7. Andrey Bratov, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 9, L111 (1994).
8. Annie Le Gal La Salle, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 329 (1993).
9. Arthur K. Covington & Dao-Min-Zhou, *Electrochim. Acta*, **37**, 15, 2691 (1992).
10. Arvid Parthasarathy, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 101 (1992).
11. Arvind Parthasarathy, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1634 (1992).
12. Åsa Genborg & Michael Sharp, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 241 (1994).
13. Audebert, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 301 (1992).
14. Audebert & P. Hapiot, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 177 (1993).
15. Ayumu Yasuda, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **354**, 39 (1993).
16. B. Floriano, E. A. Ticianelli and E. R. González, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 157 (1994).
17. B. Gupta, J. G. Highfield and G. G. Scherer, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1659 (1994).
18. B. J. Trushinsky, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 187 (1993).
19. B. Lee, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1, 157 (1995).
20. Basak, P. S. Zacharias and K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, **319**, 111 (1991).
21. Bernd Hundhammer, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **371**, 1 (1994).
22. Bettelheim, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 132 (1992).
23. Bockris, John O'M and Amulya K.N. Reddy, MODERN ELECTROCHEMISTRY, Vol. 2. Plenum Rosetta Edition, New York (1970).
24. C. L. Aitken, W. J. Koros and D. R. Paul, *Macromolecules*, **25**, 3651 (1992).
25. Chan Lim & Su-Il Pyun, *Electrochim. Acta*, **39**, 3, 363 (1994).
26. Chao Liu & Charles R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 510 (1990).
27. Chao Liu & Charles R. Martin, *ibid.*, **137**, 3114 (1990).
28. Cooper, Anthony R. POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY Vol. 9, Polymeric Separation Medio. Plenum Press Edition, New York (1982).
29. D. Armstrong, Hong Wang and C. A. Vicent, *J. Electroanal. Chem.*, **319**, 137 (1991).
30. D. Fritts, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3345 (1991).
31. D. Osborne & H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **370**, 287 (1994).

32. D. Shailaja & M. Yassen. *Polymer International*, **32**, 247 (1993).
33. Dai-Wen Pang & Zong-Li Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **340**, 35 (1992).
34. Dan Weaver & Jack Winnick, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 492 (1992).
35. David R. Morris & Xiaodong Sun, *J. Applied Polymer Science*, **50**, 1445 (1993).
36. Duplantier, *Electrochim. Acta*, **36**, 11 12, 1757 (1991).
37. E. M. Lee, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 3106 (1992).
38. E. R. Hensema, M. H. V. Mulden and C. A. Smolders, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 2081 (1993).
39. E. White, F. Jagushii and H. S. Burney, *J. Electrochem Soc.*, **137**, 1846 (1990).
40. Eizo Oikawa, Makoto Soyama and Toshiki Aoki. *Polymer*, **35**, 2153 (1994).
41. Evan Evans & John Ipsen, *Electrochimica Acta*, **36**, 11 12, 1735 (1991).
42. Fabrizio, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 23 (1991).
43. Fabrizio. *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **323**, 197 (1992).
44. Faulkner, Larry R. & Bard Allen J. ELECTROCHEMICAL METHODS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS. John Wiley & Sons Inc. New York (1980).
45. Forland, T. Okado and S. K. Ratkje, *J. Electrochemical Soc.*, **140**, 634 (1993).
46. Fu-Jya Tsai & John M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775 (1990).
47. Fu-Jya Tsai & John M. Torkelson. *ibid.*, **23**, 4983 (1990).
48. G. W. Urbanczyk & B. Lipp-Symonowicz, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 2191 (1994).
49. Gautier-Luneau, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **37**, 9, 1615 (1992).
50. Geeta Chowdhury, T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1071 (1994).
51. Genders, J. David & Weinberg Norman L. ELECTROCHEMISTRY FOR A CLEANER ENVIRONMENT. The Electrosynthesis Company Inc. New York (1992).
52. Gerald Pourdelly, Arlette LindHeimer and Claude Gavach, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 97 (1991).
53. Giancarlo Scibona, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **36**, 1, 135 (1991).
54. Giancarlo Scibona. *et al.*, *ibid.*, **36**, 1, 139 (1991).
55. Giese, Arthur C. FISILOGÍA CELULAR Y GENERAL. Interamericana Ed. México (1983).
56. Greg M. Swain & Bruce J. Tatarchuk, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1026 (1993).
57. Guang-Jun Yao, Toshikazu Onikubo and Masao Kaneko, *Electrochim. Acta*, **38**, 8, 1093 (1993).
58. H. Akin, V. N. Hasirci and N. Hasirci, *Polymer*, **31**, 270 (1990).
59. H. Kumazawa, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1015 (1994).
60. H. S. Byun & R. P. Burford, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 813 (1994).

61. H. S. Byun, R. P. Burford and A. G. Fane, *ibid.*, **52**, 825 (1994).
62. H. Yanagishita, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 565 (1993).
63. Hans R. Kricheldorf, Petra Jahnke and Nico Shargagl, *Macromolecules*, **25**, 1382 (1992).
64. Harry R. Allcock, *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 1493 (1993).
65. Hiromu Uramoto & NariYoshi Kaswabata, *J. Applied Polymer Science*, **50**, 115 (1993).
66. Hiroo Iwata, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 445 (1994).
67. Hiroshi Muramatsu, Xuanjing Ye and Tatsuaki Ataka, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 247 (1993).
68. Hiroshi Okuno & Tadashi Uragami, *Polymer*, **33**, 1459 (1992).
69. Hiroyuki Fushimi, Isao Ando and Toshiro Iijima, *Polymer*, **32**, 241 (1991).
70. Hoornaert, P. REVERSE OSMOSIS. Pergamon Press Edition. Great Britain (1984).
71. Huijun Zhao, William E. Prince and Gordon G. Wallace, *Polymer*, **34**, 16 (1993).
72. Inaba, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 706 (1993).
73. Ingo Pinnau, Mark W. Hellumns and William J. Koros, *Polymer*, **32**, 2612 (1991).
74. Ivan Krejci, Petr Vanýsek and Antonín Trojānek, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2279 (1993).
75. J. Gavaghan, J. S. Rollet and C. E. W. Hahn, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 1 (1993).
76. J. M. Domínguez, J. Palacios, G. Espinosa & I. Schifter, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1897 (1993).
77. J. S. Mc Hattie, W. J. Koros and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 840 (1991).
78. J. Tierney & Charles R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3789 (1990).
79. Jan Weber, Ladislav Kavan and Martin Sticha, *J. Electroanal. Chem.*, **303**, 237 (1991).
80. Jean-Christophe Varin, Guy Levesque and Evelyne Nakache, *Polymer*, **34**, 3727 (1993).
81. Jen-Chang Yang & Thein Kyu, *Macromolecules*, **23**, 182 (1990).
82. Ji-Won Rhim, Min-Young Sohn and Kew-Ho Lee, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 1217 (1994).
83. Jianyong Chen, Norihiko Minoura and Akihiko Tanioka, *Polymer*, **35**, 2853 (1994).
84. Jiro Nagaya, Akihiro Tanioka and Keizo Miyasaka, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1441 (1993).
85. John M. Kelly, *Polymer*, **31**, 387 (1990).
86. Jun-Yih Lai, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **47**, 1513 (1993).
87. Jundang Wang, H. Naakajima and H. Kita, *Electrochim. Acta*, **35**, 323 (1990).

88. K. Kaibara, K. Kumagai-Ueda and H. Inoue. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **66**, 77 (1993).
89. K. S. Yun, *et al.*, *J. of Applied Polymer Science*, **58**, 343 (1995).
90. Keiichi Kimura, Yoshiaki Kawasaki and Masaaki Yokoyama. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64**, 1025 (1991).
91. Kenzo Yamaguchi, Akira Senda and Akihiro Sakata. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1419 (1990).
92. Kenzo Yamaguchi, *ibid.*, **137**, 1423 (1990).
93. Kesting, Robert E., Ph. D. SYNTHETIC POLYMERIC MEMBRANES. Mc Graw Hill Book Co. New York (1971).
94. Kevin C. Lee. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2556 (1990).
95. Kik T. Kawagoe, Paul A. Garris and R. Mark Wightman. *J. Electroanal. Chem.*, **359**, 193 (1993).
96. Kirk-Othmer. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. Vol. 15. 3rd ed. John Wiley & Sons Inc. New York (1981).
97. Kissinger, Peter T. & Heineman William R. LABORATORY TECHNIQUES IN ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY. Marcel Dekker, Inc. New York (1984).
98. Kiyokazu Imai, *et al.*, *Polymer International*, **27**, 309 (1992).
99. Kiyokazu Imai, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1525 (1993).
100. Konrad, Dorfner, Ph. D. ION EXCHANGE. PROPERTIES AND APPLICATIONS. 2nd ed. Ann Arbor Science Publishers Inc. New York (1973).
101. L. Davidson, R. Ramesham and C. Ellis, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3206 (1990).
102. L. Ferry, *Electrochim. Acta*, **35**, 419 (1990).
103. L. Ofield, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2348 (1991).
104. Lielmezs, V. Atwal and H. Aleman, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3809 (1990).
105. Llompart, H. Ouboumour and L. T. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 665 (1991).
106. M. Correia dos Santos, Sofia Capelo and M. L. S. Simoes Goncalves, *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 171 (1994).
107. M. D. Vyas, R. C. Mody and I. C. Mody, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 1031 (1994).
108. M. Zen & C. B. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 251 (1994).
109. Manabu Igawa, Yasuhiko Takabayashi and Toshiaki Koizumi. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **65**, 1561 (1992).
110. Mariana Bezdadez, Alexandru Savin and Gabriela Ciobanu. *Polymer International*, **32**, 407 (1993).
111. Mark, *et al.* ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. Vol. 9. 2nd ed. John Wiley & Sons Inc. New York (1987).
112. Mark W. Verbrugge. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3421 (1992).

113. Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 886 (1990).
114. Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *ibid.*, **137**, 893 (1990).
115. Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *ibid.*, **137**, 1131 (1990).
116. Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *ibid.*, **137**, 3770 (1990).
117. Mark W. Verbrugge & Robert F. Hill, *Electrochim. Acta*, **37**, 2, 221 (1992).
118. Masahiro W., Yasutaka S. and Chiyota Shimura, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3190 (1993).
119. Masakazu Yoshikawa & Takeshi Matsuura, *Polymer*, **33**, 4656 (1992).
120. Masakazu Yoshikawa, *et al.*, *ibid.*, **33**, 4805 (1992).
121. Masakazu Yoshikawa, Shin-ichi Kuno and Toshiro Kitao, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 1021 (1994).
122. Masato Aoyama, *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 1458 (1990).
123. Mc Ketta, John & Cunningham William A. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL PROCESSING AND DESING. Vol. 29. Marcel Dekker, Inc. New York (1987).
124. Meares, Patrick. MEMBRANE SEPARATION PROCESSES. Elsevier Publishing Co. Holanda (1976).
125. Meyer, Robert A. ENCYCLOPEDIA OF PHYSICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Vol. 8. Academic Press, Inc. New York (1987).
126. Michael C., *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2510 (1990).
127. Michael D. Guiver, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1597 (1993).
128. Michael J. Tierney & Charles R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2005 (1990).
129. Michael Sharp, Britta Lindholm-Sethson and Eva-Lotta Lind, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 223 (1993).
130. Millet, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1373 (1993).
131. Minoru Inaba, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **38**, 13, 1727 (1993).
132. Momose, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 735 (1991).
133. Morris, Christopher. ACADEMIC PRESS DICTIONARY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY. Academic Press, Inc. New York (1992).
134. N. Cao, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 1831 (1993).
135. N. S. Yoon, K. Kono and T. Takagishi, *J. of Applied Polymer Science*, **55**, 351 (1995).
136. Naboru Nishioka, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 959 (1994).
137. Nishide, *et al.*, *Macromolecules*, **24**, 5851 (1991).
138. Nomura & K. Yamanokuchi, *J. Electroanal. Chem.*, **352**, 99 (1993).
139. Norihiko Minoura, Masuhiro Tsukada and Masanobu Nagura, *Polymer*, **31**, 265 (1990).
140. Ogumi, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1430 (1990).
141. Okawara, *et al.*, *Polymer*, **33**, 1579 (1992).
142. P. Andrieux, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **353**, 289 (1993).

143. P. Kusy, *et al.*, *Polymer*, **35**, 2141 (1994).
144. P. Vandeweerd, H. Berghmans and Y. Tervoort, *Macromolecules*, **24**, 3547 (1991).
145. Paolo Ugo, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **324**, 145 (1992).
146. Peter L. H. M. Cobben, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 193 (1994).
147. Peter S. Fedkiw, James M. Potente and Wei-Hwa Her, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1451 (1990).
148. Petr Vanysek & Richard P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **297**, 19 (1991).
149. Philip, *et al.*, *Polymer International*, **33**, 4, 431 (1994).
150. Pillav Tatapudi & James M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3527 (1993).
151. Poltarzewski, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 761 (1992).
152. R. Gref, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 209 (1993).
153. R. Guadalupe, K. E. Liu and H. D. Abruña, *Electrochim. Acta*, **56**, 5-6, 881 (1991).
154. R. M. Boom, Th. Van Den Boomgard and C. A. Smolders, *Macromolecules*, **27**, 2034 (1994).
155. R. M. Boom, *et al.*, *ibid.*, **27**, 2041 (1994).
156. R. Palani Raj, Mohan Sasthav and H. Michael Cheung, *Polymer*, **34**, 3305 (1993).
157. R. Y. M. Huang & J. W. Rhim, *Polymer International*, **30**, 123 (1993).
158. Ramaraj, A. Kira and N. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, **348**, 376 (1993).
159. Raymond Liu, Wei-Hwa Her and Peter S. Fed Kiw, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1, 15 (1992).
160. Raymonds Liu, *et al.*, *ibid.*, **139**, 1, 3514 (1992).
161. Richard M. Webber, John L. Anderson and Myung S. John, *Macromolecules*, **23**, 1026 (1990).
162. Robert P. Adamski & John L. Anderson, *Macromolecules*, **24**, 3562 (1991).
163. Roger J. Mortimer, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 633 (1991).
164. S. Cha, J. Chen and P. F. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 463 (1993).
165. S. H. Chen & J. Y. Lai, *J. of Applied Polymer Science*, **55**, 1353 (1995).
166. S. Hamakawa, T. Hibino and H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 7, 1720 (1994).
167. S. Pak & G. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1237 (1993).
168. S. Pérez, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **47**, 1621 (1993).
169. S. Trohalaki, *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 813 (1990).
170. Sakai, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3777 (1990).
171. Sanjeev Mukerjee, Supramaniam Srinivasan and A. John Appleby, *Electrochim. Acta*, **38**, 12, 1661 (1993).

172. Schaetzel & B. Auclair, *Electrochimica Acta*, **38**, 2/3, 329 (1993).
173. Shivaputrappa B. Harogopad & Tejraj M. Aminabhavi, *Macromolecules*, **24**, 2598 (1991).
174. Shulamith Schlick, *et al.*, *Macromolecules*, **24**, 3517 (1991).
175. Skoog, Douglas A. & West Donald M. ANÁLISIS INSTRUMENTAL. 2da. ed. Nueva Editorial Interamericana S.A. de C. V. México (1986).
176. Soon Hong Lee, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **49**, 539 (1993).
177. Starzak, Michael E. THE PHYSICAL CHEMISTRY OF MEMBRANES. Academic Press, Inc. New York (1984).
178. Steven P. Schwendeman, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 2531 (1992).
179. Tadashi Uragami & Katsumi Takigawa, *Polymer*, **31**, 668 (1990).
180. Takamasa Nonaka, *J. Applied Polymer Science*, **52**, 951 (1994).
181. Takao Kobayashi, Hitosli Saitoh and Nobuyuki Fujii, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 483 (1994).
182. Takashi Hayashita, *et al.*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **63**, 576 (1990).
183. Takatoshi Kinoshita Tomoki Kakiuchi, *et al.*, *Macromolecules*, **27**, 1389 (1994).
184. Takeo Ymaguchi, Shin-ichi Nakao and Shoji Kimura, *Macromolecules*, **24**, 5522 (1991).
185. Tejada, Castañeda Silvia & Salas Sánchez Juan M. GLOSARIO DE TÉRMINOS DE CORROSIÓN. Facultad de Química, UNAM. México (1995).
186. Tejraj M. Aminabhavi & Rajashekhar S. Khinnavar, *Polymer*, **34**, 1006 (1993).
187. Thein Kyu & Jen-Chang Yang, *Macromolecules*, **23**, 176 (1990).
188. Thomas A. Zawodzinski, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1041 (1993).
189. Thomas A. Zawodzinski, *et al.*, *ibid.*, **140**, 1981 (1993).
190. Thomas F. Fuller & John Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1332 (1992).
191. Tictje-Girault, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **35**, 777 (1990).
192. Tomokazu Iyoda, *et al.*, *Macromolecules*, **23**, 1971 (1990).
193. TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY. Vol 152. Electrochemistry IV. Springer-Verlag Berlin Heidelberg Edition. German Democratic Republic (1990).
194. Toshikatsu Sata, *Electrochim. Acta*, **37**, 3, 555 (1992).
195. Toshikatsu Sata, *Electrochim. Acta*, **39**, 1, 131 (1994).
196. Toshiakazu Onikubo, Ru-Jang Lin and Masao Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 143 (1993).
197. Toshiaki Aoki, *et al.*, *Polymer*, **34**, 1538 (1993).
198. ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. Vol. A 16. 5^a ed. Advisory Board Edition. Federal Republic of Germany (1990).
199. Vasile V. Cosofret, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 137 (1992).

200. Vengatajalabathy Gobi & Ramasamy Ramaraj, *J. Electroanal. Chem.*, **368**, 77 (1994).
201. Vicente Compañ, *et al.*, *Polymer*, **34**, 3843 (1993).
202. Wen-Yen Chiang & Ching-Chong Wang, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 199 (1993).
203. Wessling M., *et al.*, *Macromol. Symp.*, 379 (1992).
204. Wessling M., *et al.*, *Macromol. Symp.*, 70 (1993).
205. Wing-Hong Chang, *Polymer*, **34**, 4377 (1993).
206. Won Ho Jo, Hyo Jin Kim and Yong Soo Kang, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 529 (1994).
207. Wtodzimierz Kutner, *Electrochim. Acta*, **37**, 6, 1109 (1992).
208. Xiao Lin, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **48**, 231 (1993).
209. Xin-Gui Li, *et al.*, *J. Applied Polymer Science*, **51**, 743 (1994).
210. Yasuo Nakabayashi & Hiromu Imai, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **67**, 113 (1994).
211. Yong Woo Rho, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 8, 2084 (1994).
212. Yong Woo Rho, *et al.*, *ibid.*, **141**, 8, 2089 (1994).
213. Yoshihiko Sadaoka, Masanobu Matsuguchi and Yoshiro Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 614 (1991).
214. Yoshihiro Ito, *et al.*, *Polymer*, **31**, 2157 (1990).
215. Yoshihiro Ito, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 7313 (1992).
216. Yu-Min Tsou, M. C. Kimble and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1913 (1992).
217. Z. Amrani, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 8, 2059 (1994).
218. Z. D. Deng & K. A. Mauritz, *Macromolecules*, **25**, 2369 (1992).
219. Zdene'k Samec, Antonin Trojánek and Petr Vanýsek, *J. Electroanal. Chem.*, **332**, 349 (1992).
220. Ze'ev Porat, I. Rubistein and Baruch Zinger, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2501 (1993).
221. Zempachi Ogumi, *et al.*, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, **63**, 2150 (1990).
222. Zempachi Ogumi, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **37**, 7, 1295 (1992).
223. Zhao, W. E. Prince and G. G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.*, **334**, 111 (1992).
224. Zhen Chen, Zempachi Oyumi and Zen-ichiro Takehara, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64**, 1261 (1991).
225. Zheng, B. N. Popov and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1, 154 (1995).
226. Zhenghua Ping, Quang Trong and Jean Néel, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2107 (1994).