



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN E  
HÍBRIDAS PARA CONDUCCIÓN PROTÓNICA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. LEON GUILLERMO MENDOZA REYES



TUTOR: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK  
2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## INTEGRANTES DEL JURADO

Presidente	Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila
Vocal	Dra. Martha Patricia García Camacho
Vocal	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Vocal	Dra. Rosa María Gómez Espinosa
Secretario	Dr. Pedro Roquero Tejeda

El presente trabajo fue realizado en:  
Laboratorio 113. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química, UNAM

Asesora de Tesis

Sustentante.

---

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

---

Q. Leon Guillermo Mendoza Reyes

## Agradecimientos

M. en C. Atilano Gutierrez Carrillo y M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez	Análisis por Resonancia Magnética Nuclear. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa
M. en C. Margarita Portilla Bazua	Análisis Térmicos. USAI, División de Estudios de Posgrado, Edif. B, Facultad de Química, UNAM.
Q. I. Cecilia Salcedo	Análisis de Difracción de Rayos X. USAI, División de Estudios de Posgrado, Edif. B, Facultad de Química, UNAM.
M. en C. Nayeli López Balbiaux	Análisis Elementales, USAI, División de Estudios de Posgrado, Edif. B, Facultad de Química, UNAM.
I. Q. Iván Puente Lee	Análisis por Microscopía de Barrido. USAI, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.
Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel	Análisis de FTIR-ATR. Lab. 113, División de Estudios de Posgrado, Edif. B, Facultad de Química, UNAM.
Dra. Ana Lilia Ocampo Flores y Dr. Julio César Aguilar	Capacitación en la técnica de Espectroscopía Impedancia Electroquímica. Facultad de Química, UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT** por la beca otorgada durante los estudios de Maestría.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico **DGAPA** por la beca otorgada durante la realización del trabajo escrito.

Este trabajo se llevó a cabo gracias al apoyo económico otorgado por la Universidad Nacional Autónoma de México por medio del proyecto DGAPA PAPIIT IN102508 y el proyecto CONACyT CB-2007-01 00000000081313.

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio 113 de Métodos de Separación Inorgánicos del Departamento de Química Analítica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química, UNAM

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:

QuimiUNAM 2009 **“Síntesis y caracterización de membranas poliméricas de inclusión e híbridas para conducción protónica”**\_Autores: León Guillermo Mendoza Reyes y Josefina de Gyves Marciniak.  
Ciudad de México, Distrito Federal; 19 de noviembre de 2009

XVIII International Materials Research Congress. IMRC 2009. **“Synthesis and characterization of ion conductive polymer inclusion membranes.”** Autores: Leon Guillermo Mendoza Reyes, Julio César Aguilar, Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero y Josefina de Gyves Marciniak.  
Cancún, Quintana Roo; 18 de agosto de 2009

Se agradece el apoyo económico otorgado por la Unidad de Apoyo del Posgrado en el programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas para la difusión de este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>I. INTRODUCCION .....</b>	<b>12</b>
<b>II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....</b>	<b>14</b>
OBJETIVO GENERAL .....	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
HIPÓTESIS .....	14
<b>III. MARCO TEORICO.....</b>	<b>15</b>
1. CELDAS ELECTROQUÍMICAS .....	15
1.1 <i>Celdas galvánicas y celdas electrolíticas.....</i>	15
1.2 <i>Celdas cloro-álcali .....</i>	16
1.2.1 <i>Electrólisis del cloruro de sodio .....</i>	16
1.2.2 <i>Celdas cloro álcali de membrana .....</i>	17
1.3 <i>El papel de las membranas poliméricas en las celdas electroquímicas.....</i>	20
1.3.1 <i>Propiedades de las membranas conductoras iónicas utilizadas en celdas electroquímicas .....</i>	21
1.3.2 <i>Principio de Gibbs-Donnan. ....</i>	23
2. MEMBRANAS DE TRANSPORTE IÓNICO.....	25
2.1 <i>Estado del arte .....</i>	25
2.2. <i>Clasificación estructural de las membranas de intercambio iónico .....</i>	26
2.2.1 <i>Membranas homogéneas .....</i>	26
2.2.2 <i>Membranas heterogéneas.....</i>	26
2.3 <i>Otra clasificación de membranas de intercambio iónico.....</i>	28
2.3.1 <i>Membranas Poliméricas de Inclusión (PIMs) .....</i>	29
2.3.2 <i>Membranas de intercambio iónico inorgánicas-orgánicas (híbridas) .....</i>	30
2.4 <i>Componentes de una membrana poliméricas .....</i>	31
2.4.1 <i>Materiales poliméricos .....</i>	31
2.4.2 <i>El ionóforo (agente acarreador).....</i>	33
2.4.3 <i>Plastificantes .....</i>	35
3. MECANISMOS DE TRANSPORTE.....	36
4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS DE TRANSPORTE IÓNICO .....	39
4.1 <i>Análisis electroquímico .....</i>	39
4.1.1 <i>El modelo RC de transporte de masa .....</i>	39
4.1.2 <i>Espectroscopia de impedancia electroquímica.....</i>	41
4.2 <i>Análisis térmicos .....</i>	42
4.3 <i>Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....</i>	42
4.4 <i>Análisis elemental .....</i>	42
4.5 <i>Resonancia magnética nuclear (RMN) .....</i>	43
4.6 <i>Difracción de rayos X.....</i>	43
4.7 <i>Microscopía electrónica de barrido .....</i>	43
<b>IV. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>44</b>
1. REACTIVOS .....	44
2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	45
2.1 <i>Preparación de membranas poliméricas de inclusión (PIM) de PVC y C-PVC.....</i>	45
2.2 <i>Preparación de las membranas híbridas de PVC. ....</i>	45
2.3 <i>Síntesis de la fase de silanos .....</i>	45

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	46
3.1 Espesor de la membrana.....	46
3.2 Hidratación.....	46
3.3 Porosidad .....	46
3.4 Capacidad de intercambio protónico (CIP) .....	47
3.5 Conductividad Protónica .....	47
3.6. Estabilidad Térmica.....	48
3.7. Caracterización FTIR.....	48
3.8. Análisis elemental de C, N, H, S.....	48
3.9. Resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup> Si.....	48
3.10. Difracción de rayos X de ángulo bajo (DRXab) .....	49
3.11 Microscopía SEM.....	49
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>50</b>
1. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS .....	50
1.1. Preparación de las membranas poliméricas de inclusión (PIM) de PVC y C-PVC ...	50
1.2. Preparación de las membranas híbridas de PVC y C-PVC.....	51
2. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE DE SILANOS.....	53
3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	56
3.1. Absorción de agua .....	56
3.2 Densidad de la membrana .....	57
3.3 Porosidad .....	57
3.4 Capacidad de intercambio iónico.....	58
3.5 Conductividad Protónica .....	59
3.5.1 Membranas PIMs .....	59
3.5.2 Membranas híbridas .....	61
3.6 Caracterización FTIR.....	63
3.7 Análisis elemental de C, N, H, S.....	67
3.7.1 Análisis elemental .....	67
3.7.2 Análisis elemental de la membrana PVC-híbrida optimizada. ....	67
3.8 Resonancia magnética nuclear .....	69
3.8.1 Membrana PIM .....	69
3.8.2 Membrana híbrida .....	71
3.9 Difracción de rayos X de ángulo bajo (DRXab) .....	74
3.10 Microscopía.....	75
3.11 Estabilidad Térmica.....	76
3.11.1 Influencia en la relación DNDSA / NPOE en la Tg.....	76
3.11.2 Termogravimetría. ....	77
<b>VII. CONCLUSIONES .....</b>	<b>81</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>82</b>
<b>Anexo 2.....</b>	<b>84</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>86</b>

## Listado de Tablas

Tabla III.1	Comparación entre procesos de electrólisis cloro-álcali .....	17
Tabla III.2	Propiedades de membranas comerciales de intercambio iónico ...	23
Tabla III.3	Clasificación de diversos tipos de membranas poliméricas .....	28
Tabla III.4	Propiedades físicas de los tres polímeros más comúnmente usados en las PIMs .....	33
Tabla III.5	Ejemplos de acarreadores reportados para su uso en PIMs .....	34
Tabla III.6	Analogía entre la transferencia de electrones en un circuito RC y la transferencia de masa en una membrana facilitada .....	40
Tabla IV.7	Reactivos utilizados en la parte experimental .....	44
Tabla V.8	Bandas representativas del espectro FTIR de la fase inorgánica sintetizada .....	53
Tabla V.9	Señales representativas para $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$ de la fase de silanos .....	55
Tabla V.10	Contenido de agua para las membranas preparadas .....	56
Tabla V.11	Densidad de las membranas preparadas .....	57
Tabla V.12	Porosidad promedio de las membranas preparadas.....	58
Tabla V.13.	Resultados de la titulación para las membranas preparadas.....	58
Tabla V.14	Relación molar de las membranas PIMs basadas en PVC como matriz polimérica .....	59
Tabla V.15	Relación de las membranas híbridas basadas en PVC. ....	61
Tabla V.16	Cálculo de conductividad .....	62
Tabla V.17	Frecuencias características para la asignación de bandas en la membranas PIMs .....	66
Tabla V.18	Bandas características en el espectro de IR de la membrana híbrida .....	66
Tabla V.19.	Composición de las membranas.....	67
Tabla V.20	Análisis elemental para C, N, H, S de una membrana híbrida PVC/DNDSA/NPOE/Silanos (0.46/0.05/0.07/0.42) .....	68
Tabla V.21.	Cálculo de la concentración de los componentes dentro de la membrana. ....	68
Tabla V.22	Desplazamientos asignados para el espectro $^{13}\text{C}$ de la membrana PIM .....	70
Tabla V.23	Desplazamientos asignados para el espectro $^{13}\text{C}$ de la membrana híbrida .....	72
Tabla V.24	Valores de $T_g$ para membranas PIMs basadas en PVC como soporte polimérico (fracción mol) .....	76
Tabla V.25.a	Termogravimetría de la membrana PVC.....	77
Tabla V.25.b	Termogravimetría de la membrana hyb-PVC.....	78
Tabla V.25.c	Termogravimetría de la membrana C-PVC.....	78
Tabla V.25.d	Termogravimetría de la membrana hyb C-PVC .....	79

## Listado de Figuras

Figura III.1.	Diagrama de funcionamiento de una celda de electrólisis cloro-álcali de membrana.....	19
Figura III.2.	Aplicaciones de alta tecnología en las que se ocupan membranas... ..	20
Figura III.3.	Modelos de transporte de soluto en membranas de intercambio iónico .....	37
Figura III.4	Difusión de solutos debido a acarreadores encadenados.....	38
Figura III.5.	Analogía esquemática entre la transferencia de masa en una membrana y la transferencia de electrones en un circuito RC .....	40
Figura III.6	Espectro típico de impedancia de una celda de combustible a base de una membrana polimérica intercambiadora de protones .....	41
Figura IV.7	Síntesis de la fase de silanos.....	45
Figura V.8.a	Diagrama ternario de fracción molar de los componentes de las membranas PIM basadas en PVC como soporte polimérico .....	50
Figura V.8.b	Diagrama ternario de fracción molar de los componentes de la membrana PIM basadas en C-PVC como soporte polimérico .....	51
Figura V.9.a	Diagramas ternarios de fracción molar de los componentes DNDSA, NPOE y mezcla de silanos de las membranas híbridas a base de PVC.....	52
Figura V.9.b	Diagramas ternarios de fracción molar de los componentes DNDSA, NPOE. y mezcla de silanos de las membranas híbridas a base de CPVC .....	52
Figura V.10.	Espectro de FTIR de la fase inorgánica de silanos.....	54
Figura V.11	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$ para la fase de silanos .....	55
Figura V.12.	Comparación de espectros de impedancia de membranas PIMs a base de PVC. ....	59
Figura V.13.	Estabilidad de las membranas PIMs después de siete días de hidratación. ....	60
Figura V.14.	Estabilidad de las membranas PIMs después de siete días de hidratación. ....	61
Figura V.15.	Comparación de espectros de impedancia de membranas PIMs a base de PVC. ....	61
Figura V.16	Estabilidad de las membranas híbridas en agua (a) T=0, (b) T=2 hrs, (c) T=10 hrs, (d) = 24 hrs.....	62
Figura V.17.	Espectro de infrarrojo para una membrana PIM a base de PVC ...	63
Figura V.18.	Espectro de infrarrojo para una membrana PIM a base de C-PVC	64
Figura V.19.	Espectro de infrarrojo para una membrana híbrida a base de PVC... ..	65
Figura V.20.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ y sus asignaciones para la membrana PIM a base del soporte polimérico PVC .....	69
Figuras V.21.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ y sus asignaciones para la membrana híbridas a base del soporte polimérico PVC.....	71
Figura V.22.	Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ y sus asignaciones para la membrana híbridas a base del soporte polimérico PVC.....	73
Figura V.23.	Comparación entre los espectros de RMN $^{13}\text{C}$ de la membrana polimérica de inclusión y la membrana híbrida a base de pvc .....	74

Figura V.24. Comparación del corte transversal de una membrana PIM de PVC con una membrana PIM de CPVC .....	75
Figura V.25. Comparación del corte transversal de una membrana híbrida de PVC con una membrana híbrida de CPVC .....	76
Figura V.26 Curva de superficie de respuesta para la temperatura de transición vítrea de las membranas de PVC.....	76
Figura V.27.a Termogravimetría de la membrana de PVC.....	77
Figura V.27.b Termogravimetría de la membrana de hyb PVC .....	78
Figura V.27.c Termogravimetría de la membrana de C-PVC .....	79
Figura V.27.d Termogravimetría de la membrana de hyb C-PVC .....	79
Figura A1.1 Montaje de la celda para experimentos de transporte. ....	82
Figura A1.2 Estudio del transporte de protones con una membrana híbrida con base de PVC. ....	83

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se reporta la preparación y caracterización de membranas poliméricas de inclusión conductoras de protones (ICPM) basadas en cloruro de polivinilo (PVC) o cloruro de polivinilo clorado (C-PVC) como matriz polimérica, ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNDSA) como acarreador iónico y 2-nitrofenil éter (NPOE) como plastificante. Asimismo, se reportan los resultados de la modificación de parámetros electroquímicos (conductividad), térmicos (temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica) y estructurales (homogeneidad, estabilidad dimensional, composición, intercambio iónico y sorción de agua) al introducir una red de sílice dentro de la matriz polimérica de la membrana (membrana híbrida). Las membranas preparadas se caracterizaron estructuralmente empleando las técnicas analíticas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , difracción de rayos X en ángulo bajo y análisis elementales; térmicamente mediante termogravimetría y eléctricamente mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

# I. INTRODUCCION

Los procesos de separación a base de membranas son objeto de estudio en la actualidad debido a sus numerosas aplicaciones de interés práctico<sup>1</sup>. Membranas con mejores propiedades de selectividad, estabilidad y resistentes a los contaminantes serán requeridas para futuras aplicaciones químicas y en tratamientos de residuos. También serán requeridas para mitigar los efectos ambientales nocivos de la industria química. En particular, las membranas de separación se han convertido en partes esenciales de la vida moderna debido a su aplicación en áreas de alta tecnología como la biotecnología, la nanotecnología y la energética, así como diferentes procesos de separación y purificación. Estos procesos son viables debido a los bajos requerimientos energéticos, así como la fácil adaptación de escala del diseño de las membranas. Avances logrados en la tecnología de membranas, especialmente en el diseño de nuevos materiales, hacen de ésta un recurso competitivo frente a otras más tradicionales.

Diversas membranas poliméricas de separación tales como membranas para microfiltración, nanofiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa<sup>2</sup>, pervaporación, electrodiálisis, electrolitos sólidos poliméricos, aplicaciones en celdas de combustible, sensores basados en membranas, usos médicos como órganos artificiales y dosificación controlada<sup>3</sup>, se han estudiado y aplicado industrialmente. Las membranas conductoras iónicas (MCI) también llamadas membranas de intercambio iónico (MII) son de las más avanzadas. A pesar de ello, con objeto de aplicar estas membranas bajo condiciones severas tales como altas temperaturas y medios altamente oxidantes es necesario desarrollar membranas más estables. En general, las membranas poliméricas conductoras iónicas están basadas en electrolitos poliméricos con grupos fijos cargados negativa o positivamente y unidos a la red polimérica. Estos electrolitos poliméricos tienden a ser más bien rígidos y son pobres conductores iónicos a menos que absorban agua.

Por otra parte, entre las membranas poliméricas se encuentran las membranas poliméricas de inclusión (PIMs, de las siglas en inglés), las cuales consisten de un soporte polimérico, un plastificante y un agente extractante y han sido objeto de un estudio interesante por Nghiem et al<sup>4</sup>. Las principales aplicaciones de las PIMs se han dirigido a mejorar los procesos de extracción y separación de cationes metálicos y en electrodos selectivos de membrana para mediciones potenciométricas. Cabe señalar que en las PIMs el agente extractante o acarreador se encuentra ocluido en la matriz polimérica. Más recientemente, se ha reportado la incorporación de una matriz polimérica inorgánica en una matriz polimérica inorgánica, dando lugar a las denominadas membranas híbridas (MH). Estas MH presentan una mejora en las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas comparadas con los polímeros orgánicos puros o los materiales inorgánicos debido a las extraordinarias propiedades que provienen de la sinergia entre los componentes. En tanto los polímeros orgánicos ofrecen flexibilidad estructural y un procesamiento conveniente, los polímeros inorgánicos

proveen el potencial para altas movilidades de los acarreadores, estabilidad térmica y mecánica.

## II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

### Objetivo General

Producir y caracterizar membranas poliméricas de inclusión (PIM) y membranas híbridas orgánicas-inorgánicas para el transporte selectivo de protones en medios acuosos.

### Objetivos específicos

- Producir una membrana polimérica de inclusión (PIM), utilizando PVC o C-PVC como soporte polimérico, ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNDSA) como agente acarreador y orto-nitrofeniloctiléter (o-NPOE) como agente plastificante.
- Producir una membrana híbrida orgánica – inorgánica a partir de la combinación de la PIM con una red de polisiloxanos.
- Medir las propiedades electroquímicas de las membranas por medio de la espectroscopía de impedancia, para encontrar la composición donde la conductividad protónica de la membrana sea la óptima.
- Determinar la estabilidad química y estudiar las propiedades térmicas y de intercambio iónico de la membrana optimizada
- Comparar las propiedades de las membranas PIM y las membranas híbridas, enfatizando las diferencias y buscando explicarlas por medio de la existencia de la red de siloxanos.

### Hipótesis

Se puede formar una membrana polimérica de inclusión (PIM), utilizando policloruro de vinilo (PVC) o su derivado policloruro de vinilo clorado (C-PVC) como soporte polimérico, de manera tal que tenga propiedades favorables para su utilización en dispositivos electroquímicos. La adición de una fase inorgánica de siloxanos, para formar una membrana híbrida conductora iónica, mejorará de manera apreciable las propiedades electroquímicas, térmicas y mecánicas de la membrana producida.

### **III. MARCO TEORICO**

#### **1. Celdas electroquímicas**

Las celdas electroquímicas han sido desarrolladas desde la aparición de la pila de Volta en 1800 y se han vuelto una opción real en múltiples aplicaciones gracias a los mejoramientos estructurales que se lograron en los años noventas.

Una celda electroquímica consta de dos electrodos conductores cada uno de los cuales está sumergido en una disolución electrolítica. En la mayoría de las celdas, las soluciones que rodean cada uno de los electrodos son diferentes y están separadas para evitar la reacción directa de los reactivos. La forma común de evitar esto es por medio de un puente salino entre las dos disoluciones, pero muchos otros materiales se han ocupado dependiendo de las necesidades de la celda, como diafragmas, materiales porosos y membranas de intercambio iónico. La conducción de electricidad de una solución electrolítica a otra se presenta debido a la migración de los iones a través de este conductor iónico en una dirección determinada.

#### **1.1 Celdas galvánicas y celdas electrolíticas**

Las celdas galvánicas o voltaicas transforman la energía liberada de una reacción química en energía eléctrica. Las baterías están constituidas de varias celdas de este tipo conectadas en serie para producir un voltaje más alto que lo que una sola de ellas produciría. Las reacciones de oxidación-reducción en los dos electrodos de tales celdas tienden a ocurrir espontáneamente y producen un flujo de electrones que va del ánodo al cátodo por un conductor externo. Las celdas galvánicas funcionan de forma espontánea y la reacción neta durante la descarga se conoce como reacción de celda espontánea.

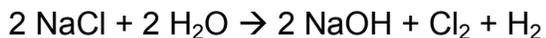
Una celda electrolítica, en contraste con una celda galvánica, descompone compuestos químicos por medio de la energía eléctrica, en un proceso conocido como electrólisis. La celda de este tipo puede operar electrolíticamente aplicando a los electrodos un voltaje externo, el cual permite que las reacciones redox puedan llevarse a cabo. Es necesario que el potencial eléctrico sea de la polaridad correcta y de la magnitud suficiente para descomponer los reactivos normalmente estables. Se debe observar que en la celda electrolítica, la fuerza electromotriz (FEM) tiene un valor negativo, mientras que en la celda galvánica este es positivo, y que las reacciones que ocurren en los electrodos no son espontáneas termodinámicamente.

## 1.2 Celdas cloro-álcali

### 1.2.1 Electrólisis del cloruro de sodio

La electrólisis es un método conocido para generar productos químicos a partir de la óxido-reducción de sus precursores, la obtención de gas cloro e hidróxido de sodio por medio de la electrólisis es un ejemplo de este proceso. Sólo una parte menor de la producción mundial de cloruro es basada en otros procesos, la más importante es el reciclamiento de cloruro por electrolisis de soluciones de cloruro de hidrógeno. Tres diferentes procesos se utilizan para la producción de cloro gaseoso y soda cáustica: (a) el proceso de diafragma (celda de Griesheim) introducida en 1885, (b) el proceso de celda de mercurio (celda Castner-Kellner) usado industrialmente desde 1892 y (c) el proceso de celda de membrana desarrollado en los años setenta.

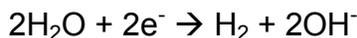
La producción de cloro se basa en la electrólisis cloro-álcali, donde soluciones de cloruro de sodio son electrolizadas para convertir los iones cloruro a cloro molecular en el ánodo. Al mismo tiempo, se forman una solución de hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso en el cátodo, resultando en la siguiente estequiometría.



En todos los procesos, los iones cloruro son oxidados en el ánodo para formar el cloro gaseoso.



En el cátodo del proceso de celda de diafragma y membrana, el agua es convertida en hidrógeno e iones hidroxilo:



En estos procesos, la migración o difusión de los iones hidroxilo al ánodo es prevenida por el separador, y así se evitan reacciones no deseadas como la formación de iones hipoclorito. En el proceso de la celda de mercurio, la formación de iones hidroxilo en el cátodo es evitada por la formación de una amalgama sodio/mercurio ( $\text{NaHg}_x$ ) en el primer paso de la reacción. Esta amalgama es transportada a un reactor diferente (descompositor) donde el hidrógeno y el hidróxido de sodio son formados por la reacción de la amalgama con agua:



En la tabla III.1 se muestran algunas características de cada proceso.

Tabla III.1 Comparación entre procesos de electrólisis cloro-álcali

	Amalgama de Mercurio	Diafragma	Membrana
Demanda energética (kWh/ton Cl <sub>2</sub> )	3100 - 3400	2300 - 2900	2100 - 2600
Demanda energética total (kWh/ton Cl <sub>2</sub> ) para 50% NaOH, Cl <sub>2</sub> libre de O <sub>2</sub> )	3100 - 3400	3200 - 3800	2400 - 2900
Purificación del NaCl	Simple	Simple	Cara (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> < 20 ppb)
Calidad de NaOH	50% peso de la celda, bajo contenido de cloro	12% peso de la celda, hasta 1% Cl <sub>2</sub> en Sosa 50%	32% peso de la celda, bajo contenido de Cl <sub>2</sub>
Calidad del Cl <sub>2</sub>	<1% O <sub>2</sub> en Cl <sub>2</sub> , no requiere limpieza	2 - 3% O <sub>2</sub> , requiere limpieza	1 - 3% O <sub>2</sub> , requiere limpieza
Problemas ambientales	Mercurio usado como material de cátodo	Asbestos usados para el diafragma	Ninguna

El proceso de la celda de mercurio tiene la ventaja de producir sosa de alta calidad en el proceso de purificación de la salmuera. Sin embargo, es el proceso más costoso energéticamente consumiendo 3600 kW por tonelada de cloro producida. El proceso de diafragma produce una sosa de menor calidad a una demanda energética mayor que la requerida para el proceso de membrana. Como consecuencia de esto tanto la celda de mercurio como la de diafragma se encuentran en declive. Todas las nuevas plantas favorecen el uso de celdas de membrana debido al bajo capital de inversión y los menores costos en relación a las otras tecnologías. Tal es el beneficio que la comunidad europea se comprometió en 2002 a convertir todas sus plantas de celdas de mercurio a una producción por celdas de membrana.

### 1.2.2 Celdas cloro álcali de membrana

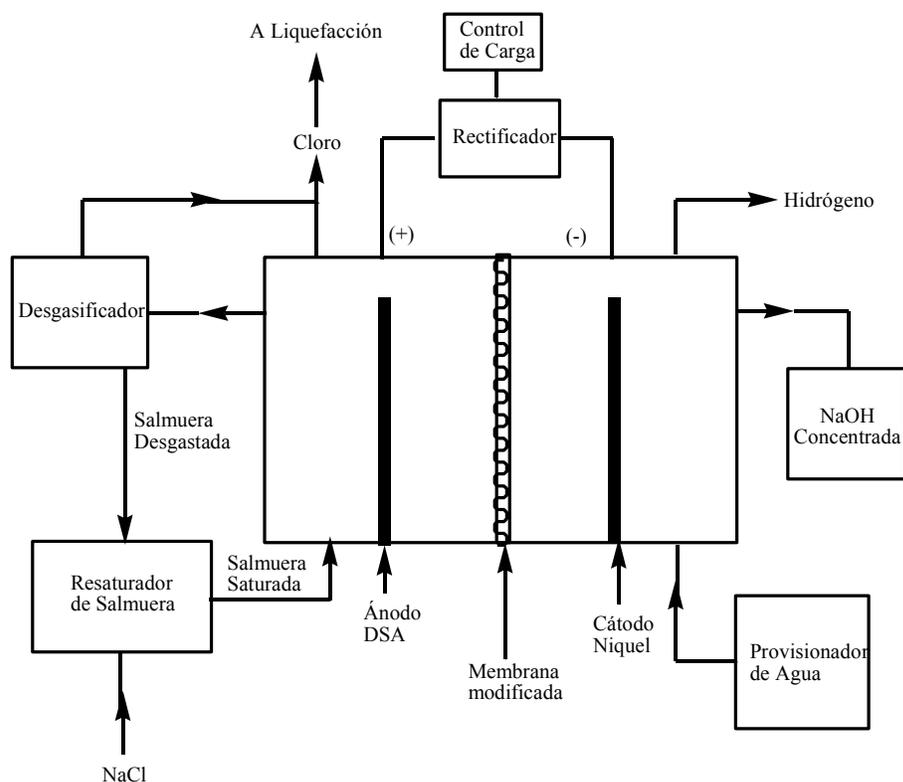
En años recientes el proceso de membrana para la producción de cloro, sosa cáustica e hidrógeno ha sido reconocido como una alternativa más viable, económica y ecológicamente hablando, para los procesos establecidos de diafragma y amalgama de mercurio. Esto se atribuye, principalmente, al desarrollo de membranas de intercambio catiónico perfluorinadas.

La manufactura y propiedades de una membrana homogénea de intercambio iónico fueron descritas por primera vez por Juda y McRae<sup>1</sup> y por Kressman en 1950. Diamond e Ionics montaron un esfuerzo conjunto para desarrollar la celda de membrana de los años 50's<sup>5</sup>, pero aparecieron serios problemas, incluida la erosión de los ánodos de carbono, un alto voltaje de celda y una corta vida de la membrana.

Los problemas iniciales asociados con las celdas de membrana comenzaron a solucionarse por los años 70 cuando se desarrollaron ánodos metálicos que evitaban la erosión del ánodo de grafito. Posteriormente, DuPont desarrolló un intercambiador iónico perfluorinado al que llamó "XR" y posteriormente fue registrado como Nafion. Las membranas de Nafion resultaron tener las propiedades intercambiadoras suficientes, así como la alta resistencia química necesaria para su utilización en celdas cloro-álcali<sup>6</sup>, pero el primer uso reportado de estas membranas para la producción de cloro y sosa cáustica fue publicado hasta 1971 por Michalek y Leitz<sup>7</sup>. Desde entonces, gran parte de la tecnología de celda de membrana ha sido desarrollada en Japón. Sus contribuciones incluyen las membranas compositas y algunos diseños de electrolizadores.

Las primeras membranas, hechas del polímero perfluorinado Nafion<sup>8,9</sup>, eran útiles para concentraciones bajas de sosa. Tiempo después se desarrolló una membrana de perfluorocarboxilato, Flemion<sup>10</sup>, la cual exhibía una mayor resistencia a la migración de los iones hidroxilo. La baja resistividad eléctrica de las membranas basadas en persulfatos y la baja migración de los hidroxilos de las membranas perfluorocarboxiladas se acoplaron convirtiendo los grupos sulfónicos del Nafion a grupos carboxilato en el ánodo, de esta manera se obtenían los beneficios de ambos tipos de membrana. Actualmente, las membranas se componen de una capa polimérica de perfluorosulfonato, una tela reforzante de PTFE y una capa de polímero perfluorocarboxilado.

La figura III.1 muestra un esquema de una celda de membrana. La salmuera entra por la cámara del ánodo y el cloro se genera en el ánodo. La salmuera agotada deja la celda junto con el gas cloro. La membrana que divide la celda en ánodo y cátodo, es hidrodinámicamente impermeable pero permite el paso de los iones sodio hidratados. El agua, de la cual se forman el hidrógeno y los iones hidroxilo en el cátodo, debe alimentar la cámara del cátodo. El hidrógeno y la solución de sosa cáustica, cuya concentración varía de 10% a 40%, son drenados de la cámara del cátodo.



**Figura III.1. Diagrama de funcionamiento de una celda de electrólisis cloro-álcali de membrana.**

Entre las funciones de la membrana está la de prevenir procesos colaterales; uno de los más importantes en términos de volumen es el transporte de agua (por electro ósmosis) a través de la membrana que acompaña el transporte del ion sodio y el transporte del ion hidroxilo desde el cátodo al ánodo, el cual debe ser prevenido por la membrana para evitar una reducción de la eficiencia de corriente debido a la pérdida de sosa en el cátodo y de la formación de cloratos y descarga de oxígeno en el ánodo<sup>11</sup>.

Las membranas generalmente son reforzadas con telas o láminas de PTFE o PTFE/rayón, que evitan que las películas se desgarren, ya que éstas tienen espesores de 0.1 a 0.2 mm ayudando a darles estabilidad dimensional. El envejecimiento de las membranas es atribuible al depósito de metales ligeramente solubles, especialmente sales de calcio, en la membrana<sup>12</sup>. Estas causan la destrucción irreversible de la estructura de la membrana al producir la formación de microporos, los cuales causan un decremento en la eficiencia de la corriente debido a la migración de los iones hidroxilo. Del mismo modo, los hidróxidos pueden depositarse en el lado anódico de la celda, produciendo un recubrimiento que lleva a un incremento en la resistencia eléctrica. Por esta razón, se requiere salmuera sumamente pura para la operación de la celda. Los métodos convencionales de purificación llegan a reducir el contenido de calcio hasta valores menores de 50 ppb.

### 1.3 El papel de las membranas poliméricas en las celdas electroquímicas.

La idea de usar una membrana conductora de iones en una celda electroquímica como un electrolítico polimérico sólido dio paso a la creación de una nueva tecnología. Sin embargo, debido al ambiente riguroso que prevalece en las celdas, el tiempo de vida de las mismas estaba limitado a la estabilidad de las membranas basadas en hidrocarburos disponibles en esa época. Un paso importante fue el desarrollo de membranas de intercambio iónico perfluoradas las cuales extendían la vida media a varias miles de horas en temperaturas de 100°C

Este concepto se aplica a una variedad de celdas electroquímicas como se muestra en la figura III.2, lo cual enfatiza la importancia de la investigación en membranas para aplicaciones en celdas electroquímicas, así como la importancia de la investigación en membranas en general.

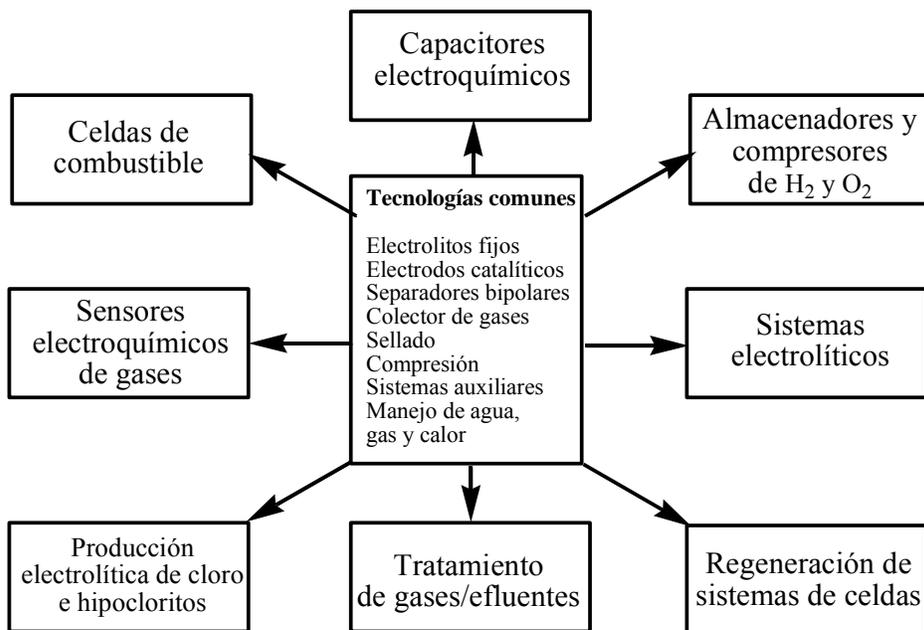


Figura III.2. Aplicaciones de alta tecnología en las que se ocupan membranas.

Las membranas de separación se han convertido en partes esenciales de la vida moderna debido a su aplicación en áreas de alta tecnología como la biotecnología, la nanotecnología y celdas de combustible, así como diferentes procesos de separación y purificación. Estos procesos son viables debido a los bajos requerimientos energéticos, así como la fácil adaptación de escala del diseño de las membranas. Avances logrados en la tecnología de membranas, especialmente en el diseño de nuevos materiales, hacen de esta tecnología un recurso competitivo frente a tecnologías más tradicionales, que son costosas energéticamente, económica y ambientalmente.

Históricamente, el progreso en el rendimiento de las celdas en términos de eficiencia y tiempo de vida ha estado relacionado al desarrollo de las membranas conductoras iónicas. Actualmente, los esfuerzos se concentran en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas conductoras, aunque un gran número de contribuciones científicas aún se centran en las membranas de Nafion<sup>13,14</sup>.

En las membranas de intercambio iónico las aplicaciones básicas del proceso de intercambio se basan en el principio de Gibbs-Donnan<sup>15</sup> y se han enfocado en resolver dos importantes problemas ambientales, la recuperación y enriquecimiento de iones valiosos y la remoción de iones contaminantes en agua de desperdicio<sup>16</sup>. Las membranas de intercambio iónico discriminan entre cationes y aniones, por lo que deben tener un alto número de trasporte para contra iones. Dichas membranas tienen el potencial para ser aplicadas en nuevos dispositivos para la separación de materiales iónicos, mas aun en soluciones multicomponentes, como la concentración electrolítica de agua de mar para producir cloruro de sodio, la desmineralización del agua salina, desalinización de quesos en soluciones de cuajo, desmineralización del jugo de caña, etc. En algunos casos, debido a la aplicación industrial que se le ha encontrado a iones específicos, se ha recurrido a membranas permselectivas a iones monovalentes<sup>17</sup>, así como a membranas permselectivas a protón<sup>18</sup>. Aparte de estas aplicaciones, muchas pruebas se han realizado, en que las membranas de intercambio iónico se han ocupado como sensores; sensores de humedad<sup>19</sup>, sensores de monóxido de carbono<sup>20</sup>, sensor de medicamentos<sup>21</sup> y poli electrolitos sólidos<sup>22</sup>, los cuales son nuevos fenómenos que pueden dirigirse a nuevas aplicaciones prácticas de las membranas de intercambio iónico.

### **1.3.1 Propiedades de las membranas conductoras iónicas utilizadas en celdas electroquímicas**

Algunas de las propiedades deseadas en una membrana que va a ser utilizada como conductor de iones en una celda electroquímica incluyen lo siguiente:

Estabilidad química y electroquímica en las condiciones de operación de la celda.

Conductividad de iones elevada para soportar las altas corrientes con una mínima resistividad y cero conductividad electrónica.

Estabilidad térmica e hidrolítica.

Propiedades químicas compatibles con los requerimientos de enlace para el ensamble electrodo membrana.

Una permeabilidad extremadamente baja a las especies reactantes para maximizar la eficiencia.

Rigidez mecánica y estabilidad en las condiciones de operación.

Alta durabilidad.

Las propiedades necesarias en un electrolito sólido polimérico pueden ser divididas en interfaciales y de bulto. Las interfaciales son importantes para la optimización de las reacciones entre las fases acuosas y la membrana. Las propiedades de bulto se relacionan con la conductividad de iones, la separación de gases y las propiedades mecánicas.

Todas estas propiedades tienen que ser consideradas y balanceadas en el desarrollo de una nueva membrana de intercambio iónico para aplicaciones en celdas electroquímicas. Esto se refleja en la capacidad de intercambio iónico y en la sorción de agua.

La capacidad de intercambio iónico de un polímero se define como el equivalente en masa seca a un mol de sitios activos, el cual es el recíproco del peso equivalente. Ambas cantidades se usan para caracterizar un material conductor o para comparar diferentes materiales entre ellos. Debe tenerse en cuenta que estos valores no son concluyentes, debido al hecho de que la química del esqueleto polimérico de diferentes compuestos lleva a diferentes relaciones masa/sitios de intercambio. Además, ésta es una medida como cantidad en bulto y no da indicación sobre la distribución de los sitios de intercambio a través del ancho de membrana, lo cual, evidentemente es de importancia para que los iones sean transportados todo el camino entre el ánodo y el cátodo.

Ya que los grupos iónicos necesitan disociarse para que el ión objetivo sea móvil, se espera que el contenido de agua en la membrana tenga una fuerte influencia en la conductividad. El transporte de iones ocurre ya sea por saltos de una molécula a la otra (mecanismo de Grotthus) o por el transporte neto de agregados de agua. Conforme el número de sitios intercambiadores de iones se incrementa, aumentará la hidrofiliidad del material, resultando en un incremento del contenido de agua en la membrana.

Las propiedades de algunas membranas comerciales usadas para intercambio iónico se presentan en la tabla III-2

Tabla III.2 Propiedades de membranas comerciales de intercambio iónico<sup>23</sup>

Membrana	Propiedades Estructurales	Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	Ancho (mm)	Contenido de Agua (%)	Resistencia por Área ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Permselectividad (%)
Neosepta CMX	Catiónica, PS/DVB	1.5 - 1.8	0.14 - 0.20	25 - 30	1.8 - 3.8	97
Neosepta AMX	Aniónica, PS/DVB	1.4 - 1.7	0.12 - 0.18	25 - 30	2.0 - 3.5	95
CMV	Catiónica, PS/DVB	2.4	0.15	25	2.9	95
AMV	Aniónica, PS/butadieno	1.9	0.14	19	2.0 - 4.5	92
61CXL38 6	Catiónica Heterogénea	2.6	0.63	40	9	-
Nafion 117	Catiónica Fluorinada	0.9	0.2	16	1.5	97
Nafion 901	Catiónica Fluorinada	1.1	0.4	5	3.8	96
HGC	Catiónica, PVC heterogénea	0.67 - 0.77	0.22 - 0.25	14	4.0 - 6.0	87
HGA	Aniónica, PVC Heterogénea	0.4 - 0.5	0.22 - 0.25	12	5.0 - 7.0	82

Estos parámetros frecuentemente presentan efectos opuestos, un alto grado de entrecruzamiento mejora la rigidez mecánica pero incrementa la resistencia eléctrica, mientras que la existencia de más cargas iónicas en la matriz de la membrana lleva a una baja resistencia eléctrica en decremento del grado de hinchamiento y una pobre estabilidad mecánica. Por lo que se requiere un balance entre las propiedades para desarrollar una buena membrana de intercambio iónico.

### 1.3.2 Principio de Gibbs-Donnan<sup>2</sup>.

Supóngase una solución de cloruro de sodio separada por una membrana semi-permeable de otra solución conteniendo una partícula negativamente cargada formando una sal  $R^- Na^+$ ; el volumen de ambas soluciones se considera igual. Los iones cloruro y sodio pueden pasar libremente a través de la membrana, pero no

la partícula R. Al llegar al equilibrio, la concentración (o mejor dicho la actividad) del cloruro de sodio en ambos lados del sistema debe ser la misma, por lo cual:

$$[\text{Na}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 = [\text{Na}^+]_i [\text{Cl}^-]_i \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

La condición de electro neutralidad también debe aplicar, por lo que la concentración de iones positivamente cargados en ambos lados de la membrana debe estar balanceada con la concentración de iones negativamente cargados. Por lo tanto:

$$[\text{Na}^+]_0 = [\text{Cl}^-]_0 \dots\dots\dots \text{Ecuación 2}$$

y

$$[\text{Na}^+]_i = [\text{Cl}^-]_i + [\text{R}^-]_i \dots\dots\dots \text{Ecuación 3}$$

Las ecuaciones (2 y (3) pueden ser sustituidas en la ecuación (1) para dar:

$$\begin{aligned}
 [\text{Cl}^-]_0^2 &= ([\text{Cl}^-]_i + [\text{R}^-]_i) [\text{Cl}^-]_i \\
 &= [\text{Cl}^-]_i^2 \left( 1 + \frac{[\text{R}^-]_i}{[\text{Cl}^-]_i} \right) \dots\dots\dots \text{Ecuación 4}
 \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]_i} = \sqrt{1 + \frac{[\text{R}^-]_i}{[\text{Cl}^-]_i}} \dots\dots\dots \text{Ecuación 5}$$

Lo cual resulta en la ecuación del equilibrio de Donnan para membranas, la cual demuestra que un electrolito cargado en un lado de una membrana semipermeable influenciará en la relación de concentraciones del ión difundible, el cual es transportado al lado opuesto de la membrana. Cuando [R-] es grande comparada con [Cl-]<sub>i</sub>, la relación será aproximada a  $\sqrt{[\text{R}^-]}$ . Si, por el contrario, [Cl-]<sub>i</sub> es muy grande con respecto a [R-], la relación se acerca a la unidad, observándose que la concentración de la sal es la misma a ambos lados de la membrana.

## 2. Membranas de transporte iónico

### 2.1 Estado del arte

El desarrollo de procesos basados en membranas de transporte iónico inició en 1890 con el trabajo de Ostwald<sup>24</sup> quien estudió las propiedades de las membranas semipermeables y descubrió que una membrana puede volverse impermeable para cualquier electrolito si es impermeable para su catión o su anión. Para ilustrar esto, se postuló que el “potencial de membrana” en la interfase entre la membrana y la solución que la rodeaba era una consecuencia de la diferencia de concentración entre ambos lados de la membrana. En 1911, Donnan<sup>25</sup> confirmó la presencia de esta interfase y desarrolló una ecuación matemática llamada “potencial de exclusión de Donnan”<sup>26</sup>. Sin embargo, los estudios relacionados con membranas de intercambio iónico empezaron en 1925 por Michaelis y Fujita quienes trabajaron con membranas coloidales de ácido débil<sup>27</sup>. En 1930, Söller presentó la idea de una membrana polimérica anfotérica conteniendo grupos tanto negativa como positivamente cargados y un nuevo modelo de transporte<sup>28</sup>. Durante los años 40 el interés en la aplicación industrial condujo al desarrollo de una membrana de intercambio iónico a base de un polímero orgánico para la poli condensación del fenol-formaldehído<sup>29</sup>. Simultáneamente, Meyer y Strauss propusieron un proceso de electrodiálisis en que membranas de intercambio aniónico y catiónico se alternaban para formar compartimentos paralelos entre dos electrodos<sup>30</sup>. Con el desarrollo de membranas de intercambio iónico de baja resistencia eléctrica y alta selectividad en 1950 por Juda y McRae<sup>31</sup> y Winger et al en 1953<sup>32</sup>, los procesos de electrodiálisis basados en membranas de intercambio iónico se incrementaron en áreas como desmineralización y concentración de soluciones electrolíticas. Desde entonces, las membranas de intercambio y la electrodiálisis se han convertido en materia de estudio para encontrar nuevas aplicaciones industriales y mejorar las existentes. Por ejemplo, en 1960, la primera producción de sal obtenida de agua de mar se realizó por Asahi Co. por medio de una membrana permselectiva monovalente<sup>33</sup>. En 1969 la invención de la electrodiálisis reversa logró evitar el depósito de sales en las membranas o los electrodos cuando se utilizaban tiempos prolongados de trabajo<sup>34</sup>, en 1970 una membrana intercambiadora de cationes basada en politetrafluoroetileno sulfonado llamada Nafión fue desarrollada por DuPont, lo que llevó a un uso a gran escala de esta membrana en la industria cloro-álcali y en los sistemas de almacenamiento de energía y celdas de combustibles<sup>35</sup>. Simultáneamente se desarrolló una membrana bipolar compuesta de una capa intercambiadora de cationes y una capa intercambiadora de aniones sobrepuestas por Chlanda en 1976<sup>36</sup>. El estímulo del desarrollo de nuevas membranas con mejores selectividades, menor resistencia eléctrica y propiedades térmicas, químicas y mecánicas mejoradas, han impulsado el uso de las membranas en otras industrias como en alimentos, medicinas, procesos químicos industriales, biotecnología y tratamiento de aguas de desecho.

Las membranas de transporte iónico se desarrollaron durante muchos años sobre el modelo de las membranas poliméricas orgánicas, en gran parte debido a las desventajas de un alto costo y malas propiedades electroquímicas que

presentaban las membranas preparadas a partir de materiales inorgánicos. Diversos materiales fueron estudiados, como la zeolita, bentonita o sales de fosfato<sup>37,38,39</sup> y se demostró que pueden soportar temperaturas de trabajo más altas que las membranas orgánicas. Buscando una membrana que pudiera compartir las características de ambos tipos, se desarrollaron en los años 90s las membranas híbridas orgánicas-inorgánicas de intercambio iónico las cuales han demostrado tener una buena respuesta para su aplicación en condiciones extremas, como altas temperaturas y ambientes altamente oxidantes<sup>40,41,42</sup>.

## **2.2. Clasificación estructural de las membranas de intercambio iónico<sup>43</sup>**

Tradicionalmente las membranas de intercambio iónico se han clasificado en membranas intercambiadoras de aniones y membranas intercambiadoras de cationes, dependiendo del tipo de grupos iónicos embebidos en su matriz. Las membranas intercambiadoras de cationes contienen fijos en su estructura grupos negativamente cargados como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^-$  etc., mientras que las membranas aniónicas contienen grupos positivamente cargados como  $-\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NR}_3^+$ ,  $\text{PR}_3^+$ , etc. Estos grupos, que se encuentran dentro de la matriz polimérica, permiten el paso de los iones para los cuales la membrana está diseñada al mismo tiempo que repelen los contra iones de éstos.

De acuerdo a la forma en que estos grupos cargados se encuentran colocados dentro de la matriz de la membrana de intercambio iónico, estas pueden ser subdivididas en homogéneas y heterogéneas. A su vez, cada una de estas categorías incluye diversos tipos de membranas, algunos de los cuales son mencionados en la tabla III.3.

### **2.2.1 Membranas homogéneas**

Las membranas homogéneas son aquellas que en un nivel macromolecular, se componen de un sólo esqueleto polimérico, sobre el cual se encuentran embebidos los componentes de la membrana. Generalmente presentan buenas propiedades electroquímicas con carencias en su rigidez mecánica.

Los métodos de preparación de membranas de intercambio homogéneas se pueden resumir en tres diferentes categorías: (i) polimerización o poli condensación de monómeros, con al menos uno de ellos conteniendo un residuo que puede sustituirse por un grupo aniónico o catiónico, (ii) introducción de compuestos aniónicos o catiónicos en una película sólida preformada, (iii) introducción de compuestos aniónicos o catiónicos en un polímero, seguido de la disolución del polímero y su vaciado para formar una película.

### **2.2.2 Membranas heterogéneas**

Las membranas de intercambio iónico heterogéneas se forman a partir de la incorporación de resinas intercambiadoras de iones en láminas de hule, PVC,

acrilonitrilo o alguna otra matriz maleable. Dichas membranas se pueden preparar ya sea: (i) incluyendo partículas intercambiadoras en películas inertes; (ii) moldear en seco la película inerte y los polímeros intercambiadores y luego extruirlos juntos, o (iii) dispersando las partículas de resina en una solución precursora de la película polimérica y permitir la evaporación del disolvente. Se considera que existe un mayor o menor grado de mezclas poliméricas dependiendo del grado de heterogeneidad presentado en la estructura de la membrana, heterogeneidad que depende de la incompatibilidad de los constituyentes como lo describe la química macromolecular<sup>44</sup>.

La distribución de diámetros de las partículas de resina afectan las propiedades electroquímicas y mecánicas de las membranas<sup>45</sup>. Se ha observado que el incremento en la carga de la resina en la membrana hace que ésta sea más frágil, mientras que entre más finas sean las partículas de resina, más flexible será la membrana. Esto se ha explicado en función de una inversión de fase, en que las partículas de resina se entrecruzan para formar la fase continua y el polímero pasa a ser la fase discreta; ya que la resina tiene una naturaleza más quebradiza, al ocurrir un impacto la propagación de la falla resulta sencilla y la membrana se rompe. Por otro lado, la disminución del tamaño de partícula de la resina afecta la capacidad de intercambio y la resistencia eléctrica, ya que a partículas más pequeñas la resina presenta mayor área superficial y un mayor número de grupos funcionales que participan activamente en el transporte de iones a través de la membrana.

Otro fenómeno que se observa en las membranas heterogéneas es la aparición de micro-vacíos entre las partículas de resina y las regiones del polímero, debido a la evaporación del solvente. La consecuencia de esto es que los micro-vacíos son suficientes para acomodar las moléculas de la fase líquida al solvatar la membrana, por lo que la membrana presenta una mayor estabilidad dimensional que las membranas homogéneas.

Tabla III.3. Clasificación de diversos tipos de membranas poliméricas

<b>Membranas Homogéneas</b>	
Funcionalizadas	Polimerizadas a partir de un monómero funcionalizado que actúa como intercambiador iónico. <sup>46, 47, 48</sup>
Ejemplos:	Membranas de estireno o vinilbenceno funcionalizadas, membranas perfluorinadas, membranas de poli(trifluoroestireno)
Co-polimerizadas	Polimerizadas de una mezcla de monómeros inertes y monómeros funcionalizados. <sup>49,50 51, 52</sup>
Ejemplos:	Membranas de PE/estireno, membranas de vinilo/vinilpiridina, resinas de fenol-formaldehido sulfonadas
Adicionadas	Películas poliméricas a las cuales se les adicionan especies iónicas. La naturaleza de estas especies dicta si la membrana es aniónica o catiónica. <sup>53, 54, 55</sup>
Ejemplos:	Membranas de polietersulfonas adicionadas con sulfatos, membranas aniónicas no entrecruzadas.
Membranas compuestas	Membranas adicionadas formadas por una membrana polimérica que se trata con una solución saturada de una mezcla ácido inorgánico / monómero.
Ejemplo:	Membranas de polibenzimidazol adicionadas con ácido fosfórico
Líquidas soportadas	Películas poliméricas que se sumergen en una disolución orgánica conteniendo los agentes extractantes <sup>56 57 58</sup>
Ejemplo:	Membranas de emulsión líquida, membranas de líquido en bulto
<b>Membranas Heterogéneas</b>	
Compuestas con partículas inorgánicas	Membranas impregnadas con óxidos altamente porosos
Ejemplo:	Membranas de Nafion / Aerosil SiO <sub>2</sub>
Nanocompuestas	Membranas adicionadas con nano partículas inorgánicas intercambiadoras de iones
Ejemplo:	Membranas sol-gel, membranas adicionadas con resinas de intercambio iónico

### 2.3 Otra clasificación de membranas de intercambio iónico

Por otra parte, dado que el transporte en las membranas de intercambio iónico se basa en la interfase formada entre el cuerpo de la membrana y el acarreador que permite el paso del soluto a través del bulto ha aparecido una amplia clasificación

de membranas de acuerdo a la forma que toma esta interfase. Desde las membranas de intercambio polimérico de red interpenetrante<sup>59 60 61</sup>, las membranas preparadas por el método de injerto<sup>62 63</sup> pasando a las membranas poliméricas de inclusión y las membranas híbridas orgánicas-inorgánicas. La clasificación es tan variada como los métodos de preparación de éstas. Debido a que en el presente trabajo los estudios se centraron en las membranas poliméricas de inclusión y las membranas híbridas de redes semi interpenetrantes a continuación se describen estos dos tipos de membranas.

### **2.3.1 Membranas Poliméricas de Inclusión (PIMs)**

Debido a la necesidad esencial de recobrar iones metálicos, así como la extracción de pequeños compuestos orgánicos en las industrias hidrometalúrgicas, biotecnológicas y en el tratamiento de aguas industriales, los científicos han puesto un especial énfasis en estudiar y mejorar la estabilidad de las membranas líquidas. Este trabajo ha conducido a un tipo de membrana líquida conocida como membrana polimérica de inclusión (PIM), también llamada polímero líquido<sup>64</sup>, líquido gelado<sup>65</sup>, polímero plastificado<sup>66</sup>, acarreador fijado<sup>67</sup> o membranas poliméricas de solvente<sup>68</sup>. Las PIMs se obtienen por formación de una película delgada, flexible y estable a partir de una solución conteniendo un extractante, un plastificante y un polímero base como triacetato de celulosa (CTA) o policloruro de vinilo (PVC). El resultado es una membrana auto-soportada que puede ser utilizada para separar selectivamente los solutos de interés en una forma similar que las membranas líquidas soportadas (SLM). Anteriormente se ha utilizado el PVC como soporte de las MLS<sup>69,70,71</sup>, pero en estos casos la concentración de PVC en la membrana era mucho menor que la ocupada en las membranas auto-soportadas.

Las PIMs retienen la mayoría de las ventajas de las SLMs exhibiendo una excelente estabilidad y versatilidad. Los menores coeficientes de difusión encontrados en las PIMs pueden ser contrarrestados con la creación de membranas más delgadas que sus contrapartes SLM. En muchos casos, han sido reportadas PIMs con mayores flujos que las SLMs<sup>72,73</sup>. En contraste con las SLMs, es posible preparar una PIM con una pérdida legible de acarreador durante el proceso de extracción con la membrana. Adicionalmente, la cantidad de agente acarreador puede ser reducida en gran medida, creando la posibilidad de usar extractantes costosos que en el pasado sólo se usaban para metales u orgánicos de alto valor. Esto sin lugar a dudas creará un mayor rango de aplicación para las PIMs.

Es interesante notar que las PIMs han sido utilizadas como sensores químicos por más de 30 años en la forma de electrodos selectivos de iones de membrana polimérica<sup>74</sup>. En 1970<sup>75</sup> se demostró que el líquido orgánico de un electrodo selectivo de calcio podía inmovilizarse en PVC para producir películas poliméricas con sensibilidad para calcio y selectividad iguales a las del líquido orgánico. Desde ese momento se han ocupado numerosas membranas de PVC para la detección potenciométrica de varios cationes y aniones.

Alrededor de la misma época, Bloch et. al.<sup>76</sup> demostraron que las membranas de PVC podían ser usadas para la separación de iones metálicos, a pesar de que los requerimientos para las características de la membrana eran un poco diferentes para las dos aplicaciones. En sensores, se requiere un rápido intercambio iónico o complejación del metal en la interfase muestra/membrana para rápidamente establecer la diferencia de potencial eléctrico pero el transporte del metal a través de la membrana debe ser mínimo. En la separación, se requieren reacciones interfaciales rápidas al igual que altos coeficientes de difusión del metal a través de la membrana para lograr un transporte de masa de la fuente a la fase receptora en un margen de tiempo razonable.

### **2.3.2 Membranas de intercambio iónico inorgánicas-orgánicas (híbridas)<sup>77</sup>**

Desde su desarrollo, el Nafion y otras membranas perfluorocarbonadas se han utilizado en las celdas electrolíticas. Sin embargo, las membranas sólo pueden operar a temperaturas menores a 100°C, arriba de esta temperatura sus propiedades de conductividad eléctrica, selectividad y, en algunos casos, su estabilidad química se ven afectadas. Sin embargo, se ha observado que, en general, el aumento de la temperatura en las celdas electrolíticas mejora el rendimiento. Las investigaciones extensivas para modificar el Nafion o crear nuevos compuestos poliméricos competitivos llevaron en los últimos 10 años al desarrollo de nuevas membranas híbridas con mejores cualidades, conteniendo diversos componentes inorgánicos, como son polímeros de silicio<sup>78</sup>, Montmorillonita<sup>79</sup>, dióxido de silicio<sup>80 81 82</sup>, dióxido de zirconio<sup>83</sup>, zeolita<sup>84 85 86 87 88</sup>, fosfato de zirconio<sup>89</sup> y muchos otros.

Un material híbrido puede ser definido como: (i) un compuesto de origen o composición mixta; (ii) un compuesto que contiene dos diferentes tipos de componentes que producen funciones o resultados similares; o (iii) un compuesto formado de materiales heterogéneos.<sup>90 91 92 93</sup>

Los materiales híbridos presentan un potencial para controlar y obtener una relación apropiada entre los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos para tener una conductividad suficiente mientras se mantiene la rigidez mecánica y la estabilidad morfológica. Otras mejoras incluyen una mejor estabilidad térmica, estabilidad morfológica, mejores propiedades mecánicas y una optimización en la toma de agua.<sup>94</sup> Los materiales híbridos han incrementado su importancia debido a esta mejora de sus propiedades, lo cual proviene de la unión entre los componentes<sup>95</sup>. En estos materiales, los polímeros orgánicos ofrecen flexibilidad estructural, procesamiento conveniente y propiedades electrónicas adecuadas. Los compuestos inorgánicos proveen el potencial para altas movilidades de los acarreadores, un amplio rango de propiedades magnéticas y dieléctricas así como estabilidad mecánica y térmica. Además de combinar estas características, fenómenos nuevos y mejorados pueden aparecer como resultado de la interfase entre los componentes orgánico e inorgánico.<sup>96, 97</sup>

Entre las muchas posibles aplicaciones de los materiales híbridos, se ha comenzado a explorar la síntesis de membranas con varias composiciones y propiedades, especialmente membranas intercambiadoras de iones híbridas. Estas membranas pueden sintetizarse por varias rutas, incluyendo sol-gel, intercalación, mezcla, polimerización in-situ, auto ensamblaje molecular, etc.; aunque el proceso sol-gel es por mucho el más extendido.<sup>98, 99</sup> Comparadas con las membranas de intercambio híbridas aniónicas, las membranas catiónicas han llamado más la atención porque su estabilidad térmica permite su aplicación como separadores de celdas de combustible.<sup>100, 101, 102</sup>

Las propiedades que pueden ser obtenidas de los materiales híbridos dependen de la naturaleza de los enlaces e interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos. Esto ha llevado a que se caractericen en dos diferentes clases.<sup>103</sup>

La Clase I corresponde a los sistemas donde no existen enlaces covalentes o ión-covalentes entre los componentes orgánicos e inorgánicos. En dichos materiales, los varios componentes presentan sólo interacciones débiles, al menos en términos de sobreposición de orbitales, tales como enlaces de puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones  $\pi$ - $\pi$  o fuerzas electrostáticas.

La Clase II corresponde a los materiales donde al menos una fracción de los componentes orgánicos e inorgánicos están ligados a través de enlaces químicos fuertes; covalentes, ión-covalentes o enlaces acido-base de Lewis.

## 2.4 Componentes de una membrana poliméricas

La naturaleza y características de las membranas están considerablemente influenciadas por la naturaleza y cantidad de cada uno de sus componentes. Cada membrana polimérica incluye los siguientes componentes:

### 2.4.1 Materiales poliméricos<sup>104</sup>

El término polímero viene de la palabra griega *poly* (“muchos”) y *mers* (“unidades”). Literalmente, un polímero consiste de miles de unidades químicas repetidas, llamadas *monómeros*, y llegan a tener pesos moleculares dentro del rango de  $10^3$  a  $10^7$  g/mol.

Como ejemplo se considera al monómero etileno, el cual es un hidrocarburo consistente en dos átomos de carbono enlazados por un doble enlace covalente. Bajo condiciones específicas, este doble enlace puede romperse permitiendo a los átomos de carbono formar un nuevo enlace covalente con átomos vecinos; incluso un etileno en las mismas condiciones. Si “n” número de etilenos se enlazan de esta manera, la composición química de la molécula resultante será  $C_{2n}H_{4n}$ , de manera que los etilenos individuales forman ahora una cadena polimérica conocida como polietileno. El proceso de hacer reaccionar químicamente un monómero para formar una cadena se le conoce como polimerización.

Es de notar que es difícil asignar un peso molar específico a un polímero, ya que las moléculas dentro del seno del compuesto tienen diferentes longitudes. El peso molecular promedio de la muestra se incrementa conforme el proceso de polimerización progresa. Otra medida del tamaño de la molécula polimérica es el grado de polimerización, definido como la relación entre el peso molecular promedio de la molécula polimerizada y el peso del monómero que compone la cadena.

El grado de polimerización de una muestra depende de las condiciones en que haya polimerizado, y afecta todas las propiedades físicas del polímero (fuerza mecánica, rigidez, densidad, coeficiente de expansión térmica, etc.).

La estructura molecular de un polímero puede incluirse en uno de tres tipos: lineal, ramificado y entrecruzado.

Los polímeros lineales se pueden representar como eslabones en una cadena, donde cada eslabón representa un monómero, y las cadenas tienden a ser muy largas. En el bulto de la muestra, estas macromoléculas se enredan y enroscan juntas a medida que se incrementa el tamaño de la cadena polimérica. A una escala macroscópica la rigidez de este tipo de polímeros se relaciona tanto con el peso molecular como con estos enredos.

Si una cadena se compone de unidades que son idénticas, se le conoce como homopolímero. Si por el contrario se componen de dos o más unidades separadas y distintas se le llama copolímero. En los copolímeros lineales, al azar las unidades aparecen sin ningún orden dentro de la cadena lineal; mientras que en los copolímeros de bloque las diferentes moléculas forman segmentos continuos de la cadena que se van alternando.

Los polímeros ramificados se componen de cadenas relativamente cortas que están enlazadas a un esqueleto principal más largo por medio de enlaces covalentes. Debido a que el aumento del número de ramas también aumenta el enredo entre las moléculas, el efecto neto es un aumento de la rigidez del polímero. La mayoría de los polímeros ramificados se componen de la misma unidad química en las ramas y el esqueleto principal, pero existen algunos donde las ramas se forman de un polímero diferente. A estos materiales se les llama copolímeros injertados.

Diversos polímeros se han empleado en la fabricación de membranas. Frecuentemente, la capacidad de un polímero para ser empleado en una membrana se define por su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ , temperatura a la cual un sólido amorfo, como el vidrio o un polímero, se vuelve cristalino al enfriarse, o suave al calentarse). El valor de  $T_g$  debe encontrarse por debajo de la temperatura de trabajo. Como consecuencia, la membrana diseñada será lo suficientemente fluida bajo estas condiciones, permitiendo la difusión de los componentes de la membrana y presentando conductividades iónicas razonables.

Si los polímeros se caracterizan por presentar valores altos de Tg (por ejemplo, el valor de Tg del PVC de alto peso molecular es 80 °C), el uso de plastificantes será necesario. Si al contrario, el polímero se caracteriza por valores bajos de Tg, el uso de plastificantes no es obligatorio. De esta forma, se evita el riesgo de lixiviación del plastificante.

**Tabla III.4. Propiedades físicas de los tres polímeros más comúnmente usados en las PIMs<sup>104</sup>**

Polímero	Dispersión másica usada en las PIMs	Peso Molar	Tg (°C)	Tm(°C)	Características del polímero
Policloruro de vinilo (PVC)	90 - 180	12.7	80	205	Poca Cristalinidad, alta rigidez
Triacetato de celulosa (CTA)	72 - 74	17.3	-----	302	Termofijo, alto grado de cristalinidad, adecuada rigidez
Tributirato de celulosa (CTB)	120	47.4	-----	207	Termofijo, alto grado de cristalinidad, adecuada rigidez

#### 2.4.2 El ionóforo (agente acarreador)

El transporte en las PIMs se realiza por medio de una especie complejante o intercambiador de iones llamada agente acarreador. El complejo o par iónico formado entre el analito y el acarreador es solubilizado en la membrana y así se facilita el transporte a través de ella.

Mucha de la investigación realizada en las PIMs ha sido conducida utilizando acarreadores comerciales para procesos de intercambio en solventes (Tabla III.5), pero sus propiedades fisicoquímicas en la membrana no han sido plenamente estudiadas. Aunque las reacciones involucradas en la superficie de la membrana son esencialmente las mismas que en los sistemas de extracción con solventes, los procesos de transporte a través de la membrana apenas son observados. Uno de los principales objetivos al momento de sintetizar una PIM es maximizar el flujo de los complejos formados a través de la membrana, mientras se mantiene la eficiencia y selectividad del acarreador.

La estructura molecular y la química involucrada en la complejación y proceso de transporte están entre los factores más importantes que gobiernan la selectividad de la membrana. Es por esto que la selección de un acarreador adecuado es vital para el funcionamiento de la membrana.

Tabla III.5. Ejemplos de acarreadores reportados para su uso en PIMs<sup>104</sup>

Tipo de acarreador	Ejemplos	Selectividad
<b>Básicos</b>		
Amina cuaternarias	Aliquat 336	Au (III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), pequeños sacáridos, aminoácidos, ácido láctico
Aminas terciarias	TOA, trialquil aminas	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Piridina y derivados	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
<b>Ácidos y quelantes</b>		
Hidroxioximas	LiX 84-1	Cu(II)
Hidroxiquinolinas	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
b-Dicetonas	Benzoilacetona, dibenzoilacetona, benzoiltrifluoroacetona	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm (III), Tb(III), Er(III), Lu(III)
Ácidos alquil fosfóricos	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Ácidos carboxílicos	Ácido láurico, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
<b>Neutros o solvatantes</b>		
Ésteres de ácidos fosfóricos	TBP	U(VI)
Ésteres de ácidos fosfónicos	DBBP	As(V)
Otros	CMPO, TODGA, TOPO, polietilenglicol	Pb(II), Ce(III), Cs, Sr(II)
<b>Macrocíclicos y macromoleculares</b>		
Éteres corona y arenos de caliz	DC18C6, BuDC18C6	Na, K, Li, Cs, Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), picrato
Otros	Batofenantrolina, Batocuproína	Lantánidos

### 2.4.3 Plastificantes<sup>121</sup>

Las cadenas moleculares individuales entre las PIMs se mantienen juntas debido a la suma de las fuerzas de Van der Waals junto con las interacciones polares centralizadas. Esto tiene el efecto de producir una película rígida con una estructura tridimensional dentro de la matriz polimérica.

Debido a que el flujo difusivo de los materiales dentro del polímero se ve negativamente influenciado por esta rigidez, el uso de un plastificante para conferir flexibilidad a la membrana es frecuente.

Un plastificante es un compuesto que penetra entre las cadenas del polímero, disminuyendo las fuerzas intermoleculares entre éstas, debido a las interacciones que produce con sus propios grupos polares. La mayoría son compuestos orgánicos que contienen un grupo alquilo hidrofóbico con uno o varios grupos polares.

Los plastificantes han sido objeto de extensos estudios, aunque las características fisicoquímicas de la interacción polímero-plastificante son complejas y no completamente entendidas. Entre las características generalmente deseadas en un plastificante se encuentran: buena compatibilidad con el polímero base, baja volatilidad, baja viscosidad, constante dieléctrica alta, buena resistencia a la migración del polímero base, bajo costo y baja toxicidad.

Cuando la concentración de plastificante es menor a un valor crítico, ocurre que la membrana se vuelve más rígida y quebradiza. Esta concentración mínima depende del plastificante y del polímero base, en una relación que se conoce en la industria como  $phr_{min}$  (partes de plastificante por 100 partes de polímero en masa). El  $phr_{min}$  depende del peso molecular del plastificante y del peso molecular de una unidad helicoidal del polímero. Para una membrana de PVC, el peso de la unidad helicoidal es 875 g/mol y el  $phr_{min}$  puede ser calculado por la ecuación 6:

$$phr_{min} = \frac{M. M. \text{ plastificante}}{875} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 6}$$

Por otro lado, el uso de un exceso de plastificante puede presentar problemas debido a que el exceso de plastificante migre o exude hacia la interfase membrana / solución y forme una barrera adicional al transporte de iones a través de la membrana. Aún más, un exceso de plastificante puede reducir significativamente la rigidez mecánica de la película, produciendo que sea inútil para ciertas aplicaciones y disminuyendo el flujo de los iones a través de la membrana.

Un modelo aceptado del transporte de iones a través de la membrana es el de difusión de los acarreadores, el cual se puede observar como referencia a la

relación de Stokes – Einstein (Ecuación 7). Esta relación nos indica que una esfera de radio  $R$  inmersa en un fluido tiene una difusión inversamente proporcional a la viscosidad del medio (y por consiguiente la del plastificante), siendo este un parámetro importante que regula el flujo de transporte en las PIMs. Varios autores han reportado una relación lineal entre la viscosidad del plastificante y el flujo de iones metálicos a través de membranas de PVC y CTA. (105,106,107)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R'} \dots\dots\dots\text{Ecuación 7}$$

Donde:  $D$  es la constante de difusión,  $R'$  el radio de la esfera,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura, y  $\eta$  la viscosidad.

### 3. Mecanismos de Transporte

Tanto las SLMs como las PIMs involucran un transporte selectivo del analito de una disolución acuosa a otra por medio de la membrana que las separa. Este transporte consiste a grandes rasgos en dos procesos: (i) la transferencia del soluto a través de las dos interfaces y (ii) la difusión por el bulto de la membrana. El primero de estos procesos es similar en ambos tipos de membranas, pero como las PIMs son distintivamente diferentes de las SLMs en su composición y morfología, los mecanismos de difusión en el bulto de la fase polimérica son muy diferentes. A pesar de que esto implica que los mecanismos de transporte no sean idénticos, los fundamentos utilizados para las SLM<sup>108</sup> son particularmente útiles para elucidar los mecanismos de transporte observados en las PIMs.

De acuerdo con la literatura<sup>109</sup>, existen 3 pasos principales los cuales caracterizan el transporte de un analito de la solución de alimentación a una receptora. (Fig. 3.3). En el primer paso, el analito, después de difundir a través de la capa acuosa estancada en la interfase solución de alimentación / membrana, reacciona con el acarreador en la interfase para formar un complejo, el cual es transportado a través de la interfase y reemplazado por otra molécula del acarreador. En el segundo paso, el complejo difunde a través de la membrana hacia la solución de recobro. Finalmente, en la interfase membrana/ solución de recobro, el complejo se disocia

Una membrana con acarreador de sitio fijo tiene el inconveniente, frente una membrana líquida, de que el complejo está inmovilizado en la película polimérica, por lo que los mecanismos de transporte deben de ser diferentes a los observados en las membranas líquidas. Cussler<sup>110</sup> presentó una teoría para acarreadores en cadena en la cual aproxima el comportamiento de una membrana de inclusión a una membrana líquida.

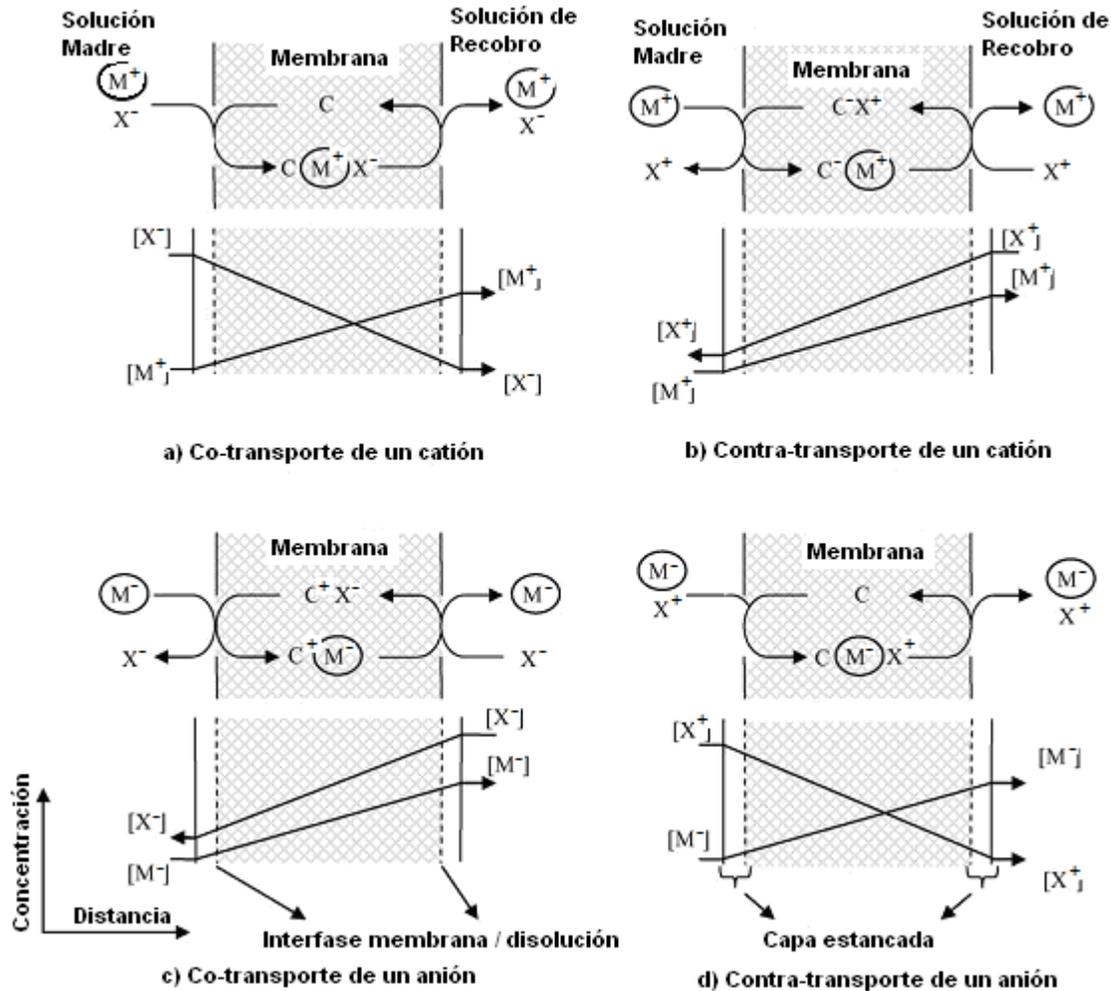


Figura III.3. Modelos de transporte de soluto en membranas de intercambio iónico

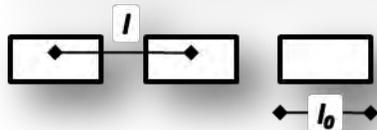
En una membrana líquida ocurre un flujo del soluto a través de ella por medio de la difusión libre del complejo acarreador-soluto y se asume que en las reacciones de complejación ocurren únicamente en las interfaces de la membrana. Adicionalmente los coeficientes de difusión del acarreador complejado y no complejado son iguales, lo cual significa que la suma de las concentraciones de estas dos especies es igual a la concentración total del acarreador. Finalmente se asume que en las reacciones interfaciales entre el acarreador, el soluto y el complejo son rápidas.

En una membrana con acarreadores encadenados se sigue considerando que el acarreador es insoluble en la solución adyacente y, además, que el soluto es insoluble en la membrana. Igual que antes, el soluto reacciona rápida y selectivamente con el acarreador en las interfaces de la membrana para producir el complejo. A diferencia de la situación anterior el complejo producido por la reacción soluto-acarreador no puede difundir de un lado de la membrana hacia el otro debido a que el acarreador está anclado a la cadena polimérica y la difusión

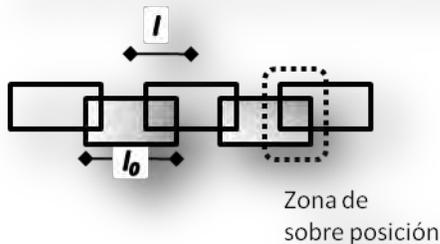
de dicha cadena es cercana a cero. La cadena lateral conteniendo el complejo pudiera mostrar cierta difusión intramolecular, agitándose alrededor de una posición de equilibrio. Es durante esta agitación que puede encontrar un segundo acarreador no complejo, la cual conduce a un intercambio del soluto entre los acarreadores. De esta manera el soluto puede pasar de un acarreador al siguiente a través de la membrana.

Poniendo estas ideas en un modo más cuantitativo, podemos asumir que una membrana de acarreadores encadenados es una estructura laminar en que el acarreador está localizado en capas de un ancho  $l$  (figura III.4). Cada acarreador se puede mover una distancia  $l_0$  alrededor de su posición de equilibrio, pero ningún acarreador puede moverse permanentemente de una capa a otra. En otras palabras, la difusión sólo es permitida a través de una distancia  $l_0$  alrededor de las posiciones de equilibrio en una de las capas. También asumimos que ningún soluto no complejo puede existir dentro de la membrana.

(a) A bajas concentraciones de acarreador



(b) A altas concentraciones de acarreador



**Figura III.4 Difusión de solutos debido a acarreadores encadenados. Se asume que la membrana consiste de acarreadores a la distancia  $l$  y que se pueden mover una distancia  $l_0$ . Cuando  $l < l_0$  la transferencia de soluto puede ocurrir entre estos acarreadores encadenados.**

Podemos observar entonces dos casos importantes. Primero si  $l > l_0$ , entonces no hay un flujo del soluto a través de la membrana. Es decir, el soluto puede reaccionar en la superficie de la membrana para producir el complejo, y este complejo puede difundir alrededor del punto donde está encadenado pero no puede ser pasado de un acarreador a otro. El flujo del soluto es igual a cero. Cuando  $l < l_0$ , un acarreador complejo que difunda alrededor de su posición de equilibrio puede acercarse a un segundo acarreador no complejo. Este puede reaccionar y, por tanto, producir un flujo del soluto.

Estos dos casos se pueden observar cuando se revisa una gráfica de flujo contra concentración del acarreador, notándose que el flujo es igual a cero hasta que la

concentración de acarreador llega un valor crítico, que se conocen como umbral de percolación. Este umbral se debe a que, si asumimos que la distribución del acarreador es azarosa en la membrana, la distancia entre las moléculas del acarreador  $l_0$  se acercará más a  $l$  mientras mayor sea la cantidad de acarreador dentro de la membrana, lo cual permitirá a una cadena del acarreador llegar a la siguiente.

Esta teoría implica que una membrana con acarreador encadenado puede presentar muchas de las características del flujo de una membrana móvil, pero sólo cuando se presenta ciertas características. La primera, a un umbral de percolación sin el cual no puede llevarse a cabo el flujo. Segundo, las cadenas de acarreador deben de tener cierta movilidad para que pueda llevarse a cabo la difusión facilitada. Tercero, el coeficiente de difusión aparente en una membrana de acarreador encadenado no es resultado de la difusión del complejo acarreador-soluto, sino a la cinética química de la complejación.

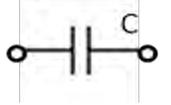
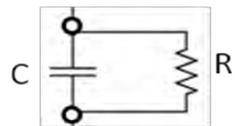
#### **4. Caracterización de las membranas de transporte iónico**

##### **4.1 Análisis electroquímico**

###### **4.1.1 El modelo RC de transporte de masa**

Muchos modelos matemáticos se han desarrollado para analizar el fenómeno de transporte facilitado en membranas de acarreador de sitio fijo. Se han observado dos modos de transporte que operan paralelamente, un modo de difusión normal a través de la matriz y un modo mediado a través del acarreador. Este fenómeno de transporte de masa es análogo al de la transferencia de electrones a través de un circuito resistor-capacitor (RC) en paralelo cuando se aplica un voltaje alterno. La figura III.5 muestra la analogía entre el transporte de masa en una membrana de acarreador de sitio fijo y un circuito de RC.

Cuando se aplica un voltaje alterno a un circuito RC el capacitor momentáneamente guarda la carga eléctrica desde un lado de alto potencial, para después transferirla a uno de menor potencial en el campo de un voltaje alterno. Así, el flujo total de electrones en el circuito RC es la suma de la corriente debida al resistor y al capacitor. Como se mencionó previamente, la función de un capacitor frente a un voltaje alterno es análoga al de un acarreador de sitio fijo en una membrana. La propiedad de un acarreador se expresa normalmente por la carga,  $Q$ , la cual es equivalente a la concentración del complejo de acuerdo a la analogía entre la corriente eléctrica y el transporte de masa.

Membrana	Circuito eléctrico
Matriz	
Acarreador	
Transporte Facilitado	

**Figura III.5. Analogía esquemática entre la transferencia de masa en una membrana y la transferencia de electrones en un circuito RC**

Se asume en este modelo que la cantidad total de acarreador en la membrana puede ser representada por un capacitor y que el soluto no puede difundir a través del bulto, con lo que se diseñan una serie de analogías mostradas en la tabla III.6

**Tabla III.6. Analogía entre la transferencia de electrones en un circuito RC y la transferencia de masa en una membrana facilitada**

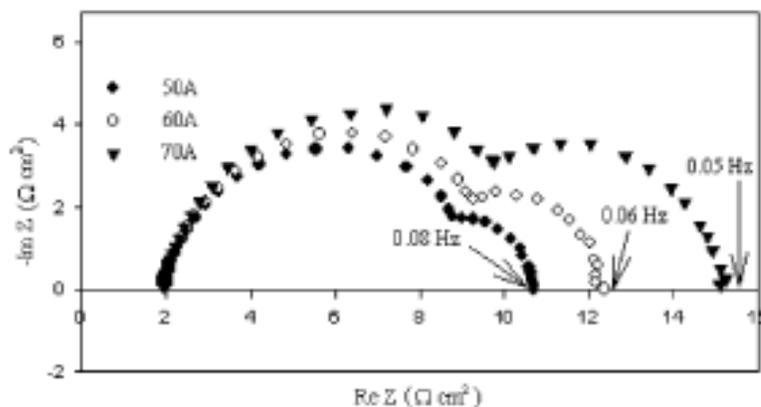
	Transferencia de electrones	Transporte de Masa
<b>Ley gobernante</b>	Ley de Ohm $J = -\sigma \frac{\delta V}{\delta x}$	Ley de Fick $J = -D \frac{\delta \Phi}{\delta x}$
<b>Fuerza motriz</b>	Gradiente de Voltaje $\frac{\delta V}{\delta x}$	Gradiente de concentración $\frac{\delta \Phi}{\delta x}$
<b>Proporcionalidad</b>	Conductividad	Coefficiente de difusión
<b>Capacitor</b>	$\sigma$ Carga $q=CV$	D Complejo Solutio-acarreador $C_{AB}=C_B^0 K \Phi_A / (1+\Phi_A)$

Donde: J (flux), V (voltaje),  $\Phi$  (concentración), x (posición), q(carga), C (capacitancia),  $C_{AB}$  (concentración del complejo AB),  $C_B^0$  (Concentración inicial del acarreador) K (Cte formación del complejo)

#### 4.1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

En EIS se aplica un pequeño voltaje de corriente alterna o una señal de perturbación de la corriente a la celda, y se miden la amplitud y fase de la señal resultante como función de la frecuencia. Esto puede ser repetido a través de un amplio intervalo de frecuencias. Básicamente, la impedancia es una medida de la habilidad del sistema para impedir el paso de la corriente eléctrica, así esta técnica puede mostrarnos varias fuentes de pérdida de la polarización en un corto tiempo y ha sido ampliamente aplicada a celdas de combustible en un número de estudios recientes. Los usos de EIS en celdas de combustible utilizando membranas poliméricas incluyen el estudio de reacciones de reducción de oxígeno<sup>111, 112</sup>, caracterización de la difusión<sup>113</sup>, evaluación de la resistencia óhmica y las propiedades del electrodo como resistencia de transferencia de carga y capacitancia de doble capa<sup>114</sup> y evaluación y optimización del ensamble electrodo membrana<sup>115</sup>.

Los espectros de impedancia son convencionalmente realizados en forma de Bode y Nyquist. Al realizar el trazo Bode, la amplitud y la fase de la impedancia se obtienen como función de la frecuencia, mientras que en el trazo Nyquist la parte imaginaria de la impedancia se representa contra la parte real a cada frecuencia. La figura III.6 muestra un espectro típico de impedancia para celdas de combustible que utilizan membranas poliméricas en la forma Nyquist con dos arcos, donde la frecuencia se incrementa de derecha a izquierda<sup>116</sup>. El arco a altas frecuencias refleja la combinación de la capacitancia de la doble capa en las capas de electrocatalisis, la resistencia efectiva de la transferencia de carga y la resistencia óhmica. El arco de bajas frecuencias siempre refleja la impedancia debida a limitaciones en el transporte de iones<sup>117 118</sup>.



**Figura III.6** Espectro típico de impedancia de una celda de combustible a base de una membrana polimérica intercambiadora de protones

Muchos investigadores han estudiado la transferencia de carga de las capas de electrocatalisis en el cátodo, la cual es representada por el arco de altas frecuencias. La resistencia óhmica, que incluye la resistencia de la membrana

junto con las capas de difusión del soluto, las placas bipolares y las resistencias de contacto, es dada por la parte real del punto de mayor frecuencia en dicho arco. Se asume que cualquier cambio en este valor durante la operación es causado por un cambio en la resistividad iónica de la membrana debido a la hidratación de la membrana. Así, la resistencia de alta frecuencia es siempre una medida del contenido de agua en la membrana.

## **4.2 Análisis térmicos**

Los análisis termogravimétricos (TGA) se utilizan para estudiar la estabilidad térmica de las membranas, especialmente para poner en evidencia los intervalos de temperatura en que comienza la descomposición de éstas mediante la determinación de la pérdida de peso en función de un aumento de temperatura. Los cambios en el peso se asocian con procesos de transición y degradación.

Los análisis térmicos diferenciales (DTA, de las siglas en inglés) involucran un cambio de la temperatura del polímero en función de una velocidad de calentamiento. Esto demuestra cambios en la capacidad calórica del polímero, lo cual evidencia cambios estructurales o rearrreglos internos en el material, como pueden ser los debidos a un cambio de fase.

## **4.3 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier**

Esta técnica se basa en el estudio de las vibraciones de los enlaces entre los átomos de una molécula. Un espectro se obtiene al hacer incidir radiación infrarroja a través de una muestra para luego determinar la absorción presente. La frecuencia de absorción corresponde a una frecuencia de vibración específica de los enlaces de la molécula.

Los análisis de infrarrojo nos permiten no sólo conocer los componentes de las membranas, sino observar la estabilidad estructural de las membranas después de someterlas a diversos tratamientos. La aparición o desaparición de señales indican una modificación de los componentes de la misma.

## **4.4 Análisis elemental**

El análisis elemental es una técnica que nos permite conocer la relación en peso de un determinado elemento dentro de una muestra. Se emplea principalmente para conocer la fórmula molecular de un compuesto desconocido.

Ya que los métodos de preparación de las membranas no nos permiten controlar la cantidad de extractante o plastificante que se conserva en la matriz de la membrana, se utilizará el análisis elemental para conocer la concentración de ambos en la membrana.

#### **4.5 Resonancia magnética nuclear (RMN)**

La resonancia magnética nuclear estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos bajo la influencia de un campo magnético externo. Cada núcleo se ve afectado por dicho campo, así como por los campos magnéticos creados en su entorno por núcleos cercanos y su distribución electrónica. Esto nos permite dilucidar estructuras moleculares que de otra manera sería difícil observar, así como la existencia y naturaleza de enlaces entre los átomos.

La RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  es un método de gran utilidad para la elucidación de estructuras de polisiloxanos. La información que se obtiene va desde la caracterización detallada de las diferentes unidades estructurales, hasta la interacción entre la fase inorgánica y la fase orgánica dentro de la membrana.

#### **4.6 Difracción de rayos X**

El proceso de difracción de rayos X consiste en la dispersión de los rayos por las nubes electrónicas que rodean a los átomos de una estructura cristalina, originando un patrón de difracción más o menos regular. Este patrón de difracción nos habla de la regularidad (cristalinidad) de la estructura observada.

Generalmente los polímeros son amorfos con regiones cristalinas dispersas en el seno del material.

#### **4.7 Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido se basa en la conductividad de un haz de electrones sobre una superficie que se ha tratado para hacerla conductora. La superficie a observar se bombardea con electrones, los cuales viajan sobre dicha superficie y el tiempo que tardan en recorrerla es detectado por un equipo computacional, el cual ocupa dicha información para dibujar el contorno del material analizado.

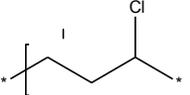
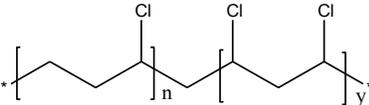
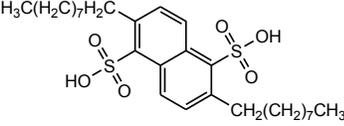
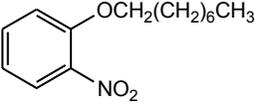
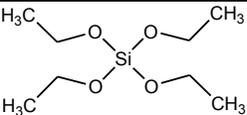
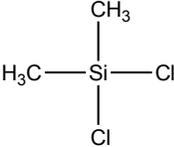
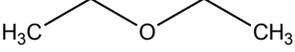
Esta técnica permite observar estructuras sumamente pequeñas, las cuales no serían observables ni aun con el microscopio óptico. Esto nos permite estudiar el corte transversal de las membranas formadas, así como su superficie.

## IV. EXPERIMENTAL

### 1. Reactivos

En la tabla IV.7 se enlistan las especificaciones de los reactivos utilizados en la parte experimental del trabajo<sup>119</sup>

Tabla IV.7 Reactivos utilizados en la parte experimental

Reactivo	Marca	Fórmula molecular	Especificaciones
Poli(cloruro de Vinilo) (PVC)	Aldrich	 [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl] <sub>n</sub>	Masa molar del monómero: 62.49882 g/mol. Peso molecular promedio: 233,000 g/mol. Densidad: 1.39g/cm <sup>3</sup> . Tg: 82 °C, Punto de fusión 100-260°C. Cristalinidad 19%. Calor específico 0.9 kJ/(kg*K). Absorción de agua 0.04-0.4%
Poli(cloruro de Vinilo) Clorado (CPVC)	Sekisui	 [C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl] <sub>x</sub>	Contenido de cloro: 67%. Densidad 1.56g/cm <sup>3</sup> . Punto de fusión: 212 °C. Tg: 106-118°C
Ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNDSA)	Aldrich	 (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	55% p/p en isobutanol. Masa molar: 540.78 g/mol. Densidad: 0.98 g/cm <sup>3</sup> . Punto de ebullición 101°C.
orto-Nitrofenilooctiléter (o-NPOE)	Aldrich	 O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Pureza, 99%. Masa molar 251.32 g/mol. Densidad: 1.04g/cm <sup>3</sup> . Punto de ebullición 197-198 °C.
Tetraetoxisilano (TEOS)		 Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Pureza > 99%. Masa molar 208.33 g/mol. Densidad: 0.933g/cm <sup>3</sup> . Punto de ebullición 168°C.
Diclorodimetilsilano (DCIDMetSi)		 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Si	Masa molar 129.06 g/mol. Densidad: 1.064g/cm <sup>3</sup> . Punto de fusión: -76°C. Punto de ebullición 70°C.
Tetrahidrofurano	J.T. Baker	 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Pureza > 99%. Masa molar 72.11 gr/mol. Densidad: 0.88 gr/cm <sup>3</sup> . Punto de ebullición: 66°C.
Éter etílico	J.T. Baker	 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pureza > 96.5%. Masa molar 74.12 g/mol. Densidad: 0.72 g/cm <sup>3</sup> . Punto de ebullición: 35°C.

## 2. Preparación de las Membranas

### 2.1 Preparación de membranas poliméricas de inclusión (PIM) de PVC y C-PVC

Se disolvieron cantidades determinadas de PVC (0.05 – 0.15 g) o C-PVC(0.05 – 0.20 g), NPOE(0 – 0.20 g) y DNDSA(0 – 0.30 g) en 10 mL de tetrahidrofurano. Después de agitar 2 horas, la mezcla homogénea fue vertida en una caja Petri de teflón (5 cm de diámetro), permitiéndose la evaporación del disolvente por 48 horas. Finalmente la membrana fue retirada después de adicionar agua fría. El espesor de la membrana determinado con un micrómetro digital (Fowler IP54), se encontró en el intervalo de 75 – 250  $\mu\text{m}$ .

### 2.2 Preparación de las membranas híbridas de PVC.

Estas membranas se prepararon de manera similar a la descrita en el apartado anterior para las PIM, adicionando 50 – 150  $\mu\text{L}$  de la fase de silanos preparada previamente.

### 2.3 Síntesis de la fase de silanos

Esta fase se preparó por el procedimiento descrito a continuación<sup>120</sup>: se disolvieron 4mL de diclorodimetilsilano en éter (10 mL) y se agregaron 1.5 mL de agua en alícuotas de 0.5 mL cada 30 minutos. Al terminar, una fase acuosa fue distinguible. Debido a la reacción exotérmica entre el diclorodimetilsilano y el agua, se utilizó un baño de hielo para regular la temperatura. La fase orgánica fue recuperada, deshidratada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y filtrada. Para obtener la red entrecruzante, se añadió 1 mL de tetraetoxisilano a la fase orgánica. La reacción se esquematiza en la figura IV.7. Después de un reposo de 30 min, la fase de silanos se agregó a la solución de la membrana en THF para formar las membranas híbridas.

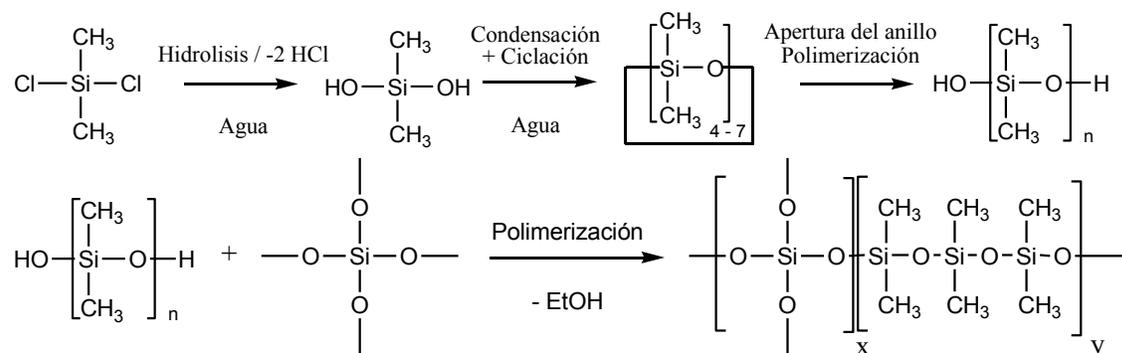


Figura IV.7 Síntesis de la fase de silanos.

### 3. Caracterización de las membranas

#### 3.1 Espesor de la membrana

El espesor de la membrana se determinó por medio de un micrómetro digital y corroboró con ayuda de un microscopio electrónico (Jeol 5900LV, a un voltaje de 20kV bajo vacío con un haz de electrones retrodispersados.)

#### 3.2 Hidratación

Todas las membranas fueron equilibradas en agua destilada durante 24 hrs antes de realizar los experimentos. Las determinaciones de permeabilidad hidráulica dan información sobre el transporte de los componentes a través de la membrana bajo presión hidrostática. La presencia de orificios en la membrana no sólo aumenta la permeabilidad hidráulica sino que invalida cualquier aplicación. La integridad de la membrana se determinó colocando la membrana húmeda sobre un papel absorbente. Una solución 0.2% de Rosa de Bengala se depositó sobre la superficie de la membrana. La no observación de manchas de tinte en el papel, permitió considerar que la membrana estaba íntegra y podía ser utilizada para pruebas de permeabilidad hidráulica.

La cantidad de agua absorbida por las membranas se puede definir como la diferencia en peso entre la membrana seca ( $W_s$ ) y húmeda ( $W_h$ ). Una muestra se equilibró en agua desionizada durante 48 h, una vez removida el agua superficial de la muestra se determinó el peso de la membrana hinchada. A continuación la muestra se secó a temperatura constante (20°C) hasta que se llegó a un peso constante. La cantidad de agua sorbida se determinó como un por ciento del peso (S) y se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$S = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100\% \dots\dots\dots \text{Ecuación 8}$$

#### 3.3 Porosidad

La porosidad de la membrana  $\tau$  (volumen de agua libre dentro de la membrana después de la absorción por unidad de volumen de membrana húmeda) se obtuvo mediante la ecuación 9<sup>121</sup>:

$$\tau = \Delta V / (1 + \Delta V) \dots\dots\dots \text{Ecuación 9}$$

Donde  $\Delta V$  designa el incremento de volumen de la membrana con la absorción del agua por unidad de volumen de membrana seca. La capacidad de hinchamiento de la membrana determina no sólo su estabilidad dimensional, sino también su selectividad, resistencia eléctrica y permeabilidad hidráulica. Depende de la naturaleza de la polaridad del material polimérico y su densidad de entrecruzamiento.  $\Delta V$  se estimó utilizando la ecuación 10:

$$\Delta V = (W_h - W_d) \rho_d / \rho_w W_d \dots\dots\dots \text{Ecuación 10}$$

Donde  $\rho_d$  es la densidad de la membrana seca y  $\rho_w$  es la densidad del agua, la cual entra a la membrana.

### 3.4 Capacidad de intercambio protónico (CIP)

La CIP se determinó por titulación ácido-base. Las membranas en forma ácida fueron transformadas a su forma sódica por inmersión en NaCl 0.5M por 24hrs para liberar los iones  $H^+$ . Los protones en disolución fueron titulados con NaOH 0.01 M en presencia de la membrana. El número de moles de  $H^+$  en la disolución equivalen a la carga en la membrana muestra. La CIP teórica se calculó del número de moles de DNDSA en la membrana, determinado por análisis elemental de S.

$$CIP_{(Teorico)} = \frac{M_{DNDSA} \times 2H^+}{gr\ membrana} \dots\dots\dots \text{Ecuación 11}$$

La concentración de iones fijos puede ser calculada por:

$$A_f = \frac{CIP}{S} \dots\dots\dots \text{Ecuación 12}$$

### 3.5 Conductividad Protónica

La conductividad protónica de la membrana se determinó por EIS utilizando un potencióstato Solartron 1287 controlado por computadora acoplado a un analizador de impedancia Solartron 1260. Los datos experimentales fueron adquiridos y analizados usando el software Zplot y Zview. Las medidas de impedancia fueron realizadas en membranas previamente equilibradas en agua destilada usando una celda electroquímica con dos electrodos de acero inoxidable. Los electrodos se separaron por dos anillos de polietileno que permitían la exposición de  $1\text{cm}^2$  (área geométrica) de la membrana. Los espectros de impedancia electroquímica fueron obtenidos entre las frecuencias de 0.1 Hz a 1 MHz con una colección logarítmica de los datos de 7 pasos por década.

La amplitud de la perturbación fue de 10 mV del potencial aplicado. Las mediciones de impedancia electroquímica fueron realizadas a un sesgo de potencial de 0 mV. La conductividad eléctrica de la membrana fue calculada usando la resistencia medida de la membrana a través de la ecuación 13.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \dots\dots\dots \text{Ecuación 13}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica (S/cm) del material, L es el ancho de la membrana (cm), R la resistencia medida de la membrana (R) y A el área geométrica de la membrana.

### 3.6. Estabilidad Térmica

Los termogramas se obtuvieron con un sistema de análisis térmico Mettler-Toledo Star (calorímetro de escaneo diferencial DSC 821 y un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851e) empleando el software STAR 8.10 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire en un intervalo de temperatura de 25-600°C.

### 3.7. Caracterización FTIR

Algunas características estructurales y de estabilidad química de las membranas fueron determinadas usando un espectrómetro infrarrojo PerkinElmer Spectrum GX acoplado con un accesorio muestreador de ATR de diamante. (DureSampl IR II de SensiIR Technologies). Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 – 580 cm<sup>-1</sup> usando el software Spectrum QUANT v4.51.

### 3.8. Análisis elemental de C, N, H, S

El estudio de análisis elemental se realizó en membranas secadas a 20°C durante 12 horas con la ayuda de un Analizador Elemental Fisons EA1108, para obtener los valores de por ciento en peso de los elementos N, C, H y S.

### 3.9. Resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si

Los espectros de RMN <sup>29</sup>Si y <sup>13</sup>C se obtuvieron con un espectrómetro de RMN Bruker ASX3000 de 300 MHz, procesando los datos en el programa Mest Re-C 2.3a 1996-2000. Las muestras fueron colocadas en un rotor de óxido de zirconio

### **3.10. Difracción de rayos X de ángulo bajo (DRXab)**

La difracción de rayos X de ángulo bajo se realizó en membranas secas. El estado seco de las membranas se obtuvo después de someterlas a 20°C durante 24hrs. Todas las medidas se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Siemens D5000 con radiación Ka de Cu (30kV y 40 mA). La velocidad de barrido fue de 2° por minuto y a temperatura ambiente, ocupando un filtro de Ni.

### **3.11 Microscopía SEM**

Las imágenes de microscopía de barrido se obtuvieron con un microscopio Jeol 5900LV, a un voltaje de 20kV bajo vacío con un haz de electrones retrodispersados.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Preparación de las membranas

#### 1.1. Preparación de las membranas poliméricas de inclusión (PIM) de PVC y C-PVC

Se prepararon membranas utilizando PVC o al C-PVC como soporte polimérico, al DNDSA como acarreador iónico y NPOE como plastificante. En cada caso se prepararon membranas blanco conteniendo ya sea únicamente el soporte polimérico o el soporte polimérico con el plastificante.

Los intervalos de composiciones en los que se trabajó se muestran en las figuras V.8.a y V.8.b para las membranas preparadas con PVC o C-PVC, respectivamente. Estas membranas se probaron con unas gotas de tinte rosa de bengala para demostrar su integridad (ausencia de macroporos), así como a pruebas de espectroscopía de impedancia. Para las membranas preparadas con ambos soportes, se encontró que para concentraciones relativamente altas de plastificante y acarreador (superior al límite de formación mostrado en las figuras) las membranas obtenidas no eran homogéneas o presentaban orificios en su estructura, debiéndose esto posiblemente a la poca miscibilidad de los componentes de la membrana.

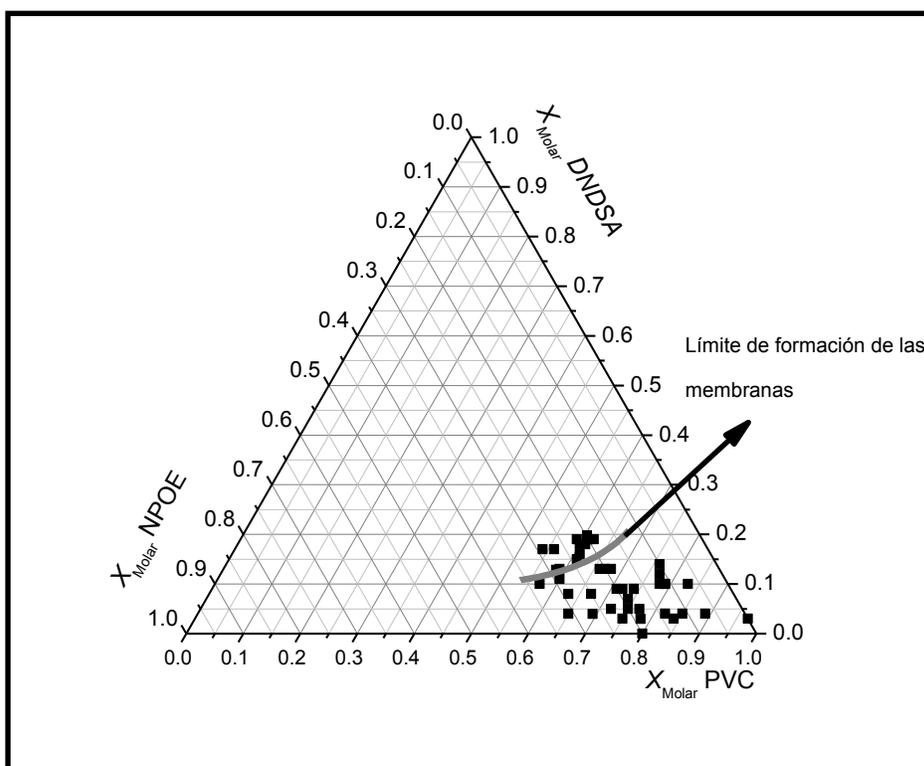
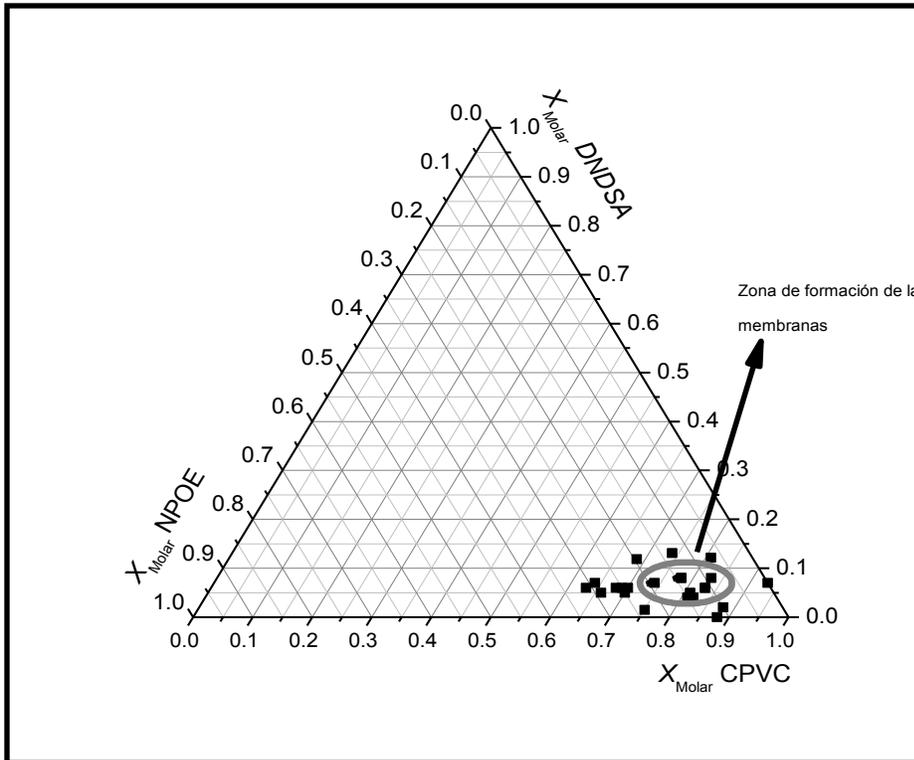


Figura V.8.a Diagrama ternario de fracción molar de los componentes de las membranas PIM basadas en PVC como soporte polimérico



**Figura V.8.b Diagrama ternario de fracción molar de los componentes de la membrana PIM basadas en C-PVC como soporte polimérico**

## 1.2. Preparación de las membranas híbridas de PVC y C-PVC

Se prepararon las membranas utilizando los mismos componentes que las membranas poliméricas de inclusión, pero añadiendo en este caso la matriz de polisiloxano como fase inorgánica. Igualmente se prepararon membranas blanco conteniendo el soporte polimérico orgánico y la red inorgánica.

La figura V.9.a muestra los intervalos de composiciones de trabajo de los componentes DNDSA, NPOE y mezcla de silanos para las membranas preparadas empleando como matriz polimérica orgánica el PVC. En estas membranas el contenido de PVC se fijó en  $1.7 \times 10^{-3}$  moles para estudiar la relación molar fase inorgánica/ fase orgánica (fi/fo). Se encontró que una relación fi/fo cercana a 1 producía membranas con las mejores características estructurales. Al igual que con las PIM, la integridad de las membranas fue probada utilizando rosa de bengala y mediante espectroscopía de impedancia. Cuando se utilizó el C-PVC (Figura V.9.b) como la matriz polimérica se obtuvieron en todos los casos membranas estructuralmente no homogéneas, presentándose macroporos en la superficie, por lo que no se pudieron obtener membranas que resultaran útiles para los experimentos de conductividad protónica, a pesar de lo anterior fueron caracterizadas estructural y térmicamente para comparar sus propiedades con las de PVC. En este caso la cantidad de soporte polimérico se fijó en  $2.2 \times 10^{-3}$  moles para estudiar la relación Fase inorgánica/ Fase orgánica.

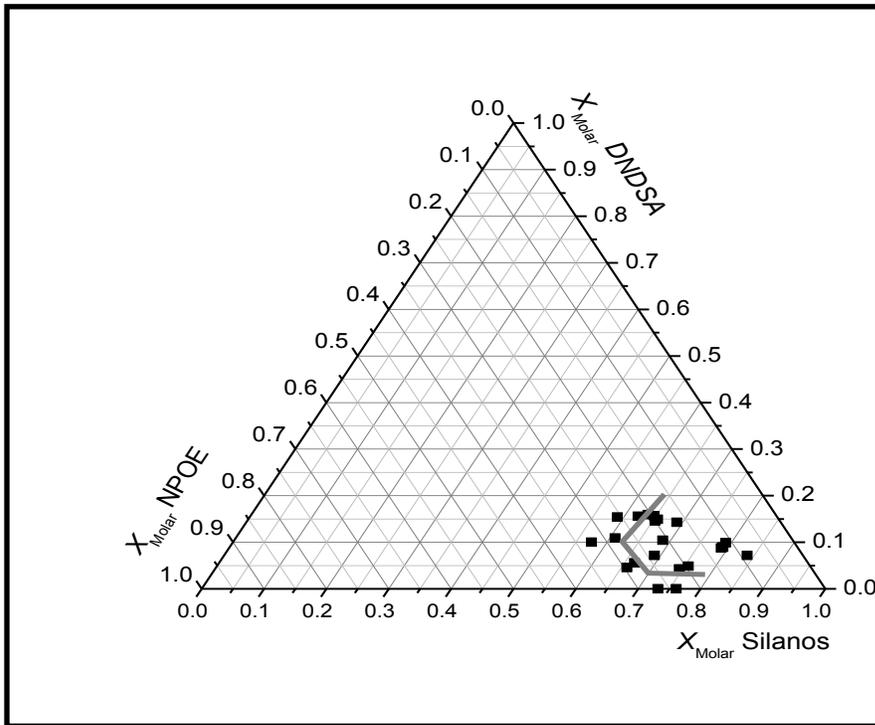


Figura V.9.a Diagramas ternarios de fracción molar de los componentes DNDSA, NPOE y mezcla de silanos de las membranas híbridas a base de PVC

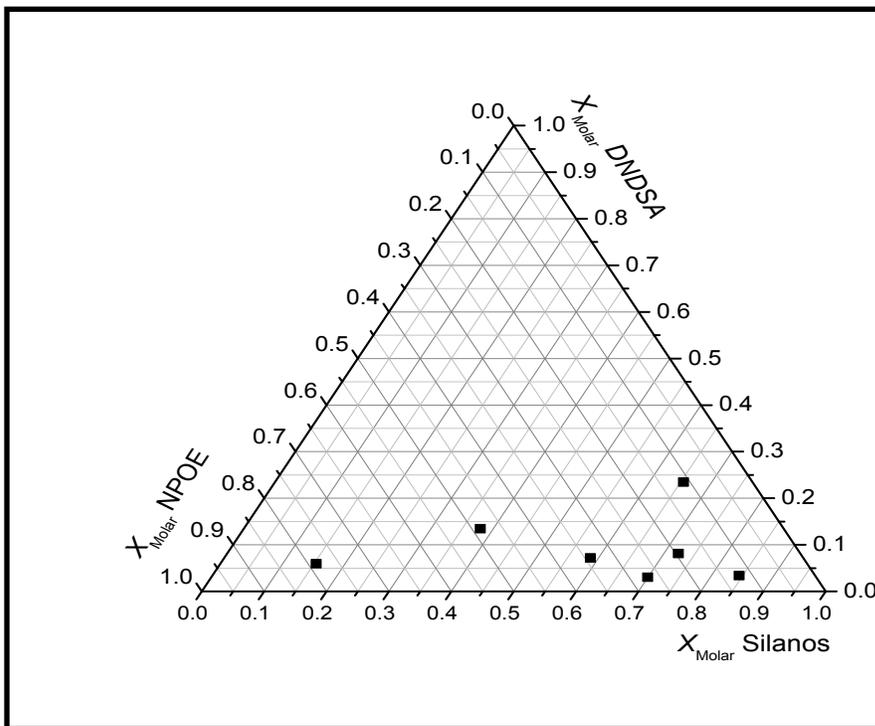


Figura V.9.b Diagramas ternarios de fracción molar de los componentes DNDSA, NPOE. y mezcla de silanos de las membranas híbridas a base de CPVC

## 2. Caracterización de la fase de silanos

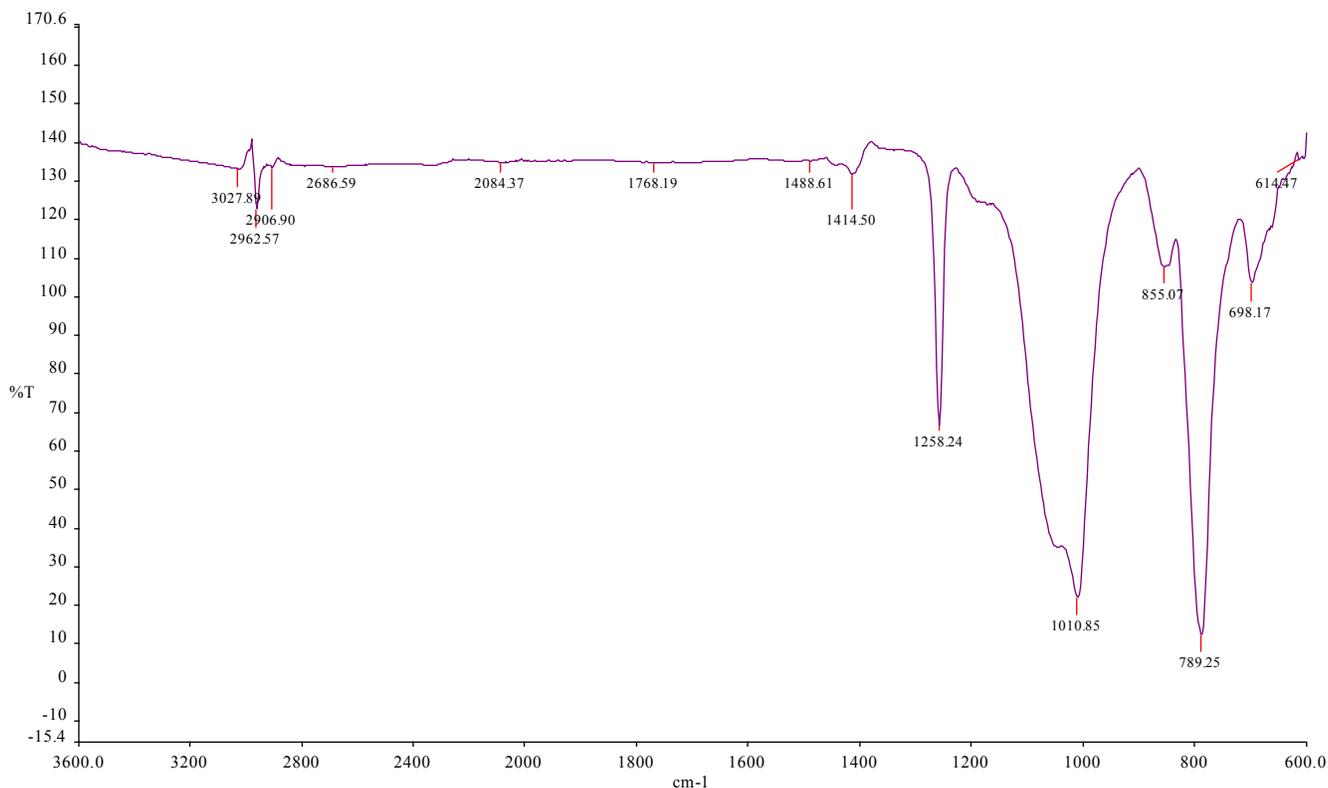
La fase de silanos fue analizada por medio de espectroscopía de infrarrojo así como resonancia magnética nuclear ( $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ ) para determinar su estructura y grado de polimerización.

De la figura V.10., el avance de la reacción de hidrólisis se puede observar a partir de la aparición de una banda fina en  $1090\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$  (estiramientos Si – O – Si). La polimerización de las cadenas de siloxanos es evidente al aparecer dos bandas en  $1085\text{ cm}^{-1}$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se caracterizan porque su intensidad relativa y su ancho dependen del tamaño de la cadena de polisiloxanos; una cadena cíclica dará como resultado una única banda mientras que una cadena lineal dará el aspecto de un único pico ancho (el traslape de ambos picos).

El espectro de infrarrojo de la fase de silanos nos indica que la fase inorgánica es un polisiloxano lineal conteniendo enlaces  $\text{Si-CH}_3$

$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Grupo químico
698	D	Doblamiento fuera del plano de SiO-H de siloxanos terminales
789	I, f	Rotación del enlace Si - C del Si-CH <sub>3</sub>
850	D	Estiramiento del grupo terminal -OSiCH <sub>3</sub>
1080-1010	I, a	Movimientos vibracionales del enlace Si - O - Si
1258	I, f	Vibraciones simétricas del grupo Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
~ 3000	D	Estiramientos del enlace C-H del CH <sub>3</sub>

Forma de las señales. D: débil, I: Intensa, f: fina, a: ancha.



**Figura V.10. Espectro de FTIR de la fase inorgánica de silanos**

La figura V.11 y la tabla V.9 muestran las señales características de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  realizado para la fase de silanos. Se puede observar una sola señal definida para el carbono del metilo enlazado al silicio. ( $\delta$  0.86) que debe corresponder a los metilos provenientes del DCIDMetSi. No se observan señales correspondientes a los etóxidos del TEOS por lo que se infiere que todos fueron hidrolizados<sup>122</sup>. En el espectro de  $^{29}\text{Si}$  se pueden observar señales en la región entre -20 a -40 ppm del espectro las cuales son características de polisiloxanos D, el valor de esta señal suele disminuir conforme aumenta la longitud de la cadena sustituyente R. Las señales en -22.7 y -24.9 indican que se tiene una cadena de dimetilpolisiloxanos.

Es de notar que no se observan señales en la zona de -80 a -120 las cuales corresponderían a polisiloxanos Q como los formados por el entrecruzante TEOS

Tabla V.9 Señales representativas para $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$ de la fase de silanos		
Técnica	Ppm	Núcleo atómico
$^{13}\text{C}$	0.86	$[(\text{C}^*\text{H}_3)_2\text{SiO}_2]_x$
$^{29}\text{Si}$	-20 a -40	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{R} \end{array} \right]-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$
	-24.9	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}^*\text{O}_2]_x$

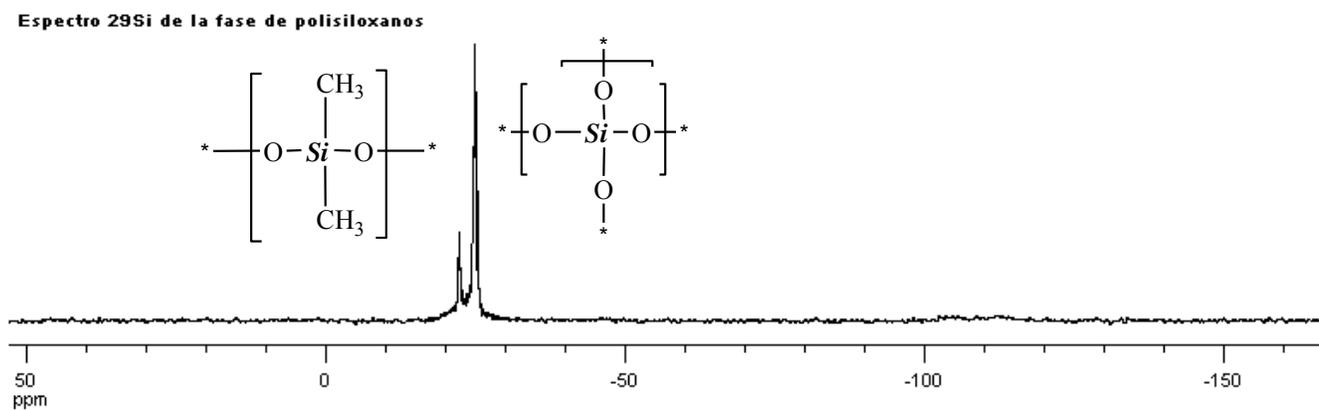
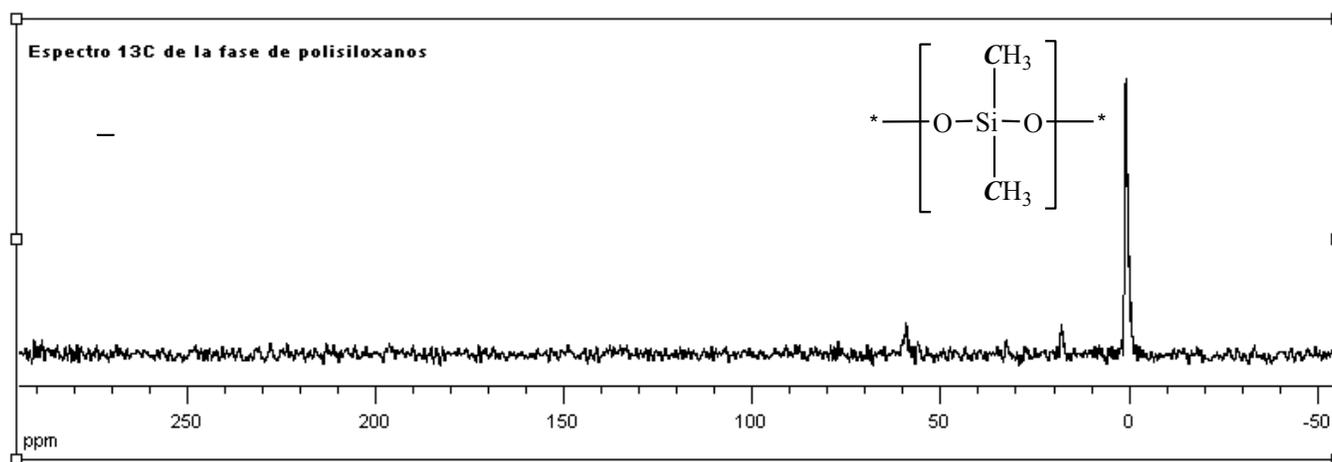


Figura V.11 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  para la fase de silanos

### 3. Caracterización de las membranas

Para los siguientes experimentos se sintetizaron varias membranas tanto PIMs como híbridas con ambos soportes poliméricos. La composición de estas membranas se fijó en el momento de la preparación empleando concentraciones en las cuales se obtuvieron membranas con buenas propiedades y fijando la relación DNDSA / NPOE de tal manera que se pudiera analizar y comparar la influencia del soporte polimérico y de la presencia de la red de polisiloxanos.

Se sintetizaron blancos conteniendo únicamente el soporte polimérico, pero su magnitud en las características de interés reportadas en este trabajo son inapreciables o inexistentes, por lo tanto no se reportan.

#### 3.1. Absorción de agua

Se hicieron pruebas, de la manera descrita en la parte experimental de este trabajo, para determinar el contenido de agua en las membranas PIMs e híbridas después de 48 horas de hidratación de la manera descrita en la parte experimental de este trabajo. La tabla V.10 muestra una comparación en los valores obtenidos para los cuatro grupos de membranas.

Tabla V.10 Contenido de agua para las membranas preparadas				
	PVC	CPVC	hyPVC	hyCPVC
Peso húmeda	0,025 g	0,034 g	0,024 g	0,035 g
Espesor húmeda	0,07 mm	0,15 mm	0,10 mm	0,21 mm
Peso seca	0,020 g	0,021 g	0,019 g	0,025 g
Espesor seca	0,05 mm	0,10 mm	0,07 mm	0,13 mm
Contenido de agua (S)				
Promedio	19,3%	37,4%	20,8%	31,0%
La composición de las membranas es 0.05 g NPOE, 0.15 g DNDSA, 0.1 g PVC o 0.15g C-PVC y 0.1g Silanos en las membranas híbridas				

Estos resultados muestran que las membranas preparadas con CPVC son más gruesas y que el contenido de agua es mayor en relación a las preparadas con PVC. Esto en parte es debido a que las membranas con CPVC son menos hidrofóbicas y pueden presentar una mayor separación de las cadenas del polímero por la presencia de los átomos adicionales de cloro lo que ocasiona una mayor capacidad de hinchamiento y, por tanto, mayor hidratación. En el caso de las membranas de PVC y hyPVC la diferencia de hidratación no es muy significativa. Esto se puede explicar porque el PVC es hidrofóbico y la mezcla de silanos está tan entrecruzada que no permite más incorporación de agua que la

propia del polímero. Por otra parte, el decremento en la hidratación entre las membranas de CPVC y hyCPVC se puede explicar también con base en lo anterior aunado al hecho de que como se verá más adelante se presenta una disminución considerable en la porosidad promedio.

### 3.2 Densidad de la membrana

Con objeto de determinar el incremento de volumen de la membrana con la absorción del agua por unidad de volumen de membrana seca se obtuvo la densidad de la membrana seca, la cual se muestra en la tabla V.11.

	PVC	CPVC	hyPVC	hyCPVC
Peso membrana seca (g)	0,043	0,0136	0,0203	0,0279
Peso Picnómetro (g)	16,077	16,077	16,077	16,077
Peso Pic+H <sub>2</sub> O (g)	26,547	26,546	26,545	26,548
Densidad Agua (g/dm <sup>3</sup> )	1,0469	1,0468	1,0468	1,0470
Peso Pic+H <sub>2</sub> O+Memb (g)	26,547	26,548	26,554	26,548
Peso agua desplazada (g)	0,043	0,011	0,011	0,028
Volumen agua desplazada (dm <sup>3</sup> )	0,041	0,011	0,011	0,027
Densidad membrana (g/dm <sup>3</sup> )	1,04	1,20	1,82	1,03

El incremento de la densidad entre las membranas de PVC y hyPVC se explica en función del grado de entrecruzamiento de la red de silanos y la interacción relativamente fuerte entre la matriz orgánica e inorgánica lo cual aumenta el contenido de materia por unidad de volumen. La diferencia entre las membranas de CPVC y hyCPVC se puede deber a que no hay una interacción importante entre la matriz orgánica y la matriz inorgánica en presencia del disolvente cuando se preparan las membranas, lo que ocasiona poca miscibilidad de las fases y favorece la formación de espacios vacíos dentro de la membrana a los cuales el agua no podrá acceder, aumentando el volumen total de la membrana.

### 3.3 Porosidad

La porosidad promedio de las membranas se determinó como el volumen de agua libre dentro de la membrana por unidad de volumen de membrana húmeda utilizando las ecuaciones 2 y 3 (sección 3.1), los resultados se muestran en la tabla V.12.

	PVC	CPVC	hyPVC	hyCPVC
Peso membrana húmeda	0.025 g	0.034 g	0.024 g	0.035 g
Peso membrana seca	0.020 g	0.021 g	0.019 g	0.025 g
Densidad membrana	1.042 g / cm <sup>3</sup>	1.196 g / cm <sup>3</sup>	1.816 g / cm <sup>3</sup>	1.032 g / cm <sup>3</sup>
Densidad del agua	1.046 g / cm <sup>3</sup>			
Cambio en volumen	24.9 %	70.8 %	45.7 %	39.5 %
Porosidad Promedio	19.94 %	41.45 %	31.36 %	28.30 %

De acuerdo con estos valores se puede establecer que las membranas siguen el siguiente orden de hinchamiento: CPVC, hyPVC, hyCPVC y PVC

### 3.4 Capacidad de intercambio iónico

Se obtuvo la concentración de iones fijos (Af) promedio en las membranas utilizadas en las anteriores comparaciones, mediante las ecuaciones 4 y 5. Los resultados se muestran en la tabla V.13

	PVC	CPVC	hyPVC	hyCPVC
Eq H+ / g	8.07 x 10 <sup>-5</sup>	1.27 x 10 <sup>-4</sup>	6.21 x 10 <sup>-5</sup>	4.68 x 10 <sup>-5</sup>
CIP (Teórico)*	8.19 x 10 <sup>-4</sup>	7.45 x 10 <sup>-4</sup>	5.95 x 10 <sup>-4</sup>	4.53 x 10 <sup>-4</sup>
% H+ Intercambiados	9.84%	17.05%	10.4%	10.33%
Contenido de agua (S)	19,3%	37,4%	20,8%	31,0%
Af	4.18x10 <sup>-4</sup>	3.40x10 <sup>-4</sup>	2.99x10 <sup>-4</sup>	1.51x10 <sup>-4</sup>
*Los valores de CIP teóricos han sido calculados con base en los resultados de determinación de azufre por análisis elemental				

La cantidad de protones disponibles está relacionada con la hidratación de la membrana. Se observa que al aumentar la capacidad de hidratación de éstas la cantidad de protones disponibles aumenta.

En el caso de la membrana de CPVC y la membrana hyCPVC el aumento de los protones disponibles concuerda con la toma de agua, debido a que al aumentar la cantidad de agua en la membrana se facilita la interacción entre la fase acuosa y los protones dentro de la matriz.

### 3.5 Conductividad Protónica

Se realizaron estudios de impedancia electroquímica para determinar las capacidades eléctricas de las diferentes membranas preparadas así como su estabilidad química. Los estudios se realizaron con membrana recién preparadas a excepción de lo que se indique más adelante.

#### 3.5.1 Membranas PIMs

En la figura V.12 se muestran los espectros de impedancia de las membranas PIMs

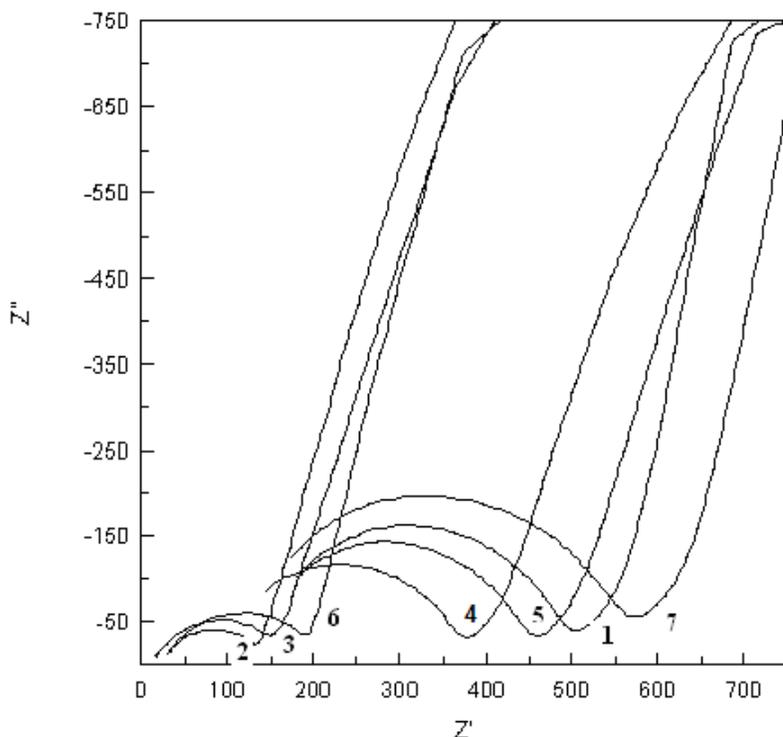


Tabla V.14 Relación molar de las membranas PIMs basadas en PVC como matriz polimérica

Membrana	Relación Molar <i>DNDSA/NPOE</i>
1	0.00 (Blanco)
2	0.72
3	0.80
4	1.08
5	1.48
6	2.27
7	2.57

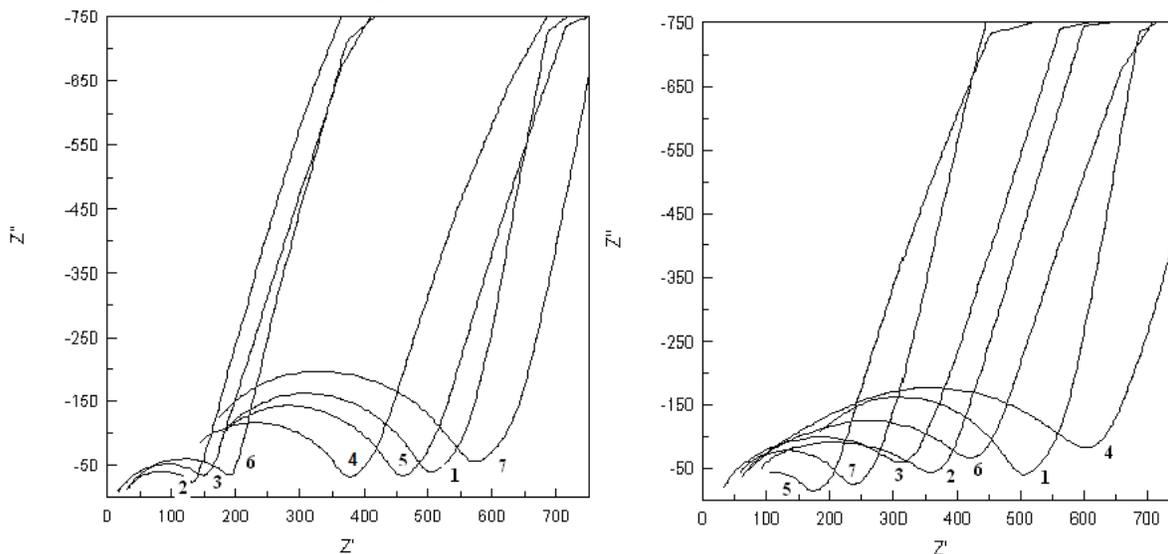
Membranas conteniendo 0.1 g de PVC como matriz polimérica

Figura V.12. Comparación de espectros de impedancia de membranas PIMs a base de PVC.

Se puede observar que entre la relación DNDSA / NPOE al momento de la preparación de las membranas y la conductividad de las mismas existe una dependencia. Se encontró que la menor impedancia correspondía a valores molares de DNDSA / NPOE cercanos a 0.7, conforme aumentaba esta relación la conductividad protónica disminuía debido a la disminución de la concentración de sitios ácidos dentro de la membrana.

## Pruebas de estabilidad de las membranas PIMs

Las membranas PIMs fueron caracterizadas por impedancia inmediatamente después de ser obtenidas, se estabilizaron en agua destilada durante 7 días y se procedió a realizar la misma caracterización. La figura V.13 se presentan los espectros obtenidos antes y después del tratamiento.

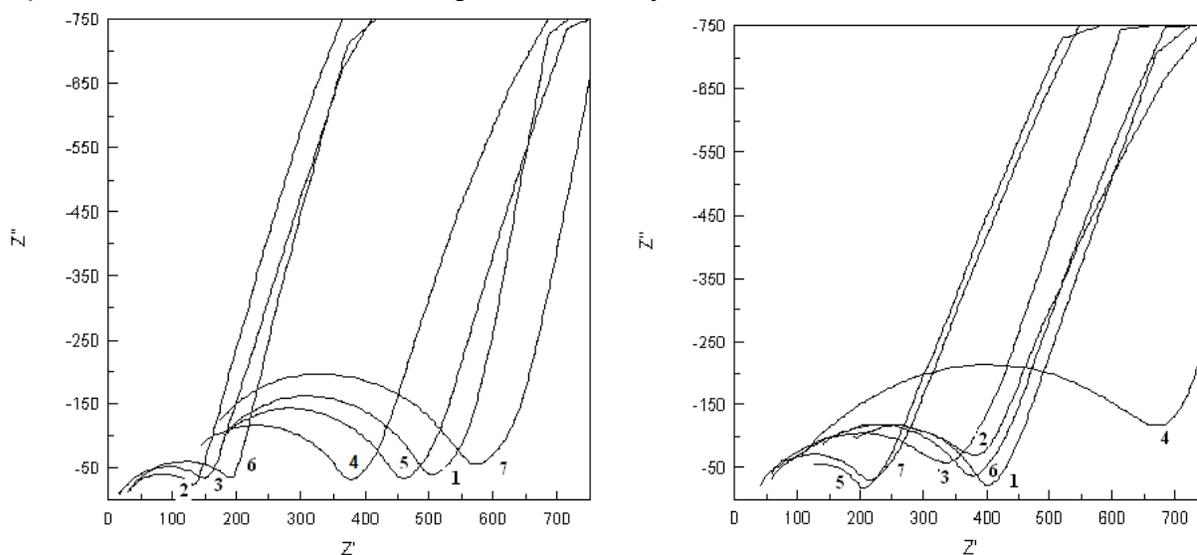


**Figura V.13. Estabilidad de las membranas PIMs después de siete días de hidratación. El espectro de la izquierda muestra las membranas recién preparadas, mientras que el espectro de la derecha muestra las membranas después de siete días de estabilización en agua destilada.**

Los resultados demuestran una modificación en las propiedades de conductividad de las membranas, observándose una pérdida de la conductividad en las membranas 1, 2 y 3; mientras que aumentaba la conductividad en las membranas 5, 6 y 7. La membrana blanco (la cual únicamente contenía al plastificante y el soporte polimérico) permaneció sin alteraciones.

La explicación de esto se encontró al analizar las membranas por espectroscopía de infrarrojo antes y después de los 7 días en agua. Se monitoreó la cantidad relativa de DNDSA dentro de la membrana y se observó una desaparición en sus bandas características, lo cual indica que el extractante estaba saliendo de la membrana al colocarla en el medio acuoso. En aquellas membranas donde la relación extractante / plastificante era mayor, ocurría que al empezar a salir el extractante disminuía dicha relación por lo que su conductividad aumentaba gradualmente. Todas las membranas demostraron perder su conductividad al verificarse que el extractante se fugaba del interior de la matriz.

Se probó mantener las membranas en medio ácido para evitar la salida del extractante. Las consecuencias fueron parecidas al uso de agua destilada. En la figura V.14. se comparan los espectros de las membranas PIM después de ser equilibradas durante 7 días en agua destilada y en HCl 1M.



**Figura V.14. Estabilidad de las membranas PIMs después de siete días de hidratación. El espectro de la izquierda muestra las membranas recién preparadas, mientras que el espectro de la derecha muestra las membranas después de siete días de estabilización en agua destilada.**

### 3.5.2 Membranas híbridas

Se procedió a estudiar la conductividad de las membranas híbridas basadas en PVC, procediendo a estudiar la relación PVC / Silanos. La composición de la membrana se observa en la tabla V.15

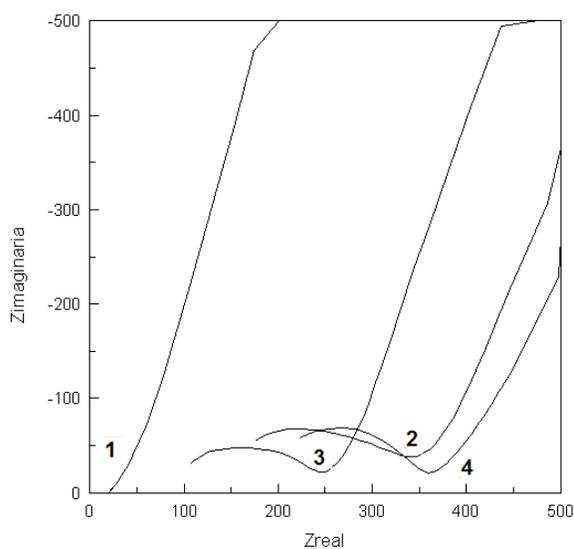
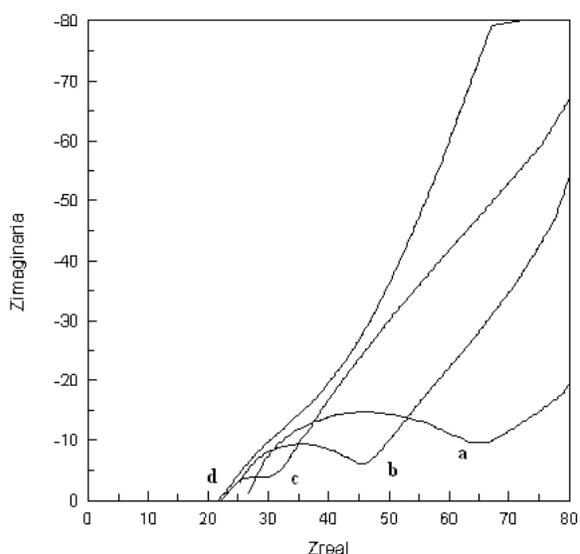


Tabla V.15 Relación de las membranas híbridas basadas en PVC.	
Membrana	Relación peso PVC/Silanos
1	0.76
2	0.83
3	1.05
4	1.21
Las membranas se prepararon con una relación $\frac{DNDSA}{NPOE}$ de 0.75	

**Figura V.15. Comparación de espectros de impedancia de membranas PIMs a base de PVC.**

Los resultados muestran una mejora en la conductividad de la membrana cuando se aumenta la cantidad de fase de silanos dentro de la matriz polimérica, obteniéndose un mínimo de conductividad cuando la relación aproximada es 1:1, sin embargo después de ese límite, las membranas no son totalmente homogéneas, lo cual se puede observar en la membrana 3. Se obtuvieron mejores resultados al fijar la cantidad de fase de silanos y variar la concentración de PVC, lo cual se demuestra en la membrana 1.

Se procedió a estudiar la estabilidad de las membranas híbridas preparadas, para lo cual se utilizó la membrana 1 del estudio anterior. Se comprobó que las membranas aumentan su conductividad después de haber sido equilibradas por 24 hrs en agua destilada. Los resultados se muestran en la figura V.16



**Figura V.16 Estabilidad de las membranas híbridas en agua (a) T=0, (b) T=2 hrs, (c) T=10 hrs, (d) = 24 hrs.**

La conductividad de las mejores membranas obtenidas se muestra en la tabla V.16

Tabla V.16 Cálculo de conductividad						
Membrana	Composición	Resistencia R exp ( $\Omega$ )	Espesor L (cm)	Area A ( $\text{cm}^2$ )	Conductividad $\sigma$ (mS/cm)	Tiempo de Estabilidad
<b>PVC</b>	0,1 / 0,21 / 0,2	28,94	0,0075	1	0,26	1 hora
<b>CPVC</b>	0,15 / 0,2 / 0,15	125	0,0151	1	0,12	24 horas
<b>HyPVC</b>	0,8 / 0,1 / 0,05 / 0,15	21,96	0,0108	1	0,49	3 semanas

La composición se indica en relación de peso (Polímero/Silanos/NPOE/DNDSA)

### 3.6 Caracterización FTIR

En las figuras V.17 y V.18, se presentan los espectros de infrarrojo para las membranas PIMs y las membranas híbridas. En las tablas V.17 y V.18 se encuentran las asignaciones a las bandas observadas en los espectros

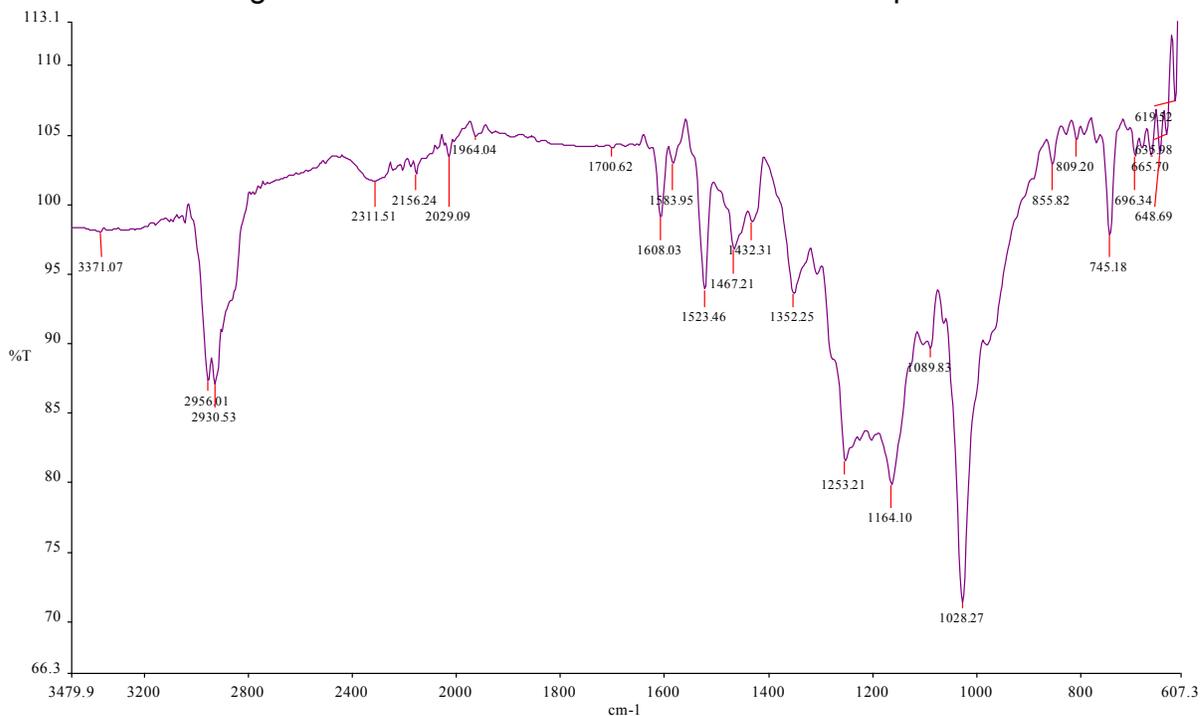
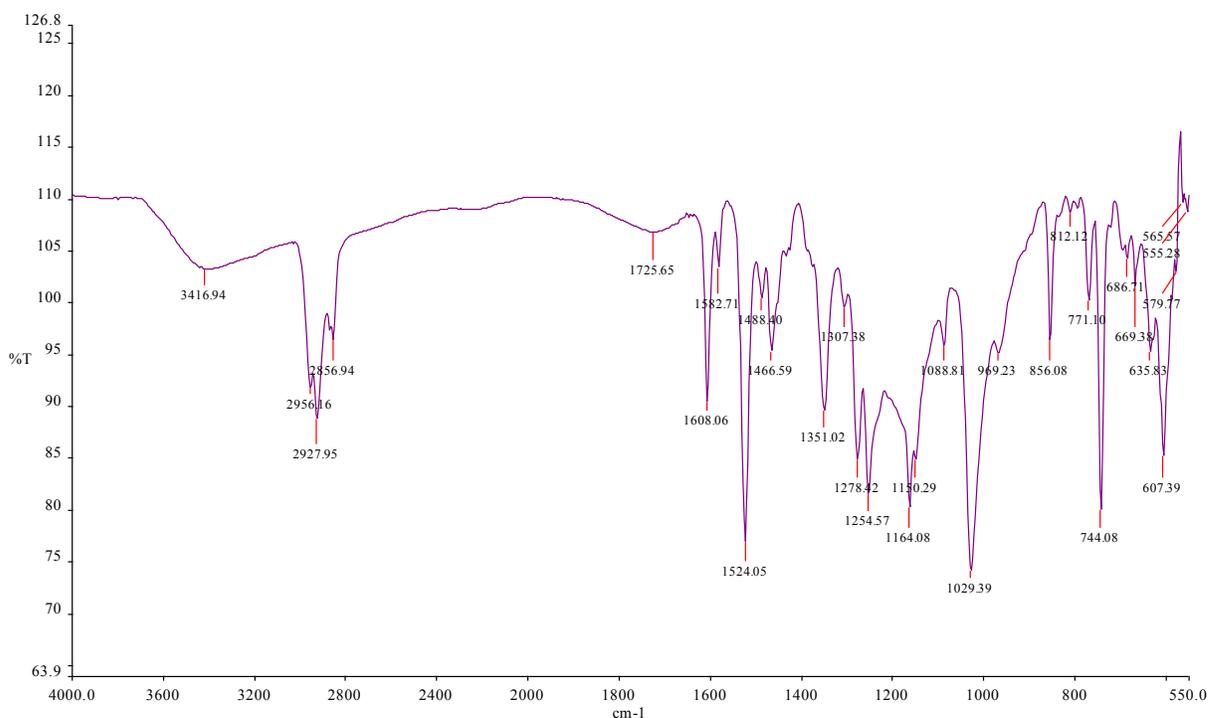
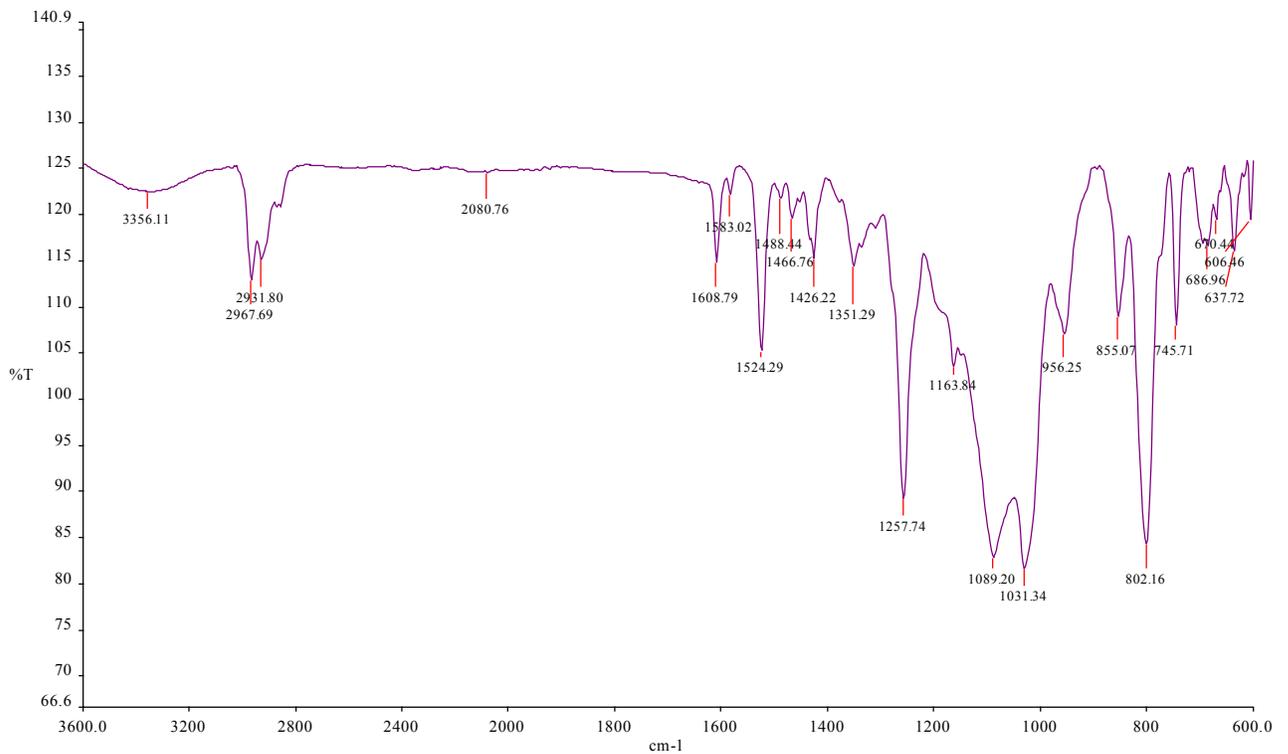


Figura V.17. Espectro de infrarrojo para una membrana PIM a base de PVC



**Figura V.18. Espectro de infrarrojo para una membrana PIM a base de C-PVC**

El espectro de infrarrojo para la membrana PIMs muestra claramente las bandas características de todos los componentes. Las bandas seleccionadas para hacer el seguimiento a cada uno de los componentes fueron las bandas de alrededor de  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  para las cadenas hidrocarbonadas del PVC, en  $1250\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$  para hacer un seguimiento de la especie DNDSA en la membrana y la banda de  $1523\text{ cm}^{-1}$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  para el monitoreo de la especie NPOE.



**Figura V.19. Espectro de infrarrojo para una membrana híbrida a base de PVC.**

El espectro de infrarrojo para la membrana híbrida muestra además de las señales antes mencionadas un doble pico en 1090 y 1030 que corresponden a los estiramientos Si – O –Si. Esta banda interfiere con las bandas de estiramiento del ácido sulfónico, debido a su intensidad y a su ancho por lo cual el seguimiento de este extractante se lleva a cabo midiendo la relación de tamaños entre las bandas en 1250 y 1160.

Tabla V.17 Frecuencias características para la asignación de bandas en la membranas PIMs	
cm <sup>-1</sup>	Movimientos
<b>PVC polimerizado</b>	
615	C-C <sup>l</sup> doblamiento
688	C-C <sup>l</sup> estiramiento
1200	Torción de metilenos
1255	Torción de Carbonos con un cloro en β
1400	Tijeras Metilenos
2912	Estiramientos asimétricos metilenos
2970	Deformación C-H
<b>DNDSA</b>	
700	Tensión S-O
800	Flexión fuera del plano del naphthaleno
1080	Tensión simétrica ácido sulfónico
1200	Tensión simétrica sulfonatos
1250	Tensión asimétrica ácido sulfónico
1420	Tensión asimétrica sulfonatos
<b>NPOE</b>	
1280	N=O
1354	Amida
1600	Estiramientos del o-Nitrophenil
1650	Amidas
3170	Combinación amida I / II

Tabla V.18 Bandas características en el espectro de IR de la membrana híbrida	
cm -1	Banda debida a:
1520 y 1350	Estiramientos del grupo NO <sub>3</sub> (NPOE)
750	Estiramiento C - Cl (PVC)
1020	Estiramiento S-OH (DNDSA)
1160 - 1250	Movimientos del grupo SO <sub>3</sub> (DNDSA)
1030 y 1090	Doble pico del grupo Si-O-Si (Silanos)

### 3.7 Análisis elemental de C, N, H, S

#### 3.7.1 Análisis elemental

El análisis elemental se realizó para conocer principalmente la relación DNDSA / NPOE en la matriz después de sintetizada la membrana. Los resultados se muestran en la tabla V.19

Tabla V.19. Composición de las membranas				
	PVC	CPVC	hyPVC	hyCPVC
Elemento (mol / g)				
C	$4.11 \times 10^{-2}$	$3.55 \times 10^{-2}$	$3.78 \times 10^{-2}$	$3.24 \times 10^{-2}$
H	$5.83 \times 10^{-2}$	$5.62 \times 10^{-2}$	$6.90 \times 10^{-2}$	$5.63 \times 10^{-2}$
N	$1.08 \times 10^{-3}$	$7.64 \times 10^{-4}$	$9.03 \times 10^{-4}$	$6.92 \times 10^{-4}$
S	$8.19 \times 10^{-4}$	$7.44 \times 10^{-4}$	$5.94 \times 10^{-4}$	$4.52 \times 10^{-4}$
% peso membrana				
NPOE	27.03%	19.20%	22.69%	17.40%
DNDSA	22.15%	20.09%	16.05%	12.21%
Relación NPOE/DNDSA exp	2.63	2.05	3.04	3.06
La relación NPOE / DNDSA con que se prepararon las membranas fue de 1.30				

Se observó que la relación NPOE / DNDSA dentro de la membrana formada no es la misma que la utilizada en la preparación de estas. Esto se debe a que la membrana exuda los componentes al momento de cerrar la matriz; este fenómeno es más evidente cuando existe la fase inorgánica, la cual sufre una mayor contracción debido a su entrecruzamiento.

#### 3.7.2 Análisis elemental de la membrana PVC-híbrida optimizada.

Se analizó la membrana híbrida optimizada anteriormente por medio de la impedancia electroquímica para conocer su relación extractante / plastificante. Los resultados se muestran en la tabla V.20. La diferencia al 100% se atribuye a los silicios y al oxígeno en la red de polisiloxanos, así como a los cloruros del PVC

Átomo	% peso en la membrana	Masa en la muestra	Moles del átomo
H	6.72%	$6.53 \times 10^{-05}$	$6.48 \times 10^{-05}$
C	46.36%	$4.51 \times 10^{-04}$	$3.75 \times 10^{-05}$
N	1.24%	$1.20 \times 10^{-05}$	$8.58 \times 10^{-07}$
S	2.89%	$2.80 \times 10^{-05}$	$8.74 \times 10^{-07}$

Se busca la relación entre el plastificante y el extractante para conocer cuál es su composición real dentro de la membrana después del proceso de preparación. Para ello se utilizó la relación molar entre el azufre y el nitrógeno y las moléculas de las cuales provenían para así poder sacar el número de moles por gramo de membrana. La cantidad de polímero y fase de silanos en la membrana no son posibles de determinar por medio de esta técnica y se consideran iguales a las usadas al momento en la preparación.

Los resultados se muestran en la tabla V.21

	Relación molar	Moles del átomo	Masa molar	Masa de la molécula	% peso en la membrana	$\text{mol}_{(\text{molécula})} / \text{g}_{(\text{membrana})}$
DNDSA	2 S : 1 DNDSA	$4.37 \times 10^{-07}$	540.772	$2.36 \times 10^{-04}$	24.32%	$4.50 \times 10^{-04}$
NPOE	1 N : 1 NPOE	$8.58 \times 10^{-07}$	251.318	$2.16 \times 10^{-04}$	22.19%	$8.83 \times 10^{-04}$
	Relación molar NPOE : DNDSA	2 : 1				

Así se pudo determinar que la relación molar es de dos moléculas del plastificante por una del extractante. Ya que la composición de preparación era en una relación molar 1.4: 1, el aumento en esta relación probablemente se deba a una pérdida de parte del extractante ya sea debida a un exudación de este durante la formación de la membrana o durante el proceso de retirar la membrana de la caja Petri.

### 3.8 Resonancia magnética nuclear

Se estudió la conformación estructural de la membrana con ayuda de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  para membranas PIMs e híbridas basadas en PVC.

#### 3.8.1 Membrana PIM

La figura V.20 muestra el espectro de RMN para una membrana PIM. En la tabla V.22 se muestran asignaciones de las señales correspondientes a los componentes de la membrana. Las señales sobrepuestas son señaladas por medio de apostrofes en el diagrama.

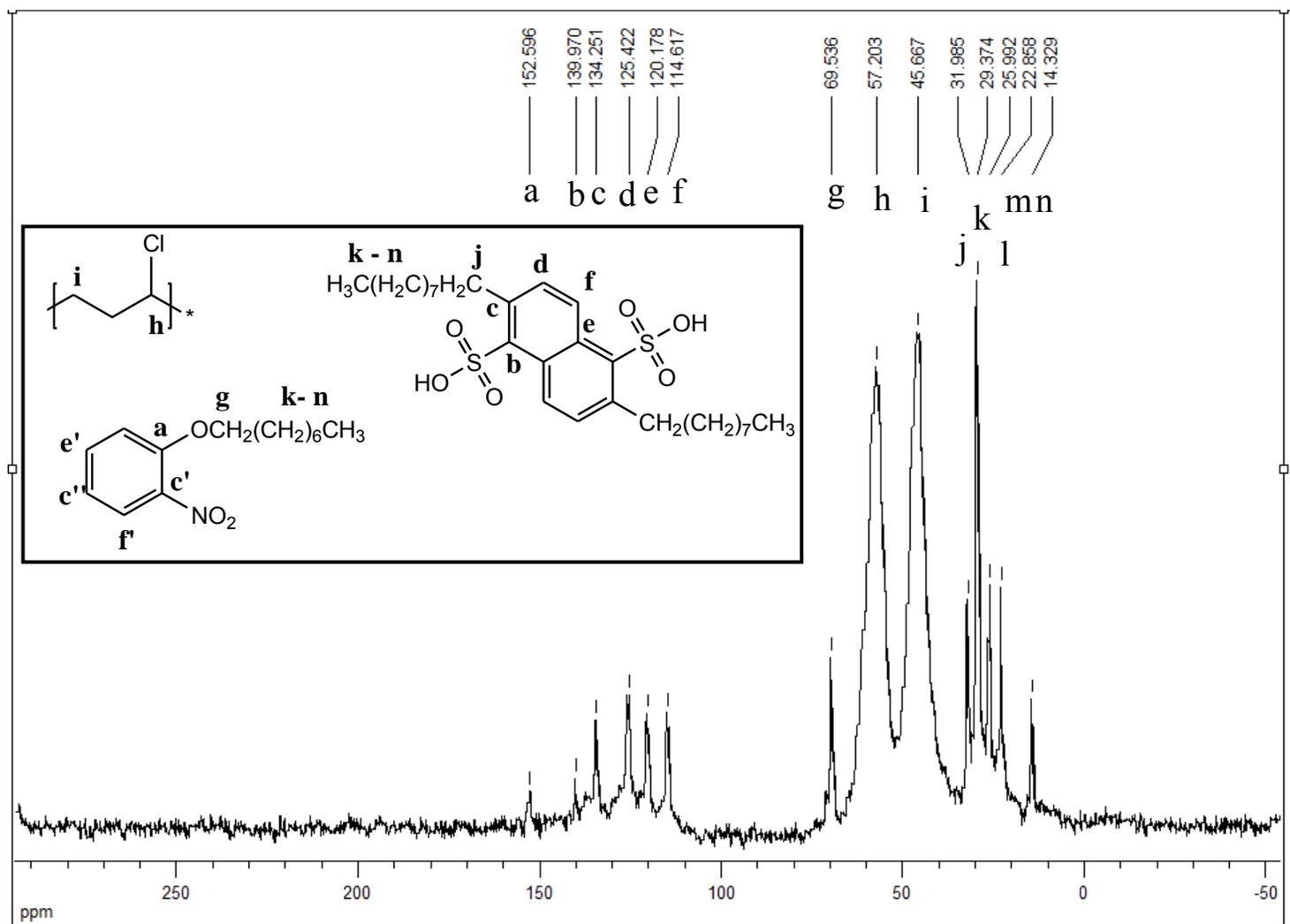
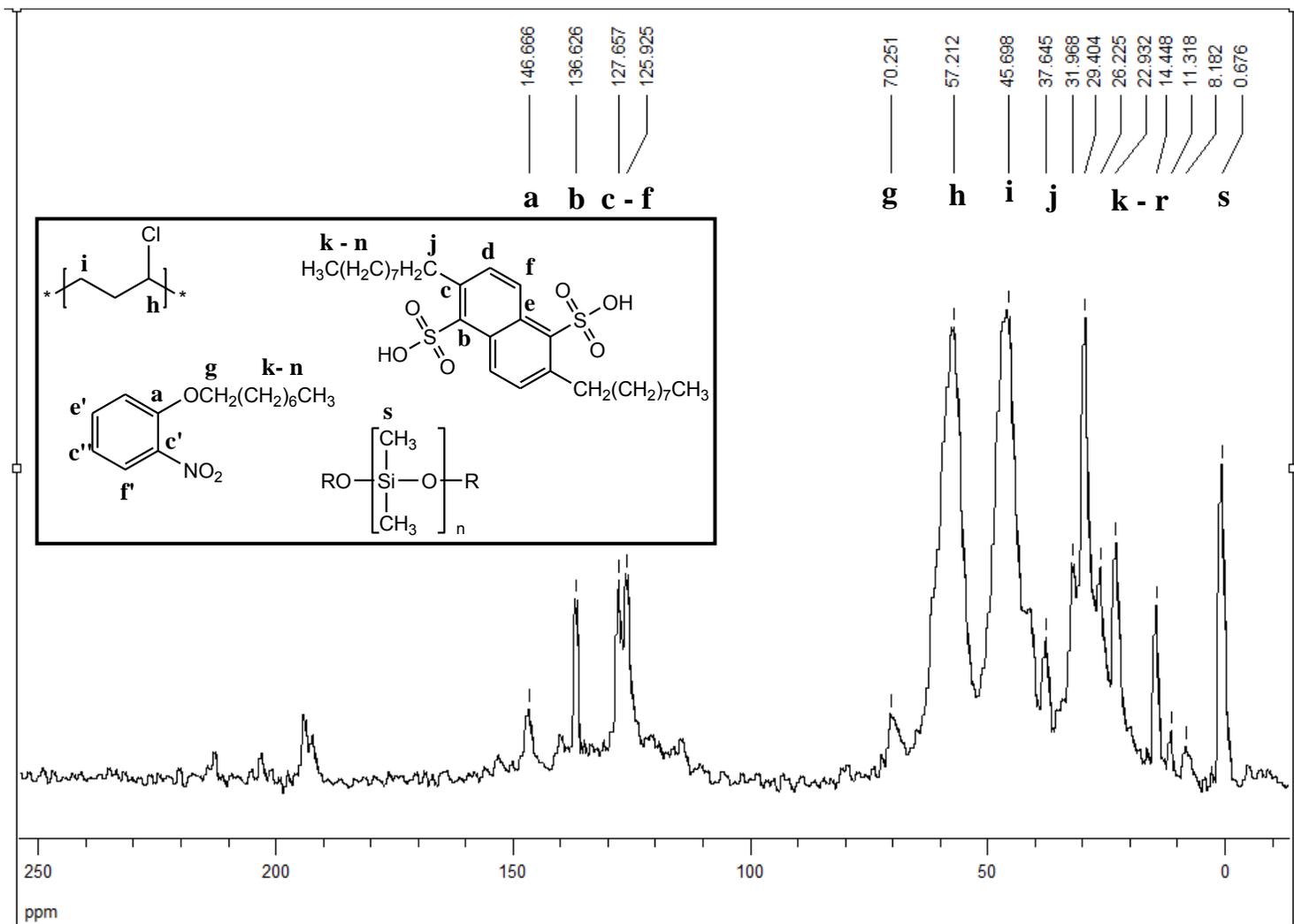


Figura V.20. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  y sus asignaciones para la membrana PIM a base del soporte polimérico PVC

Tabla V.22 Desplazamientos asignados para el espectro <sup>13</sup> C de la membrana PIM			
Señal	Desplazamientos	Especie correspondiente	Carbono asignado
n	14.32	DNDSA y NPOE	Carbonos alifáticos
m	22.85		
l	25.99		
k	29.37		
j	31.98	DNDSA	R - C -Naftaleno
i	45.66	PVC	CH <sub>2</sub>
h	57.20	PVC	CHCl
g	69.53	NPOE	O - CH <sub>2</sub> -R
f	114.61	NPOE	Aromático
e'	120.78	NPOE	Aromático
e	120.78	DNDSA	Naftaleno
d	125.42	DNDSA	Naftaleno
c''	134.25	NPOE	Aromático
c'	134.25	NPOE	Benzeno - C - NO <sub>2</sub>
c	134.25	DNDSA	Naftaleno - R
b	139.97	DNDSA	Naftaleno C-SO <sub>3</sub> H
a	152.59	NPOE	Aromático - OR

### 3.8.2 Membrana híbrida

La figura V.21 muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para una membrana híbrida a base de PVC. El espectro es muy parecido al de la membrana PIM con la excepción de la banda en 0.676 seis partes por millón, la cual corresponde a los metilos unidos a silicio.

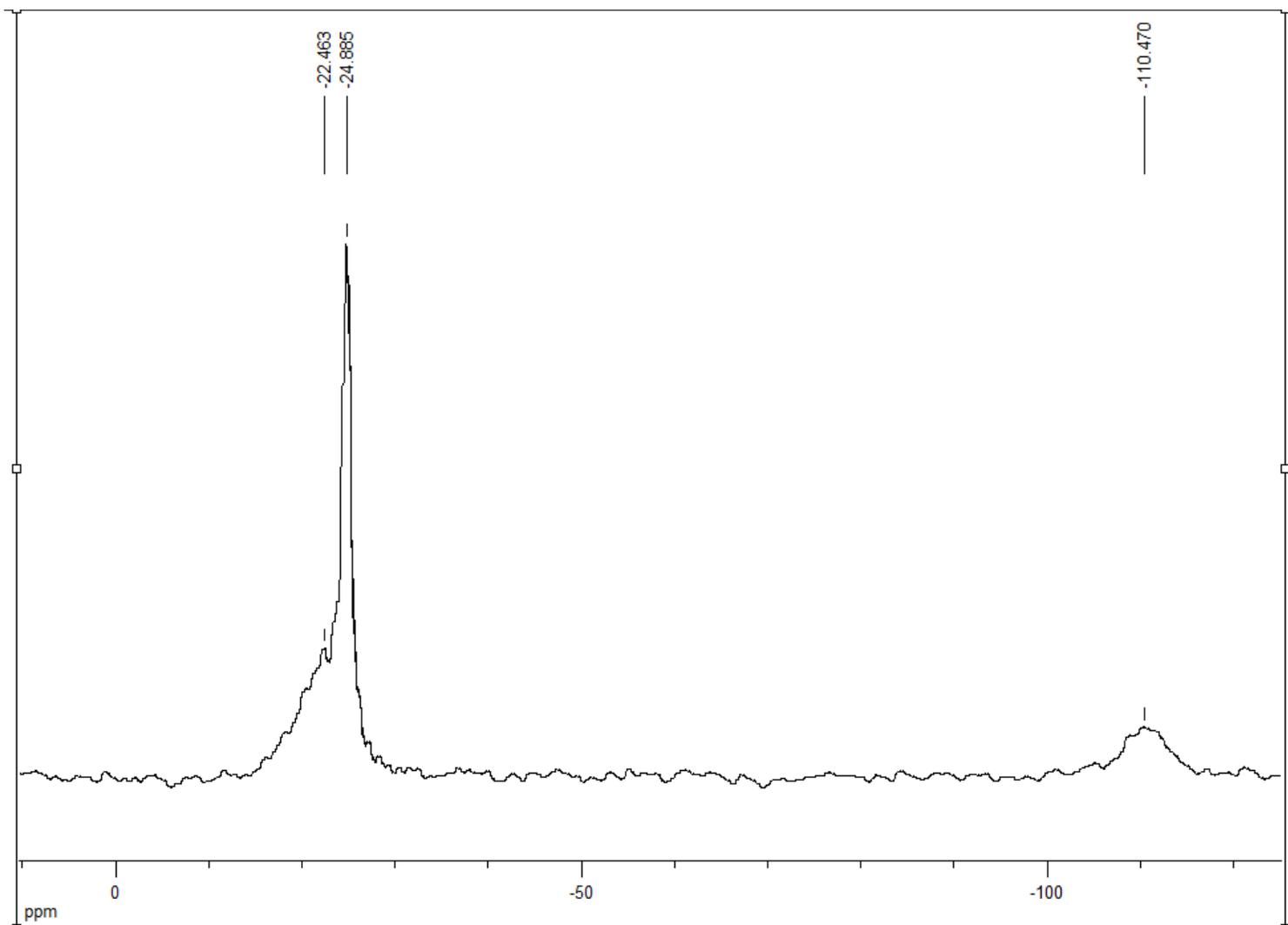


Figuras V.21. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  y sus asignaciones para la membrana híbridas a base del soporte polimérico PVC

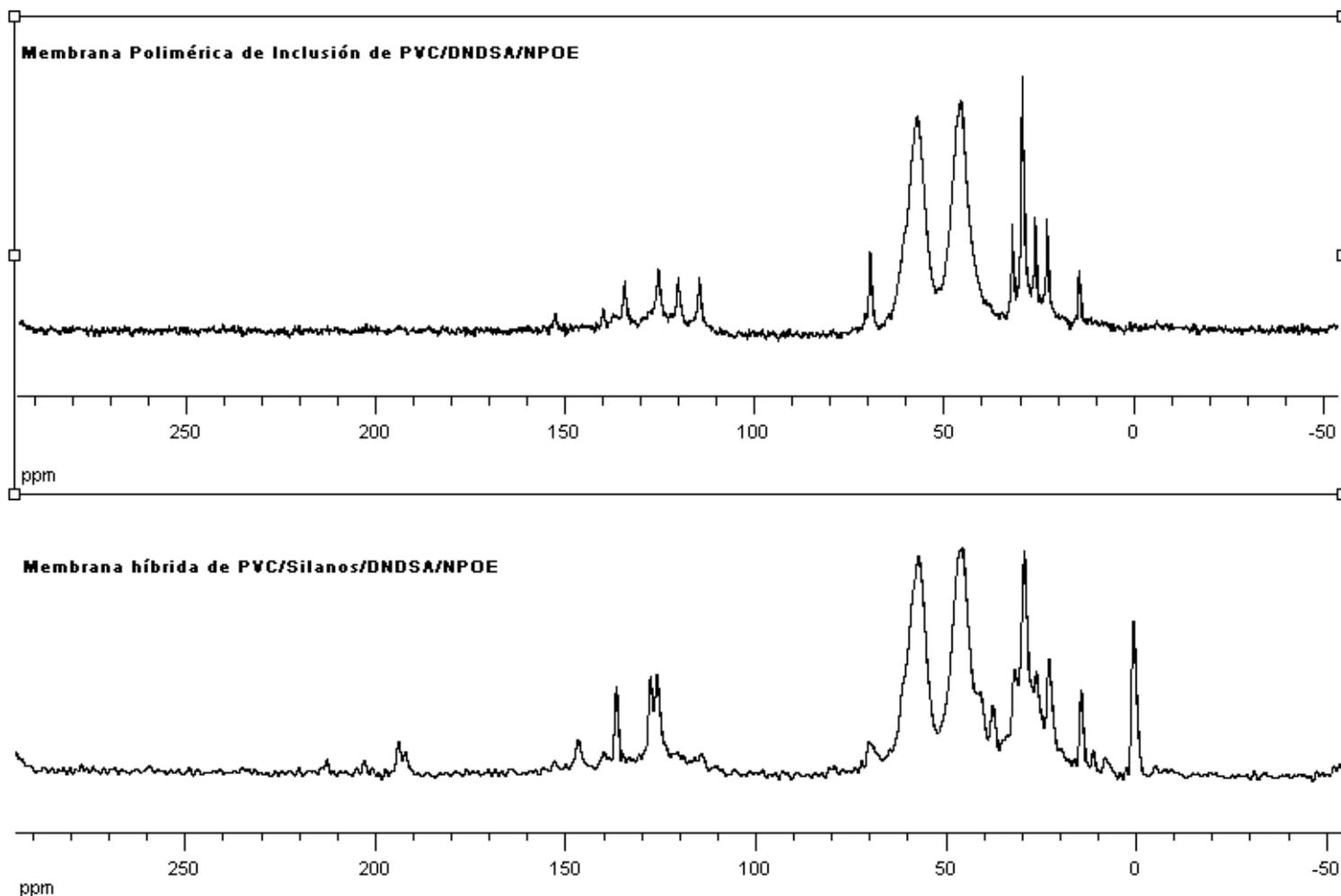
Tabla V.23 Desplazamientos asignados para el espectro $^{13}\text{C}$ de la membrana híbrida			
Señal	Desplazamientos	Especie correspondiente	Carbono asignado
s	0.68	Silanos	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$
k - r	8.18	DNDSA y NPOE	Carbonos Alifáticos
	11.31		
	14.44		
	22.93		
	26.22		
	29.40		
	31.96		
j	37.64	DNDSA	R - C -Naftaleno
i	45.69	PVC	CH <sub>2</sub>
h	57.21	PVC	CHCl
g	70.25	NPOE	O - CH <sub>2</sub> -R
c - f	125.92	NPOE y DNDSA	Carbonos aromáticos y naftaleno
	127.65		
b	136.62	DNDSA	Naftaleno C-SO <sub>3</sub> H
a	146.66	NPOE	Aromático - OR

En el espectro de  $^{29}\text{Si}$  podemos observar la aparición de dos señales a -22 y -24 ppm, las que concuerdan con las señales características de siliconas en arreglo D; siloxanos doblemente sustituidos por grupos orgánicos. La estructura del pico con un valor cercano a -20 ppm indica que son polisiloxanos sustituidos con cadenas cortas, lo que concuerda con la estructura propuesta de un polidimetilsiloxano. La señal es ancha en la zona de -15 a -22 donde se observan las señales de polisiloxanos terminales, polisiloxanos en  $\beta$ , hasta los siloxanos internos en la cadena (pico definido en -24 ppm).<sup>123</sup>

También se observa una señal en -110 ppm, la cual no se observa en el espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  de la matriz de polisiloxanos. Generalmente en esa zona se encuentran las señales de polisiloxanos en arreglo Q, sin embargo la señal ancha indica una baja movilidad de estos. La aparición de esta señal dentro de la matriz de la membrana es un indicativo de la interacción entre el PVC y la red de polisiloxanos, ya sea porque la matriz permita la formación de los polisiloxanos de arreglo Q o porque la red de polisiloxanos se encuentre con una fuerte interacción con las cadenas del polímero orgánico<sup>123</sup>.



**Figura V.22. Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  y sus asignaciones para la membrana híbridas a base del soporte polimérico PVC**



**Figura V.23.** Comparación entre los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de la membrana polimérica de inclusión y la membrana híbrida a base de pvc

Al comparar los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  se encontró que en la membrana híbrida aparece una señal alrededor de 195 ppm que no se observa en la membrana PIM, la cual podría atribuirse a la interacción entre la red de polisiloxanos y la cadena de PVC. La modificación del ancho de las señales en la membrana híbrida contribuye a pensar en una interacción de este tipo.

### 3. 9 Difracción de rayos X de ángulo bajo (DRXab)

Se analizaron las membranas con la técnica del fracción de rayos X de ángulo bajo para determinar si existía cristalinidad dentro de ellas.

En ninguno de análisis de las membranas se observan los picos característicos a ángulo bajo que determinarían estructuras cristalinas dentro de los compuestos. Por lo cual podemos asumir que las membranas tienen la composición plastificada.

Tampoco se encontró una diferencia sustancial entre los espectros de las membranas híbridas y de las membranas PIMs, esto es de esperarse ya que el silicio se encuentra en forma de un polisiloxano con cadena D, cuyas estructuras no presentan un carácter cristalino sino más bien amorfo.

### 3.10 Microscopía

Se realizó microscopía del corte transversal de las membranas de PVC y de CPVC (figura V.24), en estas se observa que la membrana de PVC es una membrana densa en la cual se encuentra homogeneizada el soporte polimérico junto con la fase orgánica del plastificante. La membrana de C-PVC es una membrana porosa.



**Figura V.24. Comparación del corte transversal de una membrana PIM de PVC (izquierda) con una membrana PIM de CPVC (derecha)**

De igual manera, se realizó microscopía del corte transversal de las membranas híbridas de PVC y de CPVC (figura V.25). La membrana híbrida de PVC es una membrana homogénea densa, no se observa diferencia alguna entre la red del polímero y la red de polisiloxanos. En cambio en la membrana híbrida de C-PVC se observa que no hay una miscibilidad entre ambas redes, mientras que el polímero forma el cuerpo de la membrana la red de siloxanos se encuentra dispersa formando cristales. Esferas de plastificante mezcladas con los siloxanos se pueden observar en la parte superior de la membrana.

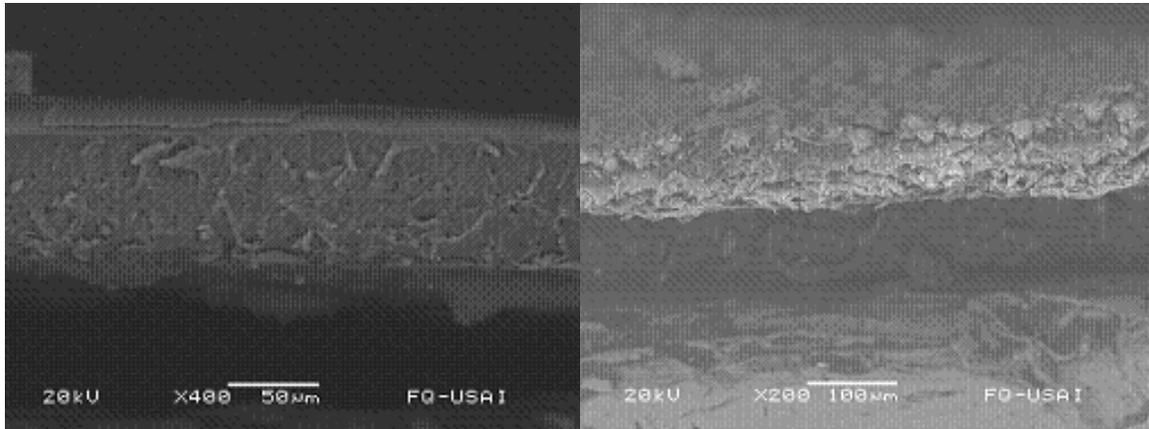


Figura V.25. Comparación del corte transversal de una membrana híbrida de PVC (izquierda) con una membrana híbrida de CPVC (derecha)

### 3.11 Estabilidad Térmica

#### 3.11.1 Influencia en la relación DNDSA / NPOE en la Tg

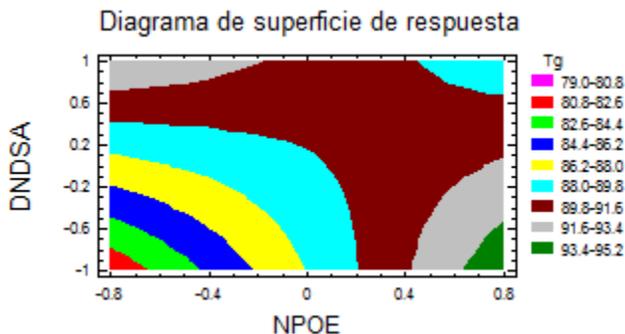


Figura V.26 Curva de superficie de respuesta para la temperatura de transición vítrea de las membranas de PVC.

Tabla V.24 Valores de Tg para membranas PIMs basadas en PVC como soporte polimérico (fracción mol)			
PVC	DNDSA	NPOE	Tg
0.76	0.07	0.17	97.6°C
0.77	0.09	0.14	89.6°C
0.80	0.02	0.18	83.3°C
0.81	0.05	0.14	85°C
0.82	0.08	0.10	90.3°C
0.85	0.00	0.15	95.3°C
0.87	0.03	0.11	90.0°C
1.00	0.00	0.00	82°C

Se observó que existe una contribución al valor de Tg al aumentar la cantidad de plastificante o acarreador en la matriz de la membrana. La Figura V.26 muestra el aumento de la temperatura de transición vítrea, mostrando una región estable alrededor de los valores 88 – 91 °C.

### 3.11.2 Termogravimetría.

Se presentan a continuación los espectros de termogravimetría de las membranas. (Figura V.27)

Las temperaturas y por ciento de las pérdidas se muestran en la tabla V.25.

Tabla V.25.a Termogravimetría de la membrana PVC			
Masa inicial: 1.548 mg			
Intervalo (°C)	% Perdida peso	Masa (mg)	Pérdida
100°	-		
230°	38.24%	0.56	DNDSA + NPOE
230°	-		
400°	38.16 %	0.59	Pirólisis PVC
450°	-		
600°	13.92 %	0.37	Residuos PVC
La membrana es estable hasta 100°C			

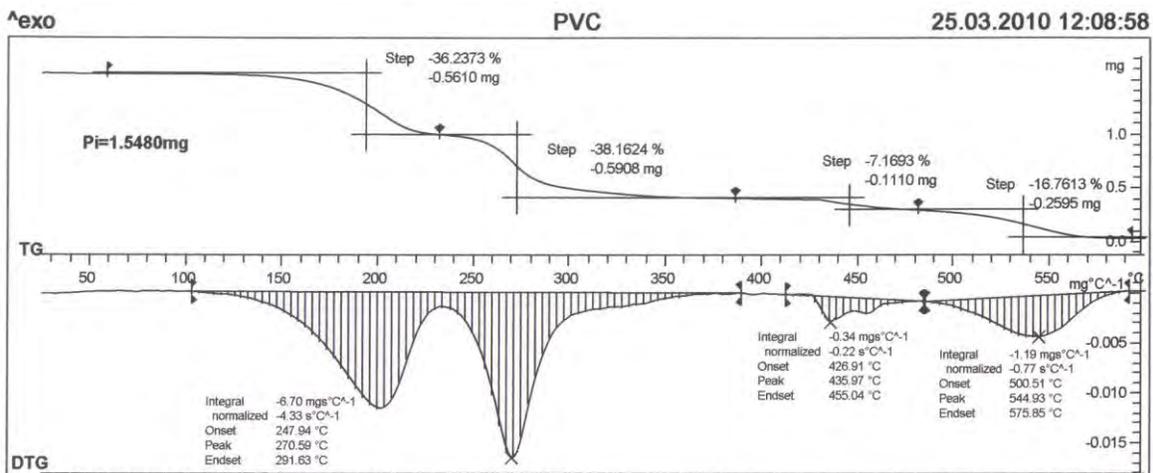


Figura V.27.a Termogravimetría de la membrana de PVC

Tabla V.25.b Termogravimetría de la membrana hyb-PVC			
Masa inicial: 5,2640 mg			
Intervalo (°C)	% Perdida peso	Masa (mg)	
50°	-		
120°	3.87%	0.20	Agua de hidratación
140°	-		
250°	20.88%	1.10	NPOE + DNDSA
240°	-		
420°	37.92%	2.00	Pirólisis de PVC
440°	-		
570°	13.68%	0.71	Residuos de PVC
Residuo	23.7%	1.24	Siloxanos
La membrana es estable hasta los 120°C			

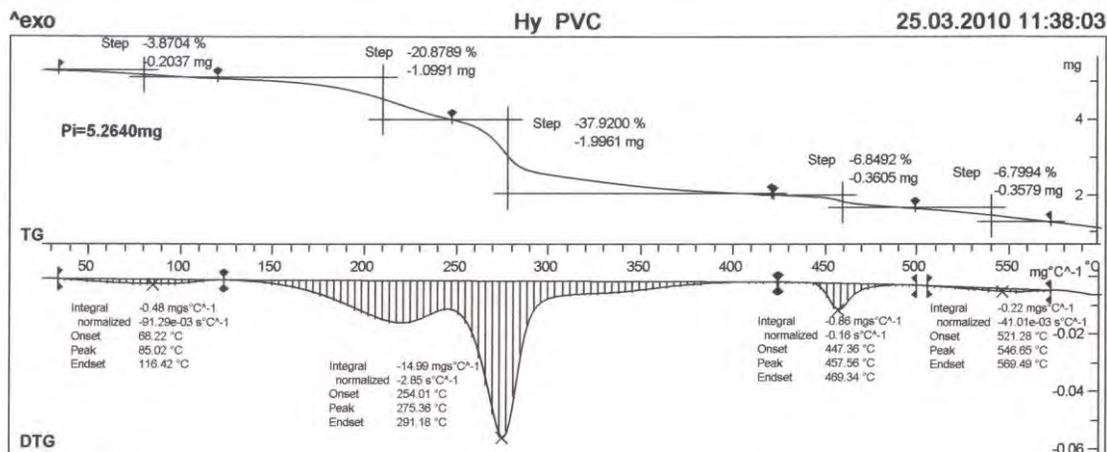


Figura V.27.b Termogravimetría de la membrana de hyb PVC

Tabla V.25.c Termogravimetría de la membrana C-PVC			
Masa inicial 3.8540 mg			
Intervalo (°C)	% Perdida peso	Masa (mg)	Pérdida
30°	-		
110°	3.5%	0.13	Agua de hidratación
110°	-		
200°	17.7%	0.68	DNDSA
200°	-		
260°	49.89%	1.92	NPOE*
260°			
360°			Pirólisis del C-PVC
380°	-		
600°	28.01%	1.07	Residuos del C-PVC
La membrana es estable hasta los 110°C			

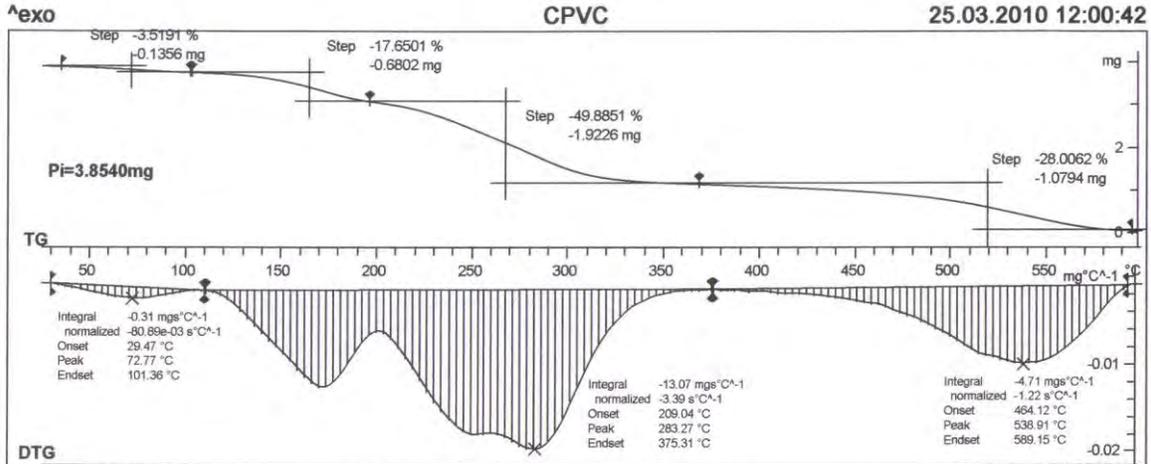


Figura V.27.c Termogravimetría de la membrana de C-PVC

Tabla V.25.d Termogravimetría de la membrana hyb C-PVC			
Masa inicial: 5.0490 mg			
Intervalo (°C)	% Perdida peso	Masa (mg)	Pérdida
60° - 120°	2.7%	0.13	Agua de hidratación
150° - 250°	17.5%	0.88	NPOE + DNDSA
250° - 380°	42.9%	2.16	Pirólisis C-PVC
500° -	14.5%	0.73	Residuos de C-PVC
Residuo	22.5%	1.1356	Siloxanos

La membrana es estable hasta los 150°C

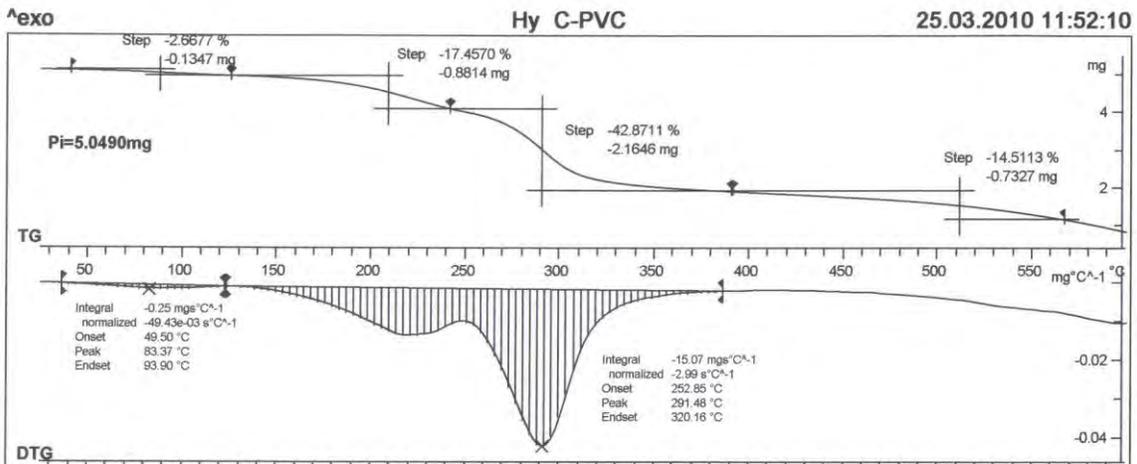


Figura V.27.d Termogravimetría de la membrana de hyb C-PVC

Los espectros de termogravimetría demuestran dos pérdidas importantes, una entre aproximadamente 100°C a 250°C y otra entre 250°C a 380°C.

La primera corresponde a la pérdida conjunta del extractante DNDSA y el plastificante NPOE. La segunda corresponde a los productos de pirólisis de la matriz polimérica, como se ha observado en otros trabajos.<sup>124</sup>

Se puede observar que al comparar los espectros de las membranas PIM con los correspondientes a las membranas híbridas ocurre un desplazamiento de las temperaturas donde ocurren las pérdidas. Este fenómeno es mucho más marcado en la membrana híbrida de C-PVC que en la membrana híbrida de PVC. El hecho de que se modifique la temperatura de descomposición de la membrana está relacionado directamente con la interacción entre la fase inorgánica y la fase orgánica.

Se encontró que la estabilidad de las membranas se ve incrementada por la fase de polisiloxanos, como debe corresponder a la formación de una fase híbrida.

## VII. CONCLUSIONES

1. Se logró obtener membranas poliméricas de inclusión homogéneas empleando como soporte polimérico tanto PVC como CPVC, NPOE como plastificante y DNDSA como acarreador.
2. Con base en la membrana polimérica de inclusión a base de PVC se logró obtener membranas híbridas incorporando una fase a base de silanos preparada y caracterizada previamente mediante FTIR y RMN. En el caso del soporte de CPVC no se logró una membrana híbrida homogénea.
3. Las membranas obtenidas fueron caracterizadas para determinar el espesor, la absorción de agua, la densidad, el grado de hinchamiento, la capacidad de intercambio iónico y estabilidad térmica
4. Se optimizó la composición de las membranas PIM e híbridas con base en los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica.
5. Se optimizó una membrana híbrida a base de PVC que probó ser estable por 3 semanas y tener la mejor conductividad de las membranas estudiadas. Su relación molar NPOE / DNDSA comprobada por análisis elemental es de 2:1. Su conductividad fue de 0.49 mS/cm
6. La caracterización por microscopía de barrido con electrones dio evidencia de una distribución homogénea de las fases de silanos en las membranas híbridas preparadas con PVC y de distribución heterogénea en el caso de las membranas híbridas a base de CPVC
7. Los análisis de RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  así como los térmicos de las membranas híbridas a base de PVC sugieren que existe una interacción entre la matriz orgánica e inorgánica lo que puede dar lugar a una red semi interpenetrante.

## Anexo 1

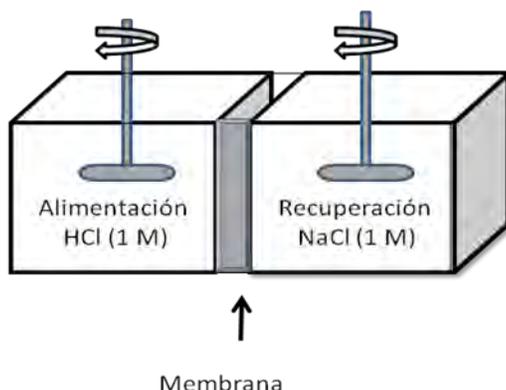
### Estudio del transporte de protones con una membrana híbrida con base de PVC.

Se realizaron experimentos de transporte de protón a través de una membrana híbrida entre dos fases acuosas. Se observó que existe un intercambio entre la fase de alimentación y la fase de recobro hasta llegar a un máximo a las 4 hrs, demostrando que la membrana híbrida es capaz de transportar los iones protón.

#### Experimental

Se preparó una membrana híbrida a base de PVC de la manera descrita en el presente trabajo. Las cantidades pesadas para preparar dicha membrana fueron: 0.08 g PVC, 0.12 g Silanos, 0.05 g NPOE y 0.15 g DNDSA. El espesor de la membrana preparada fue de 0.0108 cm.

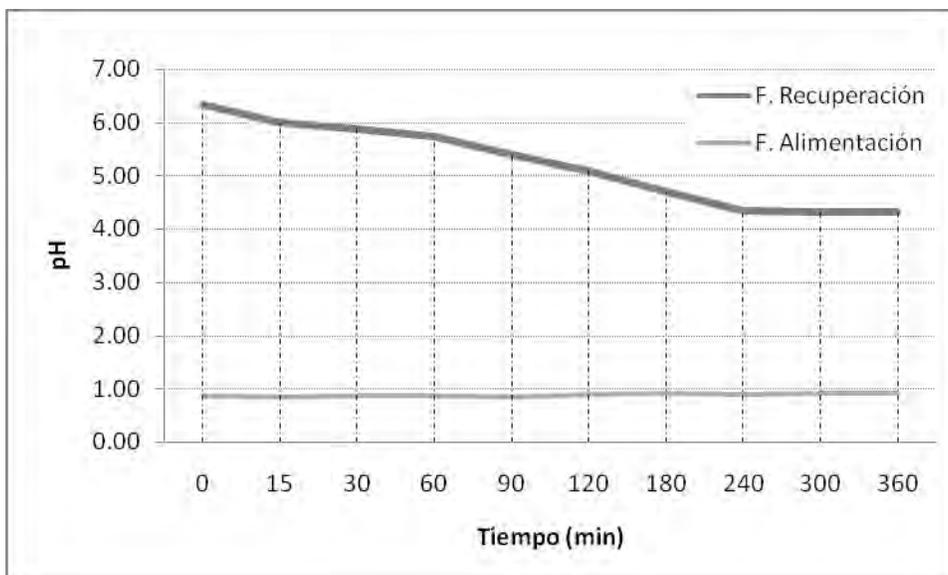
Para la fase de alimentación se utilizaron 80mL de una solución de HCl 1 M y para la fase de recobro se utilizaron 80 mL de una solución de NaCl 1 M. Estos se colocaron en una celda especial que contiene dos compartimentos entre los cuales se coloca la membrana para separarlos. (Figura A1.1). Se monitoreó el pH en ambas disoluciones para hacer el seguimiento del transporte de protones a través de la membrana.



**Figura A1.1 Montaje de la celda para experimentos de transporte.**

#### Resultados

En la figura A1.2 se muestra la evolución del pH en ambos lados de la celda en función del tiempo de agitación.



**Figura A1.2 Estudio del transporte de protones con una membrana híbrida con base de PVC.**

El seguimiento del valor de pH en la fase de alimentación no muestra un cambio importante, sin embargo en la fase de recobro se observa un decremento del pH desde un valor inicial de 5.48 hasta 3.45 después de 240 min. Esto nos indica un aumento en la concentración de protones de casi 100 veces, demostrando que la membrana utilizada funciona como transportadora de protones.

Es importante notar que no se llegó al equilibrio de pH entre las fases de recobro y de alimentación, por lo que es de suponer que existe un factor que influencia el transporte de protones inhibiéndolo. Un factor importante puede ser el cotransporte de iones sodio a través de la membrana, por lo cual en estudios posteriores se monitoreara paralelamente.

## Conclusiones

Se encontró que la membrana híbrida de composición 0.08 g PVC / 0.12 g silanos / 0.05 g NPOE / 0.15 g DNDSA, es capaz de transportar protones de una manera apreciable en un experimento sencillo de transporte. Este transporte de tipo pasivo a favor del gradiente de concentración podría estar interferido por el cotransporte de otros cationes.

## Anexo 2

### Reproducibilidad en la producción de las membranas

Durante la realización de este trabajo, uno de los problemas principales fue obtener una buena reproducibilidad entre los lotes de membranas realizados. Se encontraron múltiples factores que podían modificar no solo la homogeneidad de la membrana, sino también sus propiedades electroquímicas (como fue determinado por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica).

Tres de los factores que se detectaron más influyentes son enumerados a continuación, junto con propuestas para solucionar o minimizar su influencia.

- **Volatilización del disolvente**

La velocidad a la cual el disolvente; tetrahidrofurano en nuestro caso, se volatiliza es un factor importante al momento de la formación de la película polimérica que sirve de estructura para el cuerpo de la membrana, si esta volatilización es muy rápida no se permite que la película se forme dando la aparición de macroporos en la superficie de la membrana. Por ello es recomendable intentar mantener una temperatura por debajo del punto de ebullición del disolvente y alejarlo de corrientes de aire que puedan propiciar una rápida evaporación.

En nuestro caso se procuró que el periodo en que se evaporaba el disolvente después de la mezcla de los componentes de la membrana se llevara a cabo durante la noche, de manera que no hubiera cambios ambientales bruscos, y manteniendo las membranas dentro de una caja de guantes para evitar las corrientes de aire.

- **Humedad de los reactivos**

La humedad durante la preparación de la membrana fue uno de los factores más decisivos que se observaron, influye no solo al momento de agitar la mezcla de los reactivos sino también durante el tiempo en que se evapora el disolvente. Un cambio de humedad ambiental, como el producido por una precipitación, es la diferencia entre una membrana homogénea y una membrana donde las fases no están bien integradas; este fenómeno se agudiza con las membranas híbridas y las de CPVC debido a su mayor capacidad de sorción de agua.

Durante el trabajo este fue un parámetro que no se pudo controlar totalmente. Los disolventes utilizados para la síntesis de las membranas fueron secados con malla molecular y se procedió a preparar lotes de membranas de la misma composición a las cuales se les hacían pruebas de integridad e impedancia electroquímica para poder compararlas. Solo se trabajó con membranas que demostraron ser integras y tener propiedades electroquímicas reproducibles.

- **Concentración de los reactivos en la membrana.**

Al preparar las membranas se observó que al formarse la película polimérica, estas exudaban parte del plastificante y del acarreador. Las pruebas de análisis elemental demostraron que la cantidad de estos componentes dentro de las membranas era inferior a las cantidades usadas para prepararlas, pero que existía una relación entre las concentraciones para la preparación y las concentraciones finales dentro de la matriz de la membrana.

Al intentar preparar membranas con las concentraciones obtenidas por medio del análisis elemental se encontró que estas seguían exudando una parte de los componentes, al parecer debido a los fenómenos propios de la formación de la película polimérica como la contracción de la matriz y el cerramiento de los poros. Sin embargo se observó seguía existiendo una proporcionalidad entre las concentraciones al momento de la preparación y las concentraciones finales de la membrana.

Durante el trabajo se reportan las membranas con las concentraciones usadas durante su preparación, ya que al volverlas a hacer se observa que tienen propiedades reproducibles. Un experimento posterior puede centrarse en conocer los fenómenos que producen esta expulsión de los componentes y encontrar una forma de evitarlo.

## Referencias

- <sup>1</sup> W. Juda, W.A. McRae. *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1044.
- <sup>2</sup> Soren Prip Beier, *Pressure Driven Membrane Processes*, <http://bookboon.com/int/student/chemistry> 2009
- <sup>3</sup> H. Strathmann, *Electrodialysis and related processes*, in: R.D. Nobe, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology Principles and Applications*, Elsevier Science B.V., 1995, pp. 214–278.
- <sup>4</sup> Long D. Nghiem, P. Mornane, *Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)*, *Journal of Membrane Science* 281, (2006) 7-41.
- <sup>5</sup> K.J. O’Leary, *Diaphragm Cells for Chlorine Production*, Proceedings of a symposium held at the City University, London, June 1976, The Society of Chemical Industry, London (1977), p. 103
- <sup>6</sup> *Product Engng*, 40 (1969) 61.
- <sup>7</sup> S. A. Michalek, F. B. Leitz, 44th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation, San Francisco Cal. Oct. 1971
- <sup>8</sup> *Nafion Perfluorinated Membranes for KOH production*, Nafion® Product Bulletin, E.I. duPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington (1988).
- <sup>9</sup> *Nafion Perfluorinated Membranes, Introduction*, E.I. duPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington (1987).
- <sup>10</sup> *Asahi Chemical Membrane Chlor-Alkali Process*, Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo (1987).
- <sup>11</sup> K. H. Simmrock, E. Griesenbeck, *Chem. Ing. Techn.* 53 (1981) 10
- <sup>12</sup> C. J. Molnar, M. M. Dorio, *Effects of Brine Purity on Chlor-alkali Membrane Cell Performance*, Society of Chemical Industry, Electrochemical Technology Group, London, March (1978)
- <sup>13</sup> Gnana, G. Kim, A.R., Suk Nahm, K. *Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (24), pp. 9788-9794.
- <sup>14</sup> Matos, B.R., Aricó, E.M. *Thermal properties of Nafion-TiO<sub>2</sub> composite electrolytes for PEM fuel cell*, *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 97 (2), pp 330-337
- <sup>15</sup> Martin A, *Physical Pharmacy*, **Lea & Febinger**, Filadelfia, EUA. 1993
- <sup>16</sup> Kedem O, Bromberg L. **Membr J Sci** 1993;78:255.
- <sup>17</sup> Sata T. **J Colloid Interface Sci** 1973;44:393
- <sup>18</sup> Vallejo E, Pourcelly G, Gavach C, Mercier R, Pineri M. *Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H<sup>+</sup>/Mz<sup>+</sup> by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane* **J Membr Sci** 1999;160:127.
- <sup>19</sup> Sakai Y, Sadaoka Y, Matsuguchi M. *A Humidity Sensor Using Cross-linked Quaternized Polyvinylpyridine*, **J Electrochem Soc** 1989; 136:171–4
- <sup>20</sup> Yasuda A, Yamaga N, Doi K, Fujioka T, Kusanagi S. *Electrochemical characteristics of the planar electrochemical carbon monoxide sensor with a perfluorosulfonate ionomer film* **Solid State Ionics** 1990;40/41:476.

- 
- <sup>21</sup> Matsue T, Akiba U, Osa T. *Regioselective electrode system with a poly(perfluoro sulfonic acid)-coated electrode based on cyclodextrin complexation* *Anal Chem* 1986;58:2096.
- <sup>22</sup> Gajjourova Z, Andreev YG, Tunstall DP, Bruce PG. *Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes* **Nature** 2001;412:520.
- <sup>23</sup> R. K. Nagarale, G.S. Gohil, Vinod K. Shahi, *Recent Developments on ion-exchange membranas and electro-membrane processes. Advances in Colloid and Interface Science* 119 (2006) 97 – 130.
- <sup>24</sup> W. Ostwald, Elektrische eigenschaften halbdurchlässiger scheidewände, *Z. Phys. Chem.* 6 (1890) 71.
- <sup>25</sup> F.G. Donnan, The theory of membrane equilibrium in presence of a non-dialyzable electrolyte, *Z. Electrochem.* 17 (1911) 572.
- <sup>26</sup> Andrei A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials*, Elsevier Science (December 1, 2006), pp 165-169
- <sup>27</sup> L. Michaelis, A. Fujita, The electric phenomen and ion permeability of membranes. II. Permeability of apple peel, *Biochem. Z.* 158 (1925) 28
- <sup>28</sup> K. Söllner, Uber mosaikmembranen, *Biochem. Z.* 244 (1932) 390
- <sup>29</sup> H. Wassenegger, K. Jaeger, Effecting cation-exchange in removing calcium from hard waters, U.S. Patent 2,204,539 (1940).
- <sup>30</sup> K.H. Meyer, H. Strauss, La perméabilité des membranes VI, sur le passage du courant électrique a travers des membranes sélective, *Helv. Chim. Acta* 23 (1940) 795.
- <sup>31</sup> M. Juda, W.A. McRac, Coherent ion-exchange gels and membranes, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1044.
- <sup>32</sup> A.G. Winger, G.W. Bodamer, R. Kunin, Some electrochemical properties of new synthetic ion exchange membranes, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 178.
- <sup>33</sup> T. Nishiwaki, Concentration of electrolytes prior to evaporation with an electro-membrane process, in: R.F. Lacey, S. Loch (Eds.), *Industrial Process with Membranes*, Wiley-Interscience, New York, 1972
- <sup>34</sup> K. Mihara, M. Kato, Polarity reversing electrode units and electrical switching means therefore, U.S. Patent 3,453,201 (1969).
- <sup>35</sup> W.G. Grot, Laminates of support material and fluorinated polymer containing pendant side chains containing sulfonyl groups. U.S. Patent 3,770,567 (1973).
- <sup>36</sup> F.P. Chlanda, L.T.C. Lee, K.J. Liu, Bipolar membranes and method of making same, U.S. Patent 4,116,889 (1976).
- <sup>37</sup> H.K. Bishop, J.A. Bittels, G.A. Gutter, Investigation of inorganic ion exchange membranes for electrodialysis, *Desalination* 6 (1959) 369.
- <sup>38</sup> J.I. Bregman, R.S. Braman, Inorganic ion exchange membranes, *J. Colloid Sci.* 20 (1965) 913.
- <sup>39</sup> K. Shrivastava, A.K. Jain, S. Agrawal, R.P. Singh, Studies with inorganic ion exchange membranes, *Talanta* 25 (1978) 157.
- <sup>40</sup> H. Ohya, R. Paterson, T. Nomura, S. McFadzean, T. Suzuki, M. Kogure, Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods. Part I. A new permselective cation exchange membrane based on oxides, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 103.
- <sup>41</sup> M. Kogure, H. Ohya, R. Paterson, M. Hosaka, J. Kim, S. McFadzean, Properties of new inorganic membranes prepared by

- 
- metal alkoxide methods. Part II. New inorganic–organic anion exchange membranes prepared by the modified metal alkoxide methods with silane coupling agents, *J. Membr. Sci.* 126 (1997) 161.
- <sup>42</sup> H. Ohya, K. Masaoka, M. Aihara, Y. Negishi, Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods. Part III. New inorganic lithium permselective ion exchange membrane, *J. Membr. Sci.* 146 (1998) 9.
- <sup>43</sup> T. Xu, Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *Journal of Membrane Science* 263 (2005) 1–29
- <sup>44</sup> Molau GE. *Heterogeneous ion-exchange membranes*, *Journal of Membrane Science* 1981;8(3):309.
- <sup>45</sup> Vyas PV, Shah BG, Trivedi GS, Ray P, Adhikary SK, Rangarajan R. *Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane*, *Journal of Membrane Science* 2001;187:39.
- <sup>46</sup> P. Meares, Trends in ion exchange membrane science and technology, in: D.S. Flett (Ed.), *Ion Exchange Membranes*, Horwood Ltd., Chichester, 1983.
- <sup>47</sup> W.A. McRae, S.S. Alexander, Sulfonating reagent and its use in preparing cation exchange membranes, U.S. Patent 2,962,454 (1960).
- <sup>48</sup> K. Kusomoto, T. Sata, Y. Mizutani, Modification of anion exchange membranes with polystyrene sulfonic acid, *Polym. J.* 8 (1963) 225.
- <sup>49</sup> B. Gupta, F. B'uchi, G. Scherer, A. Chapiro, Crosslinked ion exchange membranes by radiation grafting of styrene/ divinylbenzene into FEP films, *J. Membr. Sci.* 118 (1996) 231.
- <sup>50</sup> J. Horsfall, K. Lovell, Synthesis and characterization of sulfonic acid-containing ion exchange membranes based on hydrocarbon and fluorocarbon polymers, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1671.
- <sup>51</sup> M.M. Nasef, H. Saidi, Preparation of crosslinked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films, *J. Membr. Sci.* 216 (2003) 27.
- <sup>52</sup> G. Kostov, S. Turmanova, Radiation-initiated graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto polyethylene and polytetrafluoroethylene films and anion exchange membranes therefrom, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1469.
- <sup>53</sup> K.D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29.
- <sup>54</sup> J. Kerres, W. Cui, S. Reichle, New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ether sulfone) PSU Udel® via metalation–sulfonation–oxidation, *J. Polym. Sci. A* 34 (1996) 2421.
- <sup>55</sup> M.C. Lin, N. Takai, Fundamental study of non-crosslinking anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 88 (1994) 77.
- <sup>56</sup> **Josefina de Gyves\*** and **Eduardo Rodríguez de San Miguel**, **Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38 (6), pp 2182–2202
- <sup>57</sup> N.N. Li, R.P. Cahn and A.L. Shrier, Liquid membrane process for the separation of aqueous mixture. (1973) US patent 3, 779, 907 .
- <sup>58</sup> A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Sohrabi and M. Soleimani, Batch extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport, *J. Membr. Sci.* **233** (2004), p. 1.
- <sup>59</sup> Govindan, KP, Narayanan, PK. Indian Patent 124,573; 1969
- <sup>60</sup> Narayanan, PK, Adhikary, SK, Harkare, WP, Govindan, KP. Indian

---

Patent 160,880; 1987.

- <sup>61</sup> Adhikary SK, Dave NJ, Narayanan PK, Harkare WP, Joshi BS, Govindan KP. *React Polym* 1983;1:197.
- <sup>62</sup> Kostov GK, Atanassov AN. *J Appl Polym Sci* 1993;47:1269.
- <sup>63</sup> Kostov GK, Matsuda O, Machi S, Tabata Y. *J Membr Sci* 1992;68:133.
- <sup>64</sup> L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, S. Wei, S.D. Kolev, The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes, *J. Membr. Sci.* 176 (1) (2000) 105–111.
- <sup>65</sup> L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.* 71 (1/2) (1992) 41–50
- <sup>66</sup> C. Fontas, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Membr. Sci.* 263 (1–2) (2005) 96–102.
- <sup>67</sup> A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Membr. Sci.* 228 (2) (2004) 149–157.
- <sup>68</sup> M. Sugiura, Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane, *J. Colloid Interf. Sci.* 81 (2) (1981) 385–389.
- <sup>69</sup> L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.* 71 (1/2) (1992) 41–50.
- <sup>70</sup> A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, Supported liquid membranes: stabilization by gelation, *J. Membr. Sci.* 67 (2/3) (1992) 149–165.
- <sup>71</sup> A.M. Neplenbroek, D. Bargeman, C.A. Smolders, The stability of supported liquid membranes, *Desalination* 79 (2/3) (1990) 303–312.
- <sup>72</sup> J.S. Kim, S.K. Kim, J.W. Ko, E.T. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, S.G. Kwon, E.H. Lee, Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers, *Talanta* 52 (6) (2000) 1143–1148.
- <sup>73</sup> J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.-G. Kwon, E.-H. Lee, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 22 (10) (2001) 1076–1080.
- <sup>74</sup> R.W. Cattrall, Chemical sensors, in: R.G. Compton (Ed.), *Oxford Chemistry Primers*, vol. 52, Oxford University Press, New York, 1997.
- <sup>75</sup> G.J. Moody, R.B. Oke, J.D.R. Thomas, Calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix, *Analyst* 95 (1136) (1970) 910–918.
- <sup>76</sup> R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (2) (1967) 231–237.
- <sup>77</sup> T. Xu Ion exchange membranes: State of their development and perspective *Journal of Membrane Science* 263 (2005) 1–29
- <sup>78</sup> Kim DS, Liu B, Guiver MD. Influence of silica content in sulfonated poly(arylene ether ether ketone ketone) (SPAEKK) hybrid membranes on properties for fuel cell application. *Polymer* 2006;47:7871–80.
- <sup>79</sup> Sadrabadi MMH, Dashtimoghadam E, Majedi FS, Kabiri K. Nafion<sub>®</sub>/bio-functionalized montmorillonite nanohybrids as novel polyelectrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* 2009;190:318–21.

- 
- <sup>80</sup> Xi J, Wu Z, Qiu X, Chen L. Nafion/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* 2007;166:531–6.
- <sup>81</sup> Lin Y, Li H, Liu CP, Xing W, Ji XL. Surface-modified Nafion membranes with mesoporous SiO<sub>2</sub> layers via a facile dipcoating approach for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources* 2008;185:904–8.
- <sup>82</sup> Rodgers MP, Shi ZQ, Holdcroft S. Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion. *Journal of Membrane Science* 2008;325:346–56.
- <sup>83</sup> Choi P, Jalani NH, Datta R. Thermodynamics and proton transport in Nafion (III. Proton transport in Nafion/sulfated ZrO<sub>2</sub> nanocomposite membranes). *Journal of the Electrochemical Society* 2005;152(8):A1548–54.
- <sup>84</sup> Tricoli V, Nannetti F. Zeolite–Nafion composites as ion conducting membrane materials. *Electrochimica Acta* 2003; 48:2625–33.
- <sup>85</sup> Holmberg BA, Wang X, Yan Y. Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals. *Journal of Membrane Science* 2008;320: 86–92.
- <sup>86</sup> Li X, Roberts EPL, Holmes SM, Zholobenko V. Functionalized zeolite A–Nafion composite membranes for direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics* 2007;178:1248–55.
- <sup>87</sup> Wu H, Zheng B, Zheng XH, Wang JT, Yuan WK, Jiang ZY. Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 2007;173: 842–52.
- <sup>88</sup> Wang JT, Zheng XH, Wu H, Zheng B, Jiang ZY, Hao XP, et al. Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 2008;178: 9–19.
- <sup>89</sup> Helen M, Viswanathan B, Murthy SS. Fabrication and properties of hybrid membranes based on salts of heteropolyacid, zirconium phosphate and polyvinyl alcohol. *Journal of Power Sources* 2006;163:433–9.
- <sup>90</sup> <http://www.thefreedictionary.com/hybrid>.
- <sup>91</sup> <http://www.merriam-webster.com/dictionary/hybrid>
- <sup>92</sup> <http://encarta.msn.com/dictionary/Hybrid.html>
- <sup>93</sup> <http://dictionary.reference.com/browse/hybrid>.
- <sup>94</sup> Di Vona ML, Licoccia S, Knauth P. Organic–inorganic hybrid membranes based on sulfonated polyaryl–ether–ketones: correlation between water uptake and electrical conductivity. *Solid State Ionics* 2008;179:1161–5.
- <sup>95</sup> G. Kickelbick, Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 83
- <sup>96</sup> T. Sakata, K. Hashimoto, M. Hiramoto, New aspects of electron transfer on semiconductor surface: dye-sensitization system, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3040.
- <sup>97</sup> D.B. Mitzi, Thin-film deposition of organic–inorganic hybrid materials, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3283.
- <sup>98</sup> M. Kogure, H. Ohya, R. Paterson, M. Hosaka, J. Kim, S. McFadzean, Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods. Part II. New inorganic–organic anion exchange membranes prepared by the modified metal alkoxide methods with silane coupling agents, *J. Membr. Sci.* 126 (1997) 161.

- 
- <sup>99</sup> H. Ohya, R. Paterson, T. Nomura, S. McFadzean, T. Suzuki, M. Kogure, Properties of new inorganic membranes prepared by metal alkoxide methods. Part I. A new permselective cation exchange membrane based on oxides, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 103.
- <sup>100</sup> K.A. Mauritz, D.A. Mountz, D.A. Reuschle, R.I. Blackwell, Selfassembled organic/inorganic hybrids as membrane materials, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 565.
- <sup>101</sup> I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J.Y. Sanchez, C. Poinsignon, Organic inorganic protonic polymer electrolytes as membrane for low temperature fuel-cell, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1615.
- <sup>102</sup> D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee, Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 240 (2004) 37.
- <sup>103</sup> C. Sanchez and F. Ribot. *New J. Chem.* **18** (1994), p. 1007.  
U. Schubert, N. Hüsing and A. Lorenz. *Chem. Mater.* **7** (1995), p. 2010
- <sup>104</sup> Mark E. Tuttle. *Structural Analysis of Polymeric Composite Materials*. Ed. Marcel Dekker, Inc. 2004 New York U.S.A.
- <sup>105</sup> C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Transport of Cr(VI), Zn(II) and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine, *Sep. Sci. Technol.* 39 (813) (2004) 3127 – 3141.
- <sup>106</sup> Y.M. Scindia, A.K. Pandey, A.V.R. Reddy, Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods, *J. Membr. Sci.* 249 (1/2) (2005) 143–152.
- <sup>107</sup> M. Sugiura, M. Kikkawa, Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 22 (11) (1987) 2263–2268.
- <sup>108</sup> P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (11-1) (1984) 857–894.
- <sup>109</sup> J. de Gyves, E.R. de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) (1999) 2182–2202.
- <sup>110</sup> Cussler, E.L., Aris, R., Bhowan, A. *On the limits of facilitated diffusion*, *Journal of Membrane Science*, 52 (3), pp. 275-288
- <sup>111</sup> A. Parthasarathy, B. Dave, S. Srinivasan, The platinum microelectrode / Nafion interface: an electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics. *J. Electroanal Soc*; 1998; 139 (6): 1634-41
- <sup>112</sup> O. Antonie, Y. Bultel, R. Duran, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion. *J. Electrochem. Chem*, 2001; 499 (1): 85-94.
- <sup>113</sup> TE. Springer, TA. Zawodzinski, MS. Wilson, Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. *J Electrochem Soc*, 1996;143(2):587-99
- <sup>114</sup> KR. Cooper, V. Ramani, JM. Fenton, Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells. Southern Pines, NC: Scribner Associates Inc. ; 2005
- <sup>115</sup> T. Romero-Castanon, LG Arriaga, U. Cano-Castillo. Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's. *J Power Sources* 2003;118(1-2):179-82
- <sup>116</sup> X. Yuan, JC Sun, M Blanco, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part I: stack impedance. *J Power Sources* 2006; 161(2): 920-8
- <sup>117</sup> Ivers-Tiffèe, A. Weber, A. Schichlein. Electrochemical impedance spectroscopy. In: W. Vielstich, Gasteriger. *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology and applications*, vol. 2. New York: Wiley; 2003. P. 220-35

- 
- <sup>118</sup> ML Perry, J Newman, AJ Cairns. Mass transport ion gas-diffusion electrodes: a diagnostic tool for fuel –cell cathodes. *J Electrochem Soc* 1998; 145 (1): 5-15
- <sup>119</sup> Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, Mark T. Berard, *PVC Handbook*, Hanser Gardner Publications, Inc. Munich, 2005
- <sup>120</sup> M. Resina, J. Macanas, J. de Gyves, M. Muñoz, Development and characterization of hybrid membranes based on an organic matrix modified with silanes for metal separation, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 150–158
- <sup>121</sup> Nagarale RK, Gohil GS, Shahi VK, Rangarajan R. *J Colloid Interface Sci* 2005;287:198.
- <sup>122</sup> M., Monroy-Barreto, J.C., Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, A.L. Ocampo, M. Muñoz, J. de Gyves, Novel semi-interpenetrating network hybrid membranes for proton conduction, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 92-100
- <sup>123</sup> Taylor, R. B.; Parbhoo, B.; Fillmore, D. M. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, In Ref. 15, chap 12, fig. 12:16, p. 374
- <sup>124</sup> T. Urabe, T. Imasaka, Analysis of thermal decomposition products arising from polyvinyl chloride analogs by supersonic jet: multiphoton ionization: mass spectrometry. *Talanta* 52 (2000) 703–709