

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Química

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN
DISPOSITIVO PARA ESTUDIAR EL TRANSPORTE EN
MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**


Tesis que presenta el

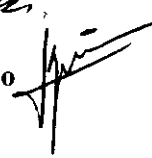
Químico López Reyes Teófilo Cándido

Para obtener el grado de

Maestro en Química

Asesores:


Dr. Ignacio González Martínez


Dr. Julio César Aguilar Cordero

de la Facultad de Química de la

UNAM

México, D.F., Noviembre de 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Química

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN
DISPOSITIVO PARA ESTUDIAR EL TRANSPORTE EN
MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

Tesis que presenta el

Químico López Reyes Teófilo Cándido

Para obtener el grado de

Maestro en Química

Asesores:

Dr. Ignacio González Martínez
Dr. Julio César Aguilar Cordero
de la Facultad de Química de la
UNAM

México, D.F., Noviembre de 2005

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo bajo la asesoría del **Dr. Ignacio González Martínez** del Departamento de Química, de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y del **Dr. Julio César Aguilar Cordero**, del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la UNAM.

El trabajo experimental se realizó en los laboratorios del Área de Electroquímica del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa.

Dedico este trabajo a uno de mis hermanos mayores recién fallecido, de quien siempre recibí su apoyo y cariño:

A mi hermano Francisco Javier (“el pollo”, q.e.d.)

*Nadie muere mientras permanezca vivo
en el corazón de alguien, y nosotros nunca
te olvidaremos*

(Plaza San Judas Tadeo)

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes del jurado por su apreciable tiempo invertido, por sus valiosos comentarios y sugerencias:

Dr. Rene Antaño López (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C.; vocal)

Dra. Judith Cardoso Martínez (Departamento de Física, área de polímeros UAM-I; secretaria)

Dr. Ignacio González Martínez (Departamento de química, área de electroquímica UAM-I; presidente)

A la Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán por darme el impulso para poder seguir adelante en esta meta.

Al Dr. Carlos Ponce de León A., Dr. Miguel Velázquez M. y Dr. Eliseo Sosa H., por su gran apoyo incondicional.

Al Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero por ayudarme a ver la luz en este sombrío trabajo.

Muy en especial al Dr. González, “Nacho”, por sus enseñanzas, por permitirme ser su migo y por seguir tan de cerca este trabajo, mi admiración y respeto por ser una gran persona y excelente investigador.

A mi familia: mis padres Marina y Evencio; mis hermanos, Paulina, Roberto, Javier (q.e.d.), Ángela, Pascual, Silvia y Adán; y a todos mis cuñados y sobrinos gracias.

A mis profesores: Dra. Annik Vivier, Dr. Alberto Rojas, Dra. Ana Maria Soto y Dr. Arturo Rojo. A mis compañeros: Nicolás, Uvaldo, mi novia Gaby, Araceli, J. Carlos, Carlos F., Víctor U., Román, Alejandro I y II (Granados y Alonso), Ballardo, Gerardo y Ángel,

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada para la realización de estudios de maestría

Índice

Capítulo 1

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes	3
1.1.2	Membranas de intercambio iónico en procesos electroquímicos	3
1.1.3	Estructura de las membranas de intercambio iónico	5
1.1.4	Fisicoquímica y transporte en membranas de intercambio iónico	10
1.1.5	Espectroscopía de impedancia electroquímica	17
1.2	Hipótesis y objetivos	23

Capítulo 2

2.	Celda electroquímica para el estudio de membranas de intercambio iónico: Construcción y optimización.	25
2.1	Potenciostato	25
2.1.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica en membranas de intercambio iónico	32
2.2	Construcción de una celda electroquímica para el estudio de membranas de intercambio iónico	33
2.3	Optimización de la celda electroquímica para el estudio de membranas de intercambio iónico en contacto con soluciones electrolíticas	37

Capítulo 3

3.	Membranas de intercambio aniónico r4030 y ma3475	41
3.1	Evaluación de membranas de intercambio iónico por espectroscopía de impedancia electroquímica empleando la celda optimizada	41
3.2	Análisis de los espectros obtenidos, en los distintos medios, de las membranas r4030 y ma3475 por medio de circuitos equivalentes	44
3.3	Validación de los espectros de impedancia	47

Capítulo 4

4	Parte experimental	61
4.1	Materiales	61
	4.1.1 Membranas de intercambio iónico y electrodos de platino sobre titanio	61
4.2	Celda electroquímica	62
4.3	Equipos	63
4.4	Sustancias	64

	Conclusiones y perspectivas	67
--	------------------------------------	-----------

	Referencias	69
--	--------------------	-----------

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

Las membranas de intercambio iónico son barreras selectivas que permiten sólo el paso de ciertos iones. Pueden ser, en función de la carga del ion que puede atravesarlas, membranas de intercambio catiónico, que permiten el paso de cationes, o membranas de intercambio aniónico, que dejan pasar aniones de un lado al otro de la membrana. Esta selectividad al paso de iones de diferente carga ha sido utilizada en diferentes procesos electroquímicos tales como la electrólisis para la producción de cloro-sosa, la electrodiálisis para la desalinización de agua, y el diseño y uso de celdas de combustible para la producción de energía [1].

Durante su uso, las membranas de intercambio iónico pueden sufrir daños en su estructura o bloquearse como resultado de la acumulación de sólidos en las interfases o por precipitados en los poros de su estructura polimérica, provocando un aumento en el consumo de energía requerida en el proceso en el que son utilizadas. Para identificar la aparición de esos fenómenos es necesario evaluar el comportamiento de las membranas de intercambio, en el medio en el que se utilizan, por lo que se requiere contar con una herramienta de caracterización eficiente y en tiempo real.

Las celdas que se utilizan generalmente para las medidas de conductividad y para estimar el número de transporte o el coeficiente de difusión, no permiten un estudio de la membrana en una forma simétrica con la solución (solución/membrana/solución). Esto se debe a que la membrana es prensada entre dos electrodos, generalmente de platino, utilizados para la medida eléctrica (metal/membrana/metal).

Para la determinación de algunos parámetros de transporte, como los coeficientes de difusión, en las membranas también se utilizan trazadores radioactivos siendo éste un método directo para determinar los coeficientes de difusión, y quedando restringido el uso a los isótopos disponibles.

Como objetivo de este trabajo se plantea la construcción de un dispositivo que permita la evaluación del transporte, a través de membranas de intercambio iónico utilizando una celda en un arreglo simétrico con la disolución (disolución/membrana/disolución). Además, se propone el uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica para la evaluación de propiedades eléctricas relacionadas con los procesos de difusión que ocurren en las membranas, a fin de cuantificar el desempeño de estas últimas en una separación determinada.

1.1 Antecedentes

1.1.2 Membranas de intercambio iónico en procesos electroquímicos

Las membranas de intercambio iónico han cobrado gran importancia en tecnología química, biotecnología e ingeniería ambiental, además forman parte clave de modernas tecnologías de separación y son elementos centrales en procesos unitarios para transformaciones químicas. Los procesos de separación pueden ser clasificados en función de las fuerzas directrices del proceso de transporte en:

- microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, separación de gases, y preevaporación. La fuerza conductora es una diferencia de presión a través de la membrana
- diálisis, una diferencia de concentración a través de la membrana permite la difusión de las especies entre dos soluciones
- electrólisis, electrodiálisis y dispositivos electroquímicos. La fuerza conductora es un gradiente de potencial que permite la migración a través de la membrana.

En los procesos electroquímicos, las membranas de intercambio iónico separan dos fluidos de diferente composición, entre los cuales se transportan las diferentes especies (disolvente, solutos o iones) de interés cuando se aplica una diferencia de potencial o una densidad de corriente controlados entre los electrodos de la celda. En la figura 1 se ilustran diferentes aplicaciones de las membranas de intercambio iónico en procesos electroquímicos. En ellas se pueden distinguir tres diferentes procesos predominantes en cada una: separación de masa (figura 1b y 1d), síntesis química (1a y 1c) y conversión de energía (1e).

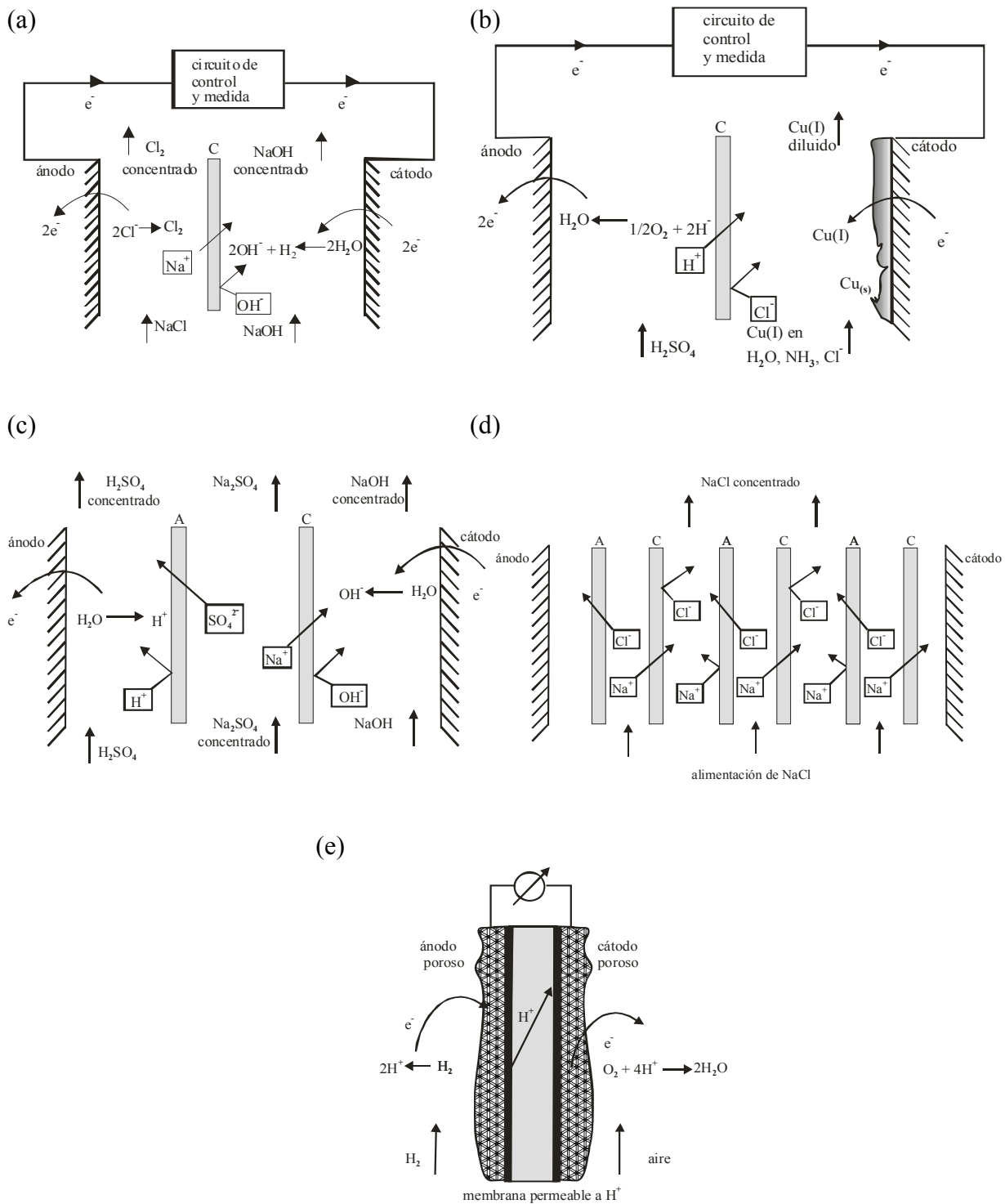


Figura 1. Membranas de intercambio iónico utilizadas en diferentes procesos: (a) celda para la producción de cloro-sosa, (b) remoción de cobre por electrodeposición, (c) transformación de una sal para dar un ácido y un base, (d) concentración de NaCl y (e) producción de electricidad. Esta figura se tomó de la referencia [1].

1.1.3 Estructura de membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico son en general redes de cadenas poliméricas que contienen grupos funcionales cargados fijos a la red del polímero e iones móviles que contrarrestan la carga eléctrica de los grupos fijos. Como se señaló anteriormente, existen dos tipos diferentes de membranas de intercambio iónico, clasificándolas con base en la carga del ion que atraviesa la membrana:

- membranas de intercambio aniónico, las cuales contienen grupos fijos cargados positivamente
- membranas de intercambio catiónico, que contienen grupos fijos cargados negativamente.

Como ejemplo, en la figura 2, se esquematiza la matriz de una membrana de intercambio catiónico, con aniones fijos a la estructura polimérica y cationes móviles llamados contra-iones [1-2], los grupos negativos fijos están en equilibrio eléctrico con cationes móviles en los intersticios del polímero.

También se muestran algunos aniones móviles llamados co-iones. Estos últimos son excluidos casi por completo de la matriz del polímero, ya que su carga eléctrica es la misma que la de los grupos fijos. Debido a la exclusión de los co-iones, una membrana de intercambio catiónico permite preferentemente la transferencia de únicamente cationes de un lado a otro del sistema.

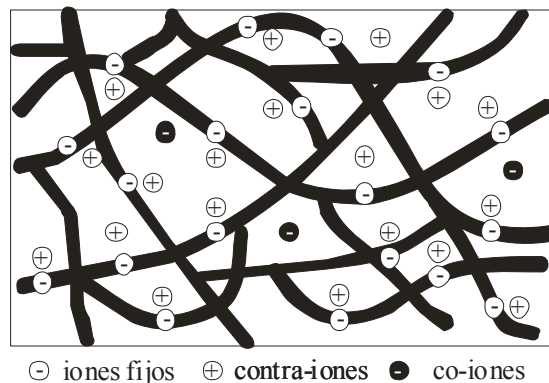


Figura 2. Estructura de una membrana de intercambio catiónico, donde se esquematiza la estructura polimérica con las líneas negras y gruesas, los grupos cargados negativamente y fijos a la estructura polimérica, los iones móviles que son los contra-iones y los co-iones. Esta figura fue tomada de la referencia [2].

Las propiedades más deseables para las membranas de intercambio iónico son [1-2]:

- alta permselectividad: una membrana debe ser muy permeable a los contra-iones, pero impermeable a los co-iones
- baja resistencia eléctrica: bajo condiciones de operación, en celdas de electrodiálisis o electrólisis, la membrana debe tener una alta conductividad iónica para disminuir los costos de consumo de energía
- buena estabilidad mecánica: la membrana debe ser dimensionalmente estable, además de resistir la presión y la abrasión del flujo al que es sometida
- buena estabilidad química: la membrana debe ser estable incluso en condiciones extremas de pH y temperatura, y en presencia de agentes oxidantes, especialmente las membranas más cercanas a los electrodos en las celdas de electrólisis

En la práctica, resulta complicado optimizar al mismo tiempo todas las propiedades de las membranas de intercambio iónico, ya que los parámetros que determinan las diferentes propiedades actúan de manera opuesta. Un alto grado de entrecruzamiento (un gran número de uniones entre dos o más cadenas de polímeros ramificados)[3] mejora las propiedades mecánicas en una membrana, pero también incrementa la resistencia eléctrica, ya que forma una estructura polimérica compacta limitando la hidratación de la membrana, la formación de

dominios acuosos por donde se transportan los iones y provocando una disminución en el flujo iónico [1-2]. Por otro lado, una alta concentración de grupos fijos en la matriz de la membrana permite disminuir la resistencia eléctrica, pero en general ocasiona que la membrana se expanda en contacto con el agua, debido a que los grupos funcionales anclados en la matriz, están cargados eléctricamente y tienden a solvatarse, confiriéndole propiedades hidrofílicas a la matriz polimérica. Una absorción mayor de agua provocará entonces el hinchamiento de la membrana, lo que se refleja en una baja estabilidad mecánica y dimensional [1-3].

La permselectividad de las membranas se incrementa aumentando la concentración de grupos fijos, ya que los co-iones serán repelidos por completo de la fase membrana, mientras que los contra-iones con una valencia alta y un radio de hidratación pequeño tendrán una mayor permselectividad en la membrana. Para lograr una estabilidad química se han empleado polímeros como politetrafluoroetileno los cuales han mostrado tener una gran resistencia a los ataques químicos [2].

En la mayoría de las membranas de intercambio iónico comerciales, la matriz consiste de polímeros hidrofóbicos como poliestireno, polietileno y polisulfona, y se han utilizado grupos fijos, tales como los siguientes, comúnmente usados como cargas fijas en las membranas de intercambio catiónico:

sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$), carboxilatos ($-\text{COO}^-$), fosfonatos ($-\text{PO}_3^{2-}$)

Para las membranas de intercambio aniónico las cargas fijas pueden ser:

amonio secundario ($-\text{N}^+\text{H}_2\text{R}$), amonio terciario ($-\text{N}^+\text{HR}_2$), amonio cuaternario ($-\text{N}^+\text{R}_3$).

De acuerdo a la forma en que se fabrican y a la estructura obtenida por su preparación, las membranas de intercambio iónico se pueden dividir en dos categorías [2]:

- membranas de intercambio iónico homogéneas, donde los grupos fijos están uniformemente distribuidos sobre la matriz polimérica de la membrana y que pueden ser fabricadas con polisulfona y por la introducción de grupos fijos como sulfonatos [4].
- membranas de intercambio iónico heterogéneas, que tienen distintos dominios macroscópicos de resina de intercambio iónico en la matriz de un polímero sin carga. Pueden ser fabricadas por fundición y prensado de una resina de intercambio iónico y un polímero granular como cloruro de polivinilo.

La clasificación de membranas en homogéneas y heterogéneas puede resultar extrema ya que la mayoría de las membranas de intercambio iónico presentan cierto grado de heterogeneidad en una escala microscópica. Dos tipos de estructura molecular predominan en la mayoría de las membranas comerciales utilizadas en tecnología electrolítica las cuales se muestran en la figura 3.

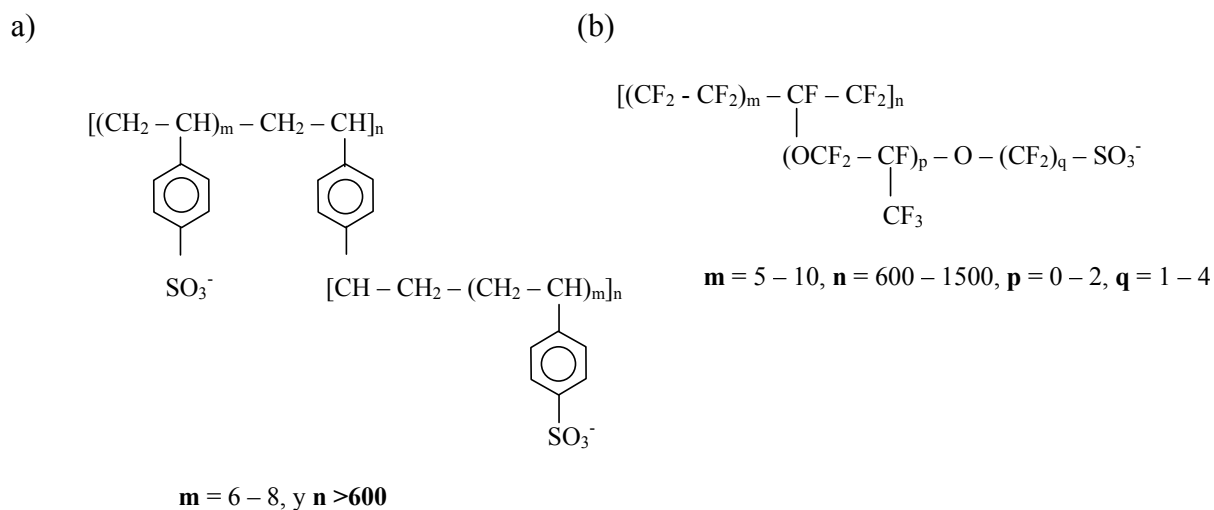


Figura 3. Estructura química de membranas de intercambio catiónico, (a) poliestireno sulfonatado/divinilbenceno, y (b) politetrafluoroetileno sulfonatado/perfluoroviniléter. Esta figura fue tomada de la referencia [1].

Entre las membranas catiónicas más importantes desarrolladas en los últimos años se tiene a aquéllas que se fabrican a partir de polímeros de perfluorocarbonos y se preparan por copolimerización de tetrafluoroetileno con poliviniléter (figura 3b). Su ruta de síntesis es compleja y fue desarrollada por la compañía DuPont de Nemours en 1962, que dio el nombre de Nafion[®] a estos productos comerciales [5]. Su estructura ha sido estudiada en gran detalle utilizando microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, calorimetría, infrarrojo y resonancia magnética nuclear [6-7]. De los resultados experimentales se ha concluido que las membranas de Nafion[®] tienen una estructura compuesta de dos fases, una de ellas formada por politetrafluoroetileno cristalino y otra región amorfa de viniléter (figura 4a).

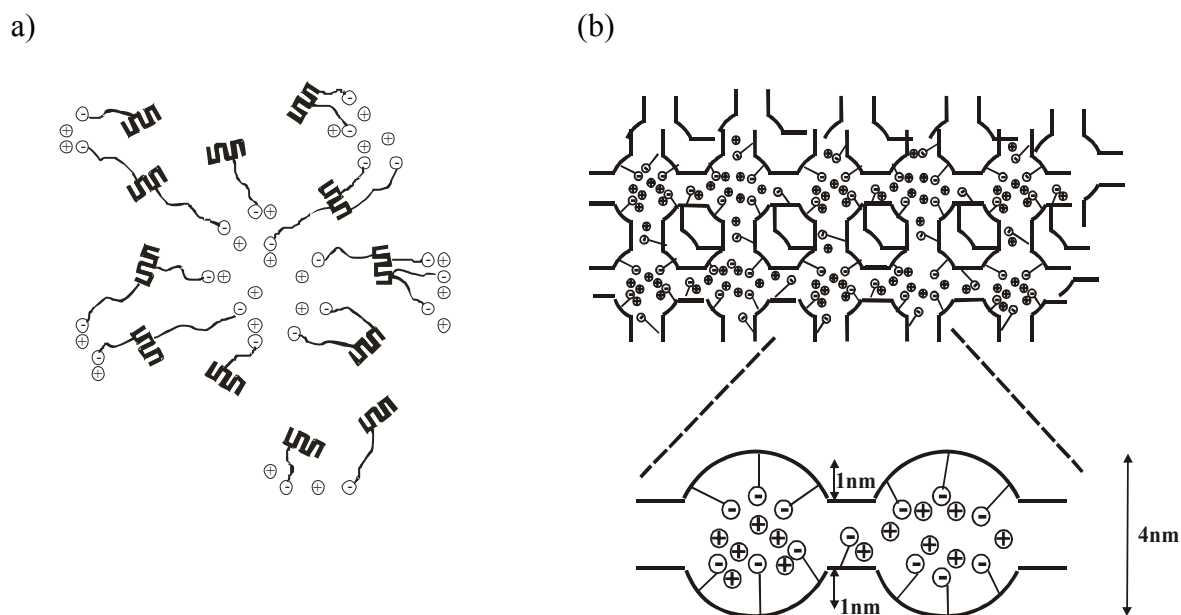


Figura 4. Estructura esquemática de membranas de intercambio catiónico, basadas en polímeros de fluorocarbono donde se muestran (a) estructura cristalina de politetrafluoroetileno, y cargas negativas fijas en el viniléter, y (b) un modelo en red de cúmulos, formada por regiones hidrofílicas, esquematizadas como regiones esféricas. Esta figura fue tomada de las referencias [2 y 5].

Un modelo propuesto por Gierke [5-7], se ha utilizado para la interpretación de datos experimentales obtenidos usando estas membranas; el modelo se esquematiza en la figura 4b,

y muestra dominios acuosos formados por cúmulos esféricos de grupos iónicos fijos, interconectados por canales, por los cuales pueden pasar los contra-iones.

Por otro parte, también se han realizado estudios estructurales para membrana heterogéneas, como la membrana aniónica NeoseptaTM [8] (fabricada por Tokuyama Soda Co., Ltd., Tokio Japón) y se ha propuesto un modelo de tres fases [9-10] para este tipo de membranas (Figura 5) donde los contraiones pueden difundir a través de la fase intersticial [9-11].

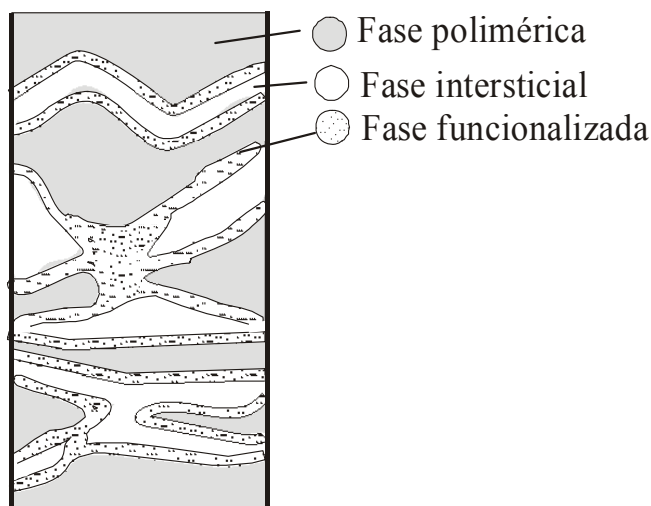


Figura 5. Modelo de tres fases para membrana aniónicas heterogéneas, propuesto por I. Tugas *et al.* [9].

1.1.4 Físicoquímica y transporte en membranas

Para obtener una de las propiedades deseadas de las membranas de intercambio iónico, es importante que las membranas de intercambio catiónico interactúen con los cationes mientras repelen a los aniones y, contrariamente, que las membranas de intercambio aniónico interactúen con los aniones y repelan a los cationes. La exclusión de los co-iones de la membrana resulta de la repulsión eléctrica entre los grupos iónicos fijos y los co-iones.

Esta exclusión puede ser discutida utilizando argumentos termodinámicos, considerando una solución de electrolito, $M^{z+}Y^{z-} \rightarrow M^{z+} + Y^{z-}$, en contacto con una membrana catiónica en la forma M^{z+} que contenga grupos fijos sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$); en el equilibrio, el potencial electroquímico para M^{z+} en la membrana y en la solución se igualan:

$$\mu_{M^{z+}}^{0,\text{mem}} + RT \ln c_{M^{z+}}^{\text{mem}} + z_+ F \varphi^{\text{mem}} + P_{M^{z+}}^{\text{mem}} V_{M^{z+}}^{\text{mem}} = \mu_{M^{z+}}^{0,\text{sol}} + RT \ln c_{M^{z+}}^{\text{sol}} + z_+ F \varphi^{\text{sol}} + P_{M^{z+}}^{\text{sol}} V_{M^{z+}}^{\text{sol}} \quad (1)$$

donde μ_i es el potencial químico de el ión, z_i la carga del ión, F la constante de Faraday, φ el potencial de la fase, P la presión, V_i el volumen parcial del ion y c_i la concentración del ion en la fase, una simplificación de la ecuación anterior se logra considerando los mismos estados estándares para el ion en la solución y en la membrana, considerando que los volúmenes molares parciales de las dos fases son las mismas y que la diferencia de presión $P^{\text{mem}} - P^{\text{sol}}$ es pequeña, dando como resultado una expresión para la diferencia de potencial entre la membrana y la fase solución conocido como potencial de Donnan:

$$\varphi_{\text{Donnan}} = \varphi^{\text{mem}} - \varphi^{\text{sol}} = \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{c_{M^{z+}}^{\text{sol}}}{c_{M^{z+}}^{\text{mem}}} \quad (2)$$

Argumentos análogos para los co-iones Y^{z-} , dan:

$$\varphi_{\text{Donnan}} = \varphi^{\text{mem}} - \varphi^{\text{sol}} = -\frac{RT}{z_- F} \ln \frac{c_{Y^{z-}}^{\text{sol}}}{c_{Y^{z-}}^{\text{mem}}} \quad (3)$$

Para un electrolito donde $z_+ = z_-$, e igualando las dos últimas ecuaciones para el potencial de Donnan, obtenemos la siguiente relación:

$$\frac{c_{M^{z+}}^{\text{sol}}}{c_{M^{z+}}^{\text{mem}}} = \frac{c_{Y^{z-}}^{\text{mem}}}{c_{Y^{z-}}^{\text{sol}}} \quad (4)$$

considerando la condición de electroneutralidad en la solución, $c_{M^{z+}}^{sol} = c_{Y^{z-}}^{sol}$, y en la membrana,

$z c_{M^{z+}}^{mem} = z c_{Y^{z-}}^{mem} + c_{SO_3}^{mem}$, finalmente se obtiene una ecuación para la exclusión de los co-iones

[1]:

$$c_{Y^{z-}}^{mem} = \frac{(c_{Y^{z-}}^{sol})^2}{c_{Y^{z-}}^{mem} + \frac{c_{SO_3}^{mem}}{Z}} \quad (5)$$

donde c es la concentración, los superíndices mem y sol se refieren a la fase membrana y solución respectivamente, z_i es la carga del ión correspondiente. De la ecuación (5) se puede observar que la concentración de co-iones en la membrana disminuye si se aumenta la cantidad de grupos fijos en la membrana.

Así cuando una membrana de intercambio catiónico se sumerge en una solución electrolítica, $M^{z+}Y^{z-} \rightarrow M^{z+} + Y^{z-}$, se crea una discontinuidad en el ambiente de todas las especies cargadas en las interfases membrana/disolución en una escala molecular, dando como resultado una diferencia de potencial en cada interfase y la presencia de dos dobles capas. Para una interfase dada, la diferencia de potencial es conocida como potencial de Donnan y es posible escribir

una expresión para la especie M^{z+} (ecuación 2) $\varphi_{Donnan} = \varphi^{mem} - \varphi^{sol} = \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{c_{M^{z+}}^{sol}}{c_{M^{z+}}^{mem}}$ [1, 2, 11].

Es importante mencionar que no es posible medir esta diferencia de potencial. Por otro lado, si la membrana se pone entre dos soluciones que contienen concentraciones conocidas de $M^{z+}Y^{z-}$ es posible medir la diferencia de potencial a través de la membrana utilizando un dispositivo

como el mostrado en la figura 6, $\Delta E = E^{\text{mem}} - \Delta E^{\text{ref}}$, además si se utilizan dos electrodos de referencia iguales, $\Delta E^{\text{ref}} = 0$, y se puede medir el potencial de membrana [1].

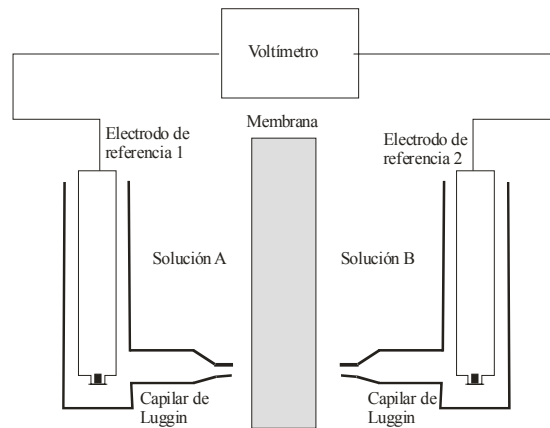


Figura 6. Dispositivo experimental para medir el potencial de membrana. Esta figura se tomó de la referencia [1].

En la figura 7 y la ecuación 6, se muestran los tres componentes que contribuyen al potencial de membrana (φ^{mem}): potenciales de Donnan en cada superficie y un potencial de difusión a través de la membrana ($\varphi^{\text{difusión}} = \varphi^{\text{mem},B} - \varphi^{\text{mem},A}$):

$$\varphi^{\text{mem}} = \varphi^{\text{sol},B} - \varphi^{\text{sol},A} = \varphi^{\text{difusión}} + \varphi^{\text{Donnan},B} - \varphi^{\text{Donnan},A} \quad (6)$$

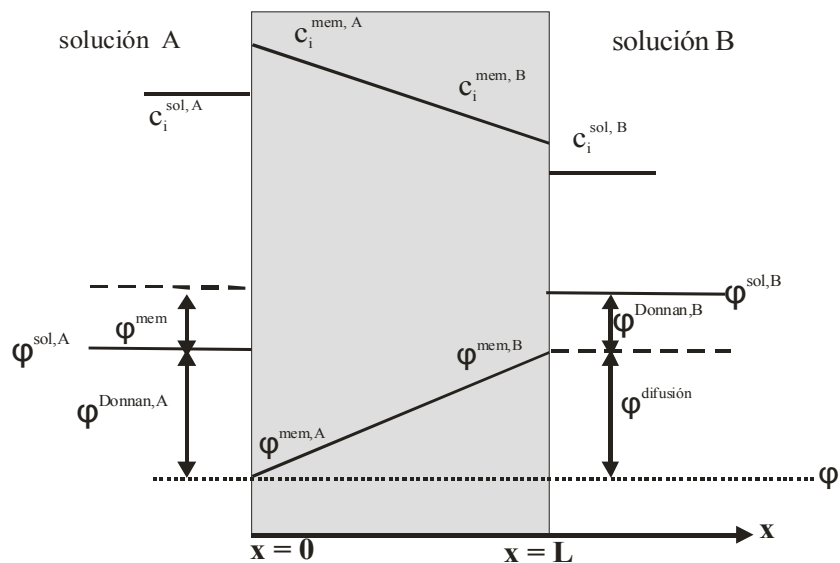


Figura 7. Perfiles de concentración y potencial, a través de la membrana de espesor L , que separa dos soluciones electrolíticas A y B. Esta figura se tomó de la referencia [2].

Para lograr la separación de iones, éstos deben ser transportados de una solución a otra, a través de la membrana. La velocidad de transporte de los contraiones está determinada por parámetros cinéticos tales como: movilidad iónica, coeficiente de difusión y conductividad eléctrica en la membrana; así como por parámetros termodinámicos, expresados por las fuerzas directrices que se aplican para lograr la transferencia iónica de los contraiones (campo eléctrico, campo de concentraciones) [11].

Se puede describir el transporte de iones de una manera simplificada utilizando la ecuación de flujo unidimensional, llamada ecuación de Nernst-Planck, considerando que los iones se mueven únicamente por difusión y migración [1]:

$$J_i^{\text{mem}} = -D_i^{\text{mem}} \frac{dc_i^{\text{mem}}}{dx} - \frac{z_i F D_i^{\text{mem}} c_i^{\text{mem}}}{RT} \frac{d\phi^{\text{mem}}}{dx} \quad (7)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión, c_i la concentración de la especie transportada, x es la dirección perpendicular a la superficie de la membrana, dc_i^{mem}/dx el gradiente de difusión en la dirección x , z_i es la carga del ión, F la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura y $d\phi^{\text{mem}}/dx$ el gradiente de potencial en la dirección x .

Para una membrana de intercambio catiónico con grupos sulfonatos fijos, los requerimientos de neutralidad en la membrana son: $\sum_k z_k c_k^{\text{mem}} = c_{\text{SO}_3^-}^{\text{mem}}$, donde la suma se hace sobre todos los iones libres de moverse en la membrana (contra-iones y co-iones). Una segunda ecuación es la densidad de corriente, $j = F \sum_k z_k J_k^{\text{mem}}$. Combinando esta última relación con la ecuación de

Nernst-Planck, se obtiene una expresión cuya integración (para una densidad de corriente y una distribución de concentración particular), da la distribución de potencial a través de la membrana [1]:

$$\frac{d\phi^{\text{mem}}}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_k D_k^{\text{mem}} z_k \frac{dc_k^{\text{mem}}}{dx}}{\sum_k D_k^{\text{mem}} z_k^2 c_k^{\text{mem}}} - \frac{RT}{F^2} \frac{j}{\sum_k D_k^{\text{mem}} z_k^2 c_k^{\text{mem}}} \quad (8)$$

Una nueva expresión para la ecuación de flujo se puede obtener si se sustituye esta última expresión en (7):

$$J_i^{\text{mem}} = -D_i^{\text{mem}} \frac{dc_i^{\text{mem}}}{dx} + D_i^{\text{mem}} z_i c_i^{\text{mem}} \sum_k \frac{t_k^{\text{mem}}}{z_k c_k^{\text{mem}}} \frac{dc_k^{\text{mem}}}{dx} + \frac{t_i^{\text{mem}} j}{z_i F} \quad (9)$$

donde se define un nuevo término como:

$$t_i^{\text{mem}} = \frac{D_i^{\text{mem}} z_i^2 c_i^{\text{mem}}}{\sum_k D_k^{\text{mem}} z_k^2 c_k^{\text{mem}}} \quad (10)$$

llamado número de transporte para el ion i en la membrana, el cual representa la fracción de la corriente total transportada por ese ion. La conductividad de la membrana está relacionada con los coeficientes de difusión de todos los iones por la expresión [1,12]:

$$\kappa^{\text{mem}} = \frac{F^2}{RT} \sum_k z_k^2 D_k^{\text{mem}} c_k^{\text{mem}} \quad (11)$$

Los coeficientes de difusión de membranas de intercambio han sido determinados por métodos de radiotrazas utilizando la ecuación [11, 13-14]:

$$\frac{1}{J_i} = \frac{L}{D_i^{\text{mem}} c_i^{\text{mem}}} + \frac{2\delta}{D_i^{\text{sol}} c_i^{\text{sol}}} \quad (12)$$

donde L es el espesor de la membrana y δ es el espesor de la capa de difusión de la interfase membrana solución. Por ejemplo para los iones Na^+ y Cs^+ en Nafion[®] 120, se han reportado los valores de: $D_{\text{Na}^+}^{\text{mem}} = 9.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{\text{Cs}^+}^{\text{mem}} = 5.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [13].

La conductividad de membranas de intercambio iónico ha sido determinada empleando la ecuación 11 y los isótopos ^{22}Na y ^{45}Ca en disoluciones de NaCl y CaCl_2 [15]. El valor obtenido por este método para la membrana de intercambio catiónico Nafion[®] 117 es de $\kappa^{\text{mem}} = 3.56 \text{ mS cm}^{-1}$. Debe mencionarse aquí que desde el punto de vista práctico es deseable que los valores de conductividad en las membranas de intercambio iónico sean altos, ya que durante su utilización en celdas de electrólisis la energía de consumo es proporcional al voltaje de la celda, el cual incluye una contribución negativa por la caída de potencial a través de la membrana. Los factores que determinan la conductividad iónica son: la capacidad de intercambio iónico, el contenido de agua y la movilidad de los contra-iones [1]. El número de transporte se ha determinado para la membrana catiónica CRA de Solvay Co. utilizando isótopos radioactivos de ^{45}Ca , para medir los flujos iónicos (J_i), y aplicando una densidad de corriente de $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ a la celda experimental, la cual contiene una disolución de CaCl_2 . El valor obtenido para calcio es de $t_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{mem}} = 0.62$, empleando la ecuación [16]:

$$t_i^{\text{mem}} = \frac{z_i J_i F}{j} \quad (13)$$

1.1.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La relación entre la perturbación, $I(t)$, y la respuesta, $V(t)$, de un sistema lineal invariante con el tiempo se llama función de transferencia [17], $H = V(t)/I(t)$, figura 8. Cuando en espectroscopía de impedancia electroquímica se aplica a un sistema, una perturbación en corriente $I(t) = I_0 \sin(\omega t)$, (donde t es el tiempo, I_0 la amplitud y ω la frecuencia), se obtiene como respuesta un potencial $V_0 \sin(\omega t + \theta)$, (donde θ es el ángulo de fase). La función de transferencia del sistema puede ser expresada en el dominio de la frecuencia mediante la transformada de Laplace $\mathcal{L}\{I(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} I(t) dt$, (donde $s = i\omega$ es la variable compleja de la transformada de Laplace), dando como resultado $H(s) = (V_0/I_0)\{\cos(\theta) + i \operatorname{sen}(\theta)\}$, (donde i es el número complejo $\sqrt{-1}$) [18,19]. La función de transferencia es llamada impedancia electroquímica del sistema, Z , por analogía con la relación resistencia-corriente-potencial en un circuito de corriente directa [18].

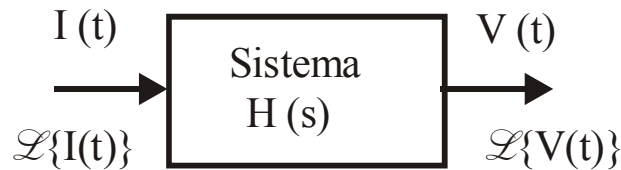


Figura 8. La relación de la señal de entrada, $\mathcal{L}\{I(t)\}$, salida, $\mathcal{L}\{V(t)\}$, y la función de transferencia, $H(s)$, permiten describir un sistema el cual es perturbado con una señal sinusoidal. Esta figura se tomó de la referencia [18].

La impedancia electroquímica está completamente determinada por su magnitud ($|Z| = V/I$) y el ángulo de fase (θ), y puede ser representada en un plano complejo como el vector Z cuyas componentes son: $Z' = |Z|\cos\theta$ (impedancia real) y $Z'' = |Z|\operatorname{sen}\theta$ (impedancia imaginaria),

conocido como diagrama de Nyquist; o bien, $|Z|$ contra $\log(\text{frecuencia})$ o ángulo de fase contra $\log(\text{frecuencia})$, ambos conocidos como diagramas de Bode [20].

La ventaja de las medidas de impedancia es que procesos que exhiben diferentes tiempos de relajación son accesibles en un sólo experimento, ya que es posible modular la perturbación sinusoidal y observar la respuesta a cada frecuencia empleada [21-23], de tal forma que resulta una técnica poderosa capaz de proporcionar información fundamental acerca de las propiedades estructurales, interfaciales y de transporte en membranas de intercambio iónico que están en contacto con disolución electrolítica [24-27].

La interpretación de los datos experimentales de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) para un sistema dado, pueden ser analizados usando un modelo matemático exacto basado en una teoría fisicoquímica plausible, que describa el conjunto de procesos que ocurren con la perturbación eléctrica del sistema; el modelo matemático así construido puede utilizarse para ajustar los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente, y así tener acceso a parámetros fisicoquímicos del sistema en estudio.

Otra alternativa es la utilización de circuitos eléctricos equivalentes para ajustar los diagramas de EIS obtenidos experimentalmente. Esta estrategia requiere de una asociación de elementos eléctricos con parámetros fisicoquímicos del sistema. La analogía eléctrica de los procesos físicos y químicos que ocurren en los distintos sistemas (difusión, rugosidad, adsorción de especies químicas, entre otros) se lleva a cabo mediante la combinación de diferentes elementos eléctricos. En la Tabla 1 se muestran algunos de ellos, para formar circuitos en serie y en paralelo [28].

Tabla 1. Funciones de dispersión para elementos en impedancia [28].

Símbolo	Elemento	Impedancia	Parámetro
R	Resistencia	R	R
C	Capacitancia	$-i/(\omega C)$	C
Q	Elemento de fase Constante	$1/(Y_0 (i\omega)^n)$	Y_0, n
W	Impedancia de Warburg	$1/(Y_0 \sqrt{i\omega})$	Y_0
W_T	Elemento T	$\coth(B\sqrt{i\omega})/Y_0\sqrt{i\omega}$	Y_0, B
W_O	Elemento O	$\tanh(B\sqrt{i\omega})/Y_0\sqrt{i\omega}$	Y_0, B
L	Inductancia	$i\omega L$	L

En la figura 9a se muestra un diagrama de impedancia para un circuito RC en paralelo [29], el cual representa un proceso controlado por transferencia de carga en una interfase metal/disolución. En el límite de alta frecuencia la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia de la disolución (R_1); el diámetro del semicírculo es igual a la resistencia de transferencia de carga (R_2), y el máximo de la circunferencia permite calcular la capacitancia de la doble capa (C).

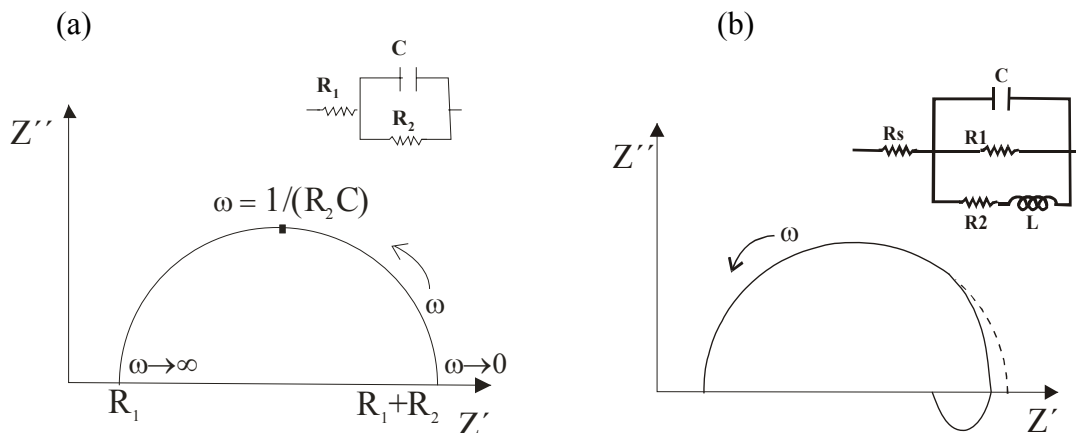


Figura 9. Representación de la impedancia en el plano complejo. (a) circuito RC en paralelo para un proceso de transferencia de carga en la interfase metal/solución y (b) impedancia de un proceso inductivo. Las figuras fueron tomadas de las referencias [29 y 21 respectivamente].

La frecuencia a la que aparece este máximo es característica para el circuito. Si el proceso lleva consigo una etapa de adsorción específica en la interfase metal/disolución el circuito es más complicado e incluye una inductancia (figura 9b) [21], este efecto inductivo también se ha observado por efectos de electrocristalización [30].

Cuando la reacción está controlada por difusión, aparece una impedancia difusional (denominada impedancia de Warburg [31]). En este caso, a bajas frecuencias se origina una línea recta de pendiente igual a la unidad, figura 10a, mientras que a altas frecuencias el proceso está controlado por la cinética de transferencia de carga en la interfase metal/disolución y se observa parcialmente un semicírculo. Por otro lado si la corriente de intercambio es muy grande, $R_2 \rightarrow 0$, y sólo se observa la impedancia de Warburg (figura 10b) [12, 20, 29].

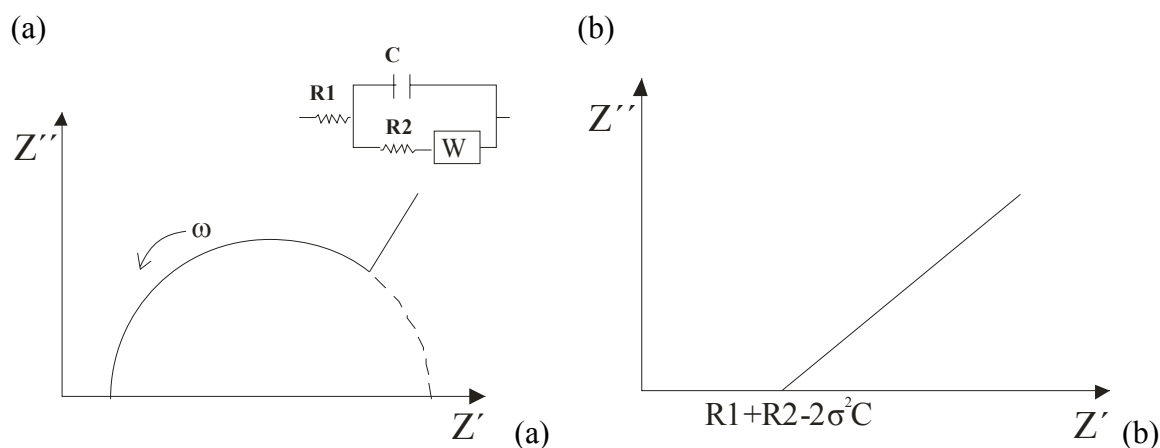


Figura 10. Representación de la impedancia en el plano complejo donde se incluyen procesos difusionales. Estas figuras se tomaron de la referencia [29 y 12 respectivamente].

En la figura 11a se muestra el diagrama de impedancia para el elemento difusional T (W_T), de la tabla 1, el cual corresponde a la difusión de una especie a través de un medio finito, donde una de las fronteras está bloqueada para la especie que difunde [12, 20, 32]. Este tipo de

respuesta se ha reportado para electrodos cubiertos con óxidos metálicos [33]. En la figura 11b se muestra el espectro de impedancia para el caso correspondiente a una partícula sin carga que difunde en una región de longitud finita [12, 20, 34], considerado en la tabla 1 como el elemento O (W_O), de acuerdo a la notación de Boukamp [28], este tipo de espectro se ha reportado para la difusión de hidrógeno en electrodos de grafito [35, 36].

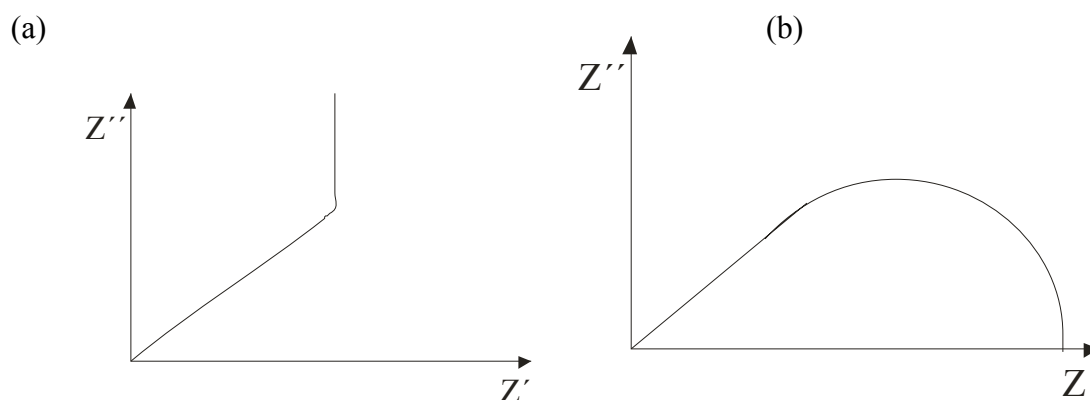


Figura 11. Representación de la impedancia en el plano complejo para los elementos difusionales de la tabla 1. a) W_T y b) W_O . Estas figuras se tomaron de la referencia [28].

Para el caso de un polímero que presenta conducción electrónica, el cual se encuentra soportado por un electrodo metálico, se ha obtenido un espectro de impedancia como el mostrado en la figura 12a [37], refiriéndose al caso de una polianilina, donde se observa un comportamiento capacitivo del polímero a bajas frecuencias, (línea vertical), mientras que a altas frecuencias se observa un semicírculo el cual se atribuye a la interfase polímero/electrolito, sin embargo en este tipo de arreglo (metal/polímero/solución) resulta complicado asociar directamente elementos de circuitos equivalentes con los procesos de difusión a través de la membrana, ya que ocurren la transferencia de electrones en la interfase metal/polímero y la transferencia iónica en la interfase polímero/disolución, así, este tipo de **arreglo asimétrico** (de acuerdo a la terminología empleada por Buck [38]) presenta una

ambigüedad respecto al papel que tiene la impedancia interfacial y, además, la importancia que tiene el tipo de conducción (electrónico, iónico) en las propiedades de transporte del polímero [39].

En la figura 12b se muestra el espectro de impedancia para una membrana de poliamida/polisulfona, utilizando como acarreador el ácido di-2-etil-exil-fosfórico (DEHPA por sus siglas en inglés) [40], en una celda con un arreglo simétrico (solución/membrana/solución). A altas frecuencias se observa un semicírculo asociado a la impedancia interfacial membrana/electrolito, mientras que a bajas frecuencias se observa un segundo semicírculo correspondiente a la impedancia de la membrana. Este tipo de arreglo simétrico de la membrana permite separar las contribuciones de la membrana y de la solución con la que está en contacto [41-42]. Por otro lado este tipo de arreglo simétrico permite entender cómo la corriente iónica puede ser medida y comprendida en términos de contribuciones bien separadas del transporte iónico a través de la membrana y en la interfase membrana/solución [43-49].

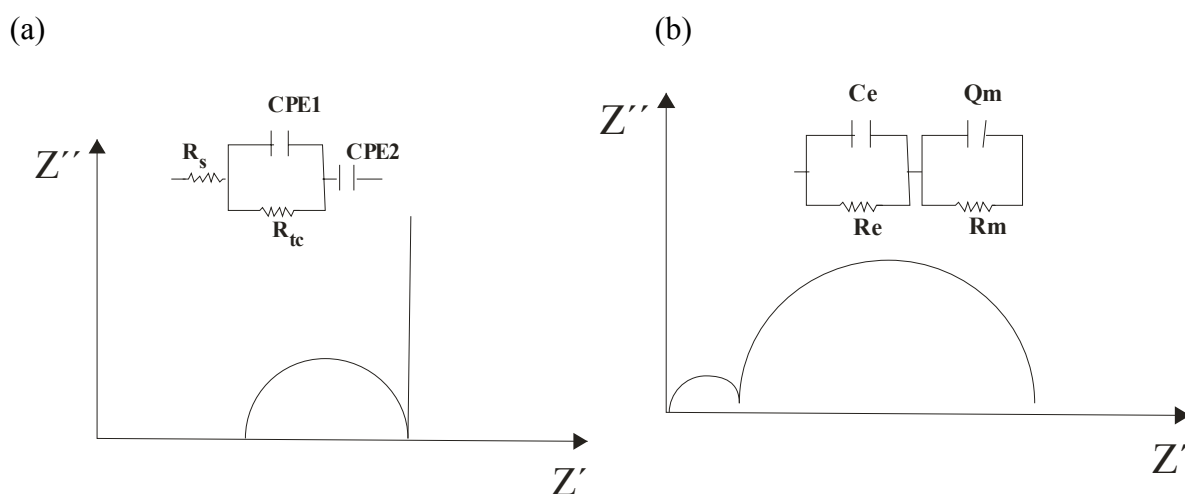


Figura 12. Representación de la impedancia en el plano complejo para: (a) electrodo modificado con un polímero de polianilina (metal/membrana/solución) y (b) membrana con un acarreador neutro (solución/membrana/solución). Figuras tomadas de las referencias [37 y 40 respectivamente].

1.2 Hipótesis y objetivos

Hipótesis:

El empleo de la impedancia electroquímica como técnica de caracterización de membranas de intercambio iónico permite separar y estudiar las propiedades electroquímicas de las membranas, sin incluir las contribuciones debidas a las reacciones que ocurren en los electrodos empleados. Sin embargo, para lograr lo anterior el diseño de la celda electroquímica debe tomar en cuenta la influencia de las diferentes partes que la constituyen sobre la respuesta esperada, a modo de que los procesos que limiten el flujo de iones a través del sistema sean aquéllos debidos al proceso de intercambio iónico llevado a cabo en la membrana.

Objetivo general:

Desarrollar un método de monitoreo *in situ* de membranas de intercambio iónico para la evaluación del transporte iónico en la membrana en condiciones similares a las de operación.

Objetivos particulares:

- Construir una celda que permita evaluar membranas de intercambio iónico en contacto con disolución electrolítica (disolución/membrana/disolución).
- Evaluación del dispositivo para la determinación del transporte de iones a través de membranas de intercambio iónico.

Capítulo 2

**Celda electroquímica para el estudio
de membranas de intercambio iónico:
Construcción y optimización**

2.1 Potenciostato

En la figura 13 se muestra un diagrama simplificado de bloques que permite explicar el funcionamiento del potenciostato considerando el caso del sistema de tres electrodos, que es el más utilizado en el laboratorio, y en el que se desea controlar el potencial del electrodo de trabajo. Para lograr esto se utiliza un electrodo de referencia con respecto al cual se mide el potencial del electrodo de trabajo mediante el electrómetro diferencial.

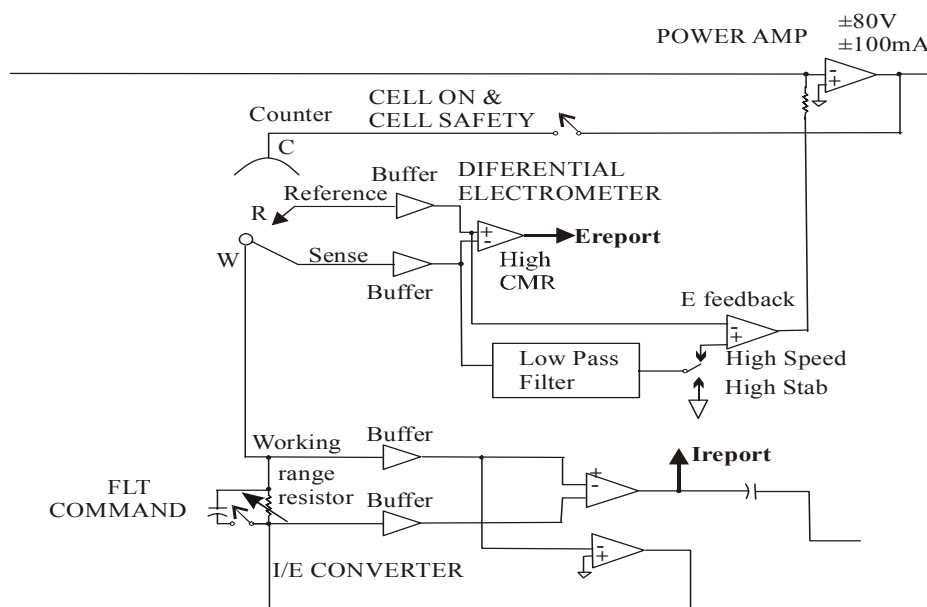


Figura 13. Diagrama simplificado de bloques del potenciostato 283 de PAR, el cual consta de un amplificador de potencial y un electrómetro diferencial, los cuales forman un circuito de control potenciostático, seguidos de un convertidor I/V que va a un registrador. Esta figura se tomó de la referencia [50].

Si el potencial es mayor o menor del que se desea imponer al electrodo de trabajo, el potenciostato manda una señal para que aumente o disminuya el potencial del contraelectrodo hasta obtener el objetivo (ahora el equipo utiliza el amplificador de potencial). La corriente pasa entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo para posteriormente ser registrada (por último el potenciostato utiliza un convertidor I/V).

Las membranas de intercambio iónico son fabricadas de polímeros que no son capaces de conducir electrones. Estas membranas se utilizan como barreras permselectivas en los procesos de separación en los que son empleadas. De tal manera que una celda para estudiar membranas de intercambio iónico, debe tener dos compartimientos separados por una membrana, para que las mediciones se lleven a cabo en condiciones similares a las de aplicación. El sistema de estudio es la membrana en contacto con solución electrolítica. No es posible utilizar a la membrana como electrodo de trabajo, ya que no es un conductor electrónico, para poder medir el transporte de iones a través de la membrana, de modo que es necesario utilizar un sistema en el que cuatro electrodos permiten seguir la respuesta de la membrana a la perturbación hecha sobre la misma.

Para poder llevar acabo el estudio electroquímico de membranas de intercambio iónico, se consideró el estudio que se realiza en los sistemas de interfases de dos soluciones electrolíticas inmiscibles [51-55].

Por ejemplo para una especie A^+ que se encuentra en dos fases inmiscibles como es una solución acuosa (acu) y una solución orgánica (org) en contacto, $A^+_{acuoso} \rightleftharpoons A^+_{orgánico}$, la reacción de equilibrio es:

$$\overline{\mu}_{A^+}^{acu} = \overline{\mu}_{A^+}^{org} \quad (14)$$

Desarrollando los potenciales electroquímicos de la ecuación 14 en sus partes químicas y eléctricas, se tiene:

$$\mu_{A^+}^{o,acu} + RT \ln a_{A^+}^{acu} + z_{A^+} \varphi^{acu} = \mu_{A^+}^{o,org} + RT \ln a_{A^+}^{org} + z_{A^+} \varphi^{org} \quad (15)$$

Arreglando y expresando, $\mu_{A^+}^{o,org} - \mu_{A^+}^{o,acu} = \Delta G^o = -z_{A^+} F \Delta \varphi^o$ se tiene:

$$\varphi^{org} - \varphi^{acu} = \varphi^{o,org} - \varphi^{o,acu} + \frac{RT}{z_{A^+} F} \ln \frac{a_{A^+}^{org}}{a_{A^+}^{acu}} \quad (16)$$

Resumiendo,

$$\Delta_{acu}^{org} \varphi = \Delta_{acu}^{org} \varphi^o + \frac{RT}{z_{A^+} F} \ln \frac{a_{A^+}^{org}}{a_{A^+}^{acu}} \quad (17)$$

La ecuación 17 permite entender el proceso de partición de una especie cargada entre dos fases inmiscibles, ya que indica que si se modifica la concentración de la especie A^+ en una de las fases, se modificarán los potenciales eléctricos internos de las mismas. ***Pero, por otra parte, si se modifican los potenciales eléctricos internos de las fases, se manipulará el equilibrio de reparto de la especie A^+ .***

Para lograr la transferencia iónica de una fase a otra, se utiliza un potencióstato de cuatro electrodos, conocido por algunos electrofisiólogos como “voltage clamps”. Para el caso de un sistema de cuatro electrodos (figura 14), se considera que al imponer un potencial entre el contraelectrodo que se encuentra en la fase acuosa y el que se encuentra en la fase orgánica, se induce un cambio de potencial interno en cada una de las fases, por lo cual es necesario hacer uso de dos electrodos de referencia, uno que se encuentra en la fase acuosa y otro que se

encuentra en la fase orgánica. Ambos electrodos están cercanos a la interfase (con la ayuda de capilares de Luggin) para poder monitorear la diferencia de potencial que se da en este sistema líquido/líquido, dada por $\Delta\varphi_{acu}^{org} = \varphi^{org} - \varphi^{acu}$.

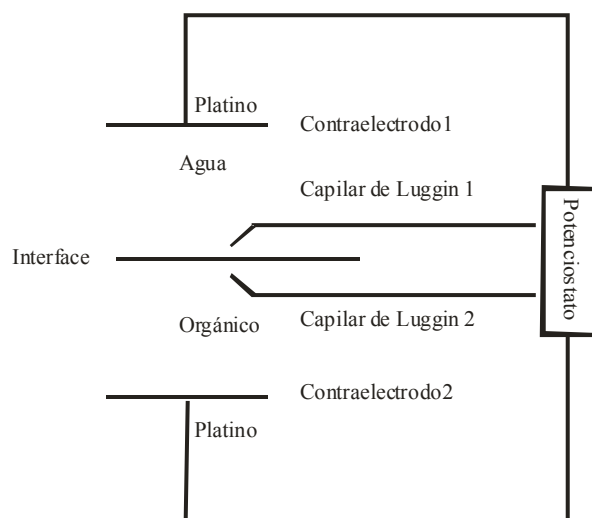


Figura 14. Diagrama de un arreglo experimental para un estudio de interfase entre dos soluciones electrolíticas inmiscibles (ITIES por sus siglas en inglés). Figura tomada de las referencias [56-57].

Una alternativa actual para el estudio electroquímico de membranas de intercambio iónico es la utilización del potenciostato modelo 283 de PAR (EG&G Instruments, Princeton Applied Research, Potentiostat/Galvanostat Model 283) con una configuración de cuatro electrodos, ya que permite llevar a cabo la transferencia iónica en el sistema con membranas de intercambio iónico, modificando la diferencia de potencial de Galvani de las disoluciones iónicas que separa la membrana.

En este caso, la distribución de potencial eléctrico a través de la membrana y la dependencia del potencial de membrana, con la concentración de iones fijos en la membrana y con la

disolución electrolítica en contacto, está descrita por el modelo elaborado por T. Teorell, K. H. Meyer y J. F. Sievers [58], la distribución se esquematiza en la figura 7 (página 13), y con el fin de facilitar la lectura se incluye de nuevo en el texto.

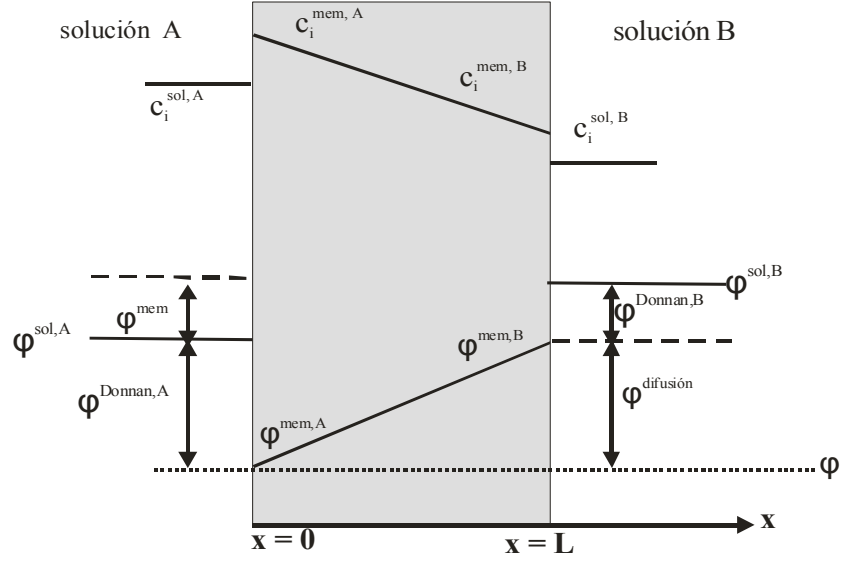


Figura 7. Perfiles de concentración y potencial, a través de la membrana de espesor L , que separa dos soluciones electrolíticas A y B. Esta figura se tomó de la referencia [2].

El modelo considera que la membrana tiene tres contribuciones de potencial, una por cada potencial interfacial (potencial de Donnan) y un potencial de difusión en la membrana (ya que las distintas movilidades de las especies cargadas a través de la membrana crean un gradiente de potencial [59]),

$$\phi^{mem} = \phi^{sol,B} - \phi^{sol,A} = \phi^{difusión} + \phi^{Donnan,B} - \phi^{Donnan,A}, \quad (\text{ecuación 6}).$$

El potencial de difusión está dado por el primer término del lado derecho de la ecuación (8):

$$\frac{d\phi^{mem}}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_k D_k^{mem} z_k \frac{dc_k^{mem}}{dx}}{\sum_k D_k^{mem} z_k^2 c_k^{mem}} - \frac{RT}{F^2} \frac{j}{\sum_k D_k^{mem} z_k^2 c_k^{mem}} \quad (\text{ecuación 8})$$

El potencial de membrana, para el caso de una membrana selectiva, con una alta concentración de grupos fijos está determinado por la expresión [58-60]:

$$\Delta\phi^{\text{membrana}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_i^{\text{sol,A}}}{a_i^{\text{sol,B}}} \quad (18)$$

que nos indica que se puede realizar la transferencia iónica manipulando los potenciales eléctricos internos de las fases ($\phi^{\text{sol,B}}$ y $\phi^{\text{sol,A}}$), como en el caso de la interfase de dos líquidos inmiscibles.

De acuerdo al manual de usuario del potencióstato (Model 283 Potentiostat/Galvanostat User's Guide), se deben colocar los electrodos de referencia muy cerca de la membrana (electrodo de referencia y sensor), y los contraelectrodos a ambos lados de la celda (electrodo de trabajo y contraelectrodo), como se muestra en la figura 15.



Figura 15. Configuración con cuatro terminales usando el potencióstato 283 de PAR, los dos electrodos de referencia, S (sensor) y ER (electrodo de referencia en la configuración de tres electrodos), quedan colocados a ambos lados de la membrana y muy cerca de ella; mientras que los electrodos entre los cuales se varía el potencial, ET (electrodo de trabajo en la configuración tradicional con tres electrodos) y CE (contraelectrodo), son colocados en ambos extremos de la celda con membrana. Figura tomada de la referencia [50].

Para el caso de la configuración con cuatro electrodos, ese cuarto electrodo adicional al sistema de tres electrodos, es un electrodo de referencia que se conecta al sense (la otra

terminal del electrómetro diferencial y que siempre está unida al electrodo de trabajo en la configuración de tres electrodos), figura 16.

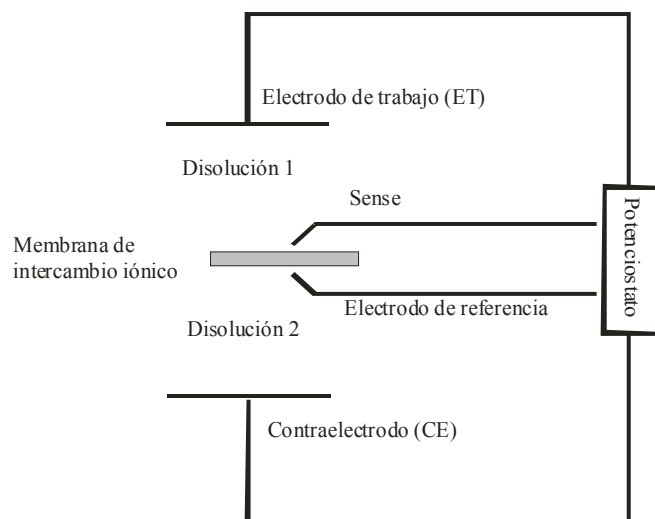


Figura 16. Potenciostato con la configuración de cuatro electrodos para el estudio de membranas de intercambio iónico.

La membrana separa en dos compartimientos la celda (fase α /membrana/fase β) y los electrodos de referencia que se colocan muy cerca de ambos lados de la membrana, permiten medir la diferencia de potencial del sistema (el equipo utiliza el electrómetro diferencial). Por otro lado se impone un potencial utilizando los contraelectrodos que se encuentran en cada una de las fases induciendo un cambio en el potencial interno en cada una de ellas (el potenciostato utiliza ahora el amplificador de potencial). De esta manera, con la configuración de cuatro electrodos se puede modificar o controlar la diferencia de potencial dada por $\Delta\varphi_{\alpha}^{\beta} = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}$ [58], donde φ representa el potencial interno (o de Galvani) de la fase correspondiente. La corriente pasa del contraelectrodo hacia el electrodo de trabajo (atravesando la membrana) y es registrada por un convertidor I/V.

2.1.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica en membranas de intercambio iónico

La ecuación de Nernst-Planck es aplicada al transporte de iones a través de la membrana de intercambio iónico y en la doble capa de la interfase membrana-solución [24]. Esta ecuación ha sido resuelta para simular la respuesta de impedancia del sistema, solución/membrana/solución, a una pequeña perturbación de corriente alterna. Los resultados de la simulación han demostrado que mediante los espectros de impedancia es posible identificar e interpretar los efectos de la estructura, la interfase y los efectos difusionales sobre los procesos de transporte que ocurren en la membrana de intercambio iónico [44].

El arreglo experimental para las medidas de impedancia electroquímica se muestra en la figura 17, en donde se esquematiza el uso del acoplamiento entre un analizador de frecuencias (FRA por sus siglas en inglés) y un potencióstato con el arreglo tradicional de tres electrodos [61]. Nuevamente se puede distinguir un circuito de control potencióstático (un amplificador de potencial y un electrómetro diferencial), y adicionalmente se observa que el analizador de frecuencias genera una perturbación sinusoidal, dU , con un intervalo de frecuencias, $f_{\min} - f_{\max}$, que puede ser modulado, y la cual es aplicada al sistema bajo estudio a través del potencióstato al que se alimentó. La respuesta de la celda, dI , llega a la entrada del analizador de frecuencias y se mide el desfaseamiento que hay con la perturbación, dE , de tal manera que es posible conocer la impedancia del electrodo de trabajo y la solución.

Para el sistema con membranas de intercambio iónico se hace uso de un cuarto electrodo, el cual es un electrodo de referencia (RE_2) y que sirve para monitorear la impedancia de la membrana en la configuración de cuatro electrodos.

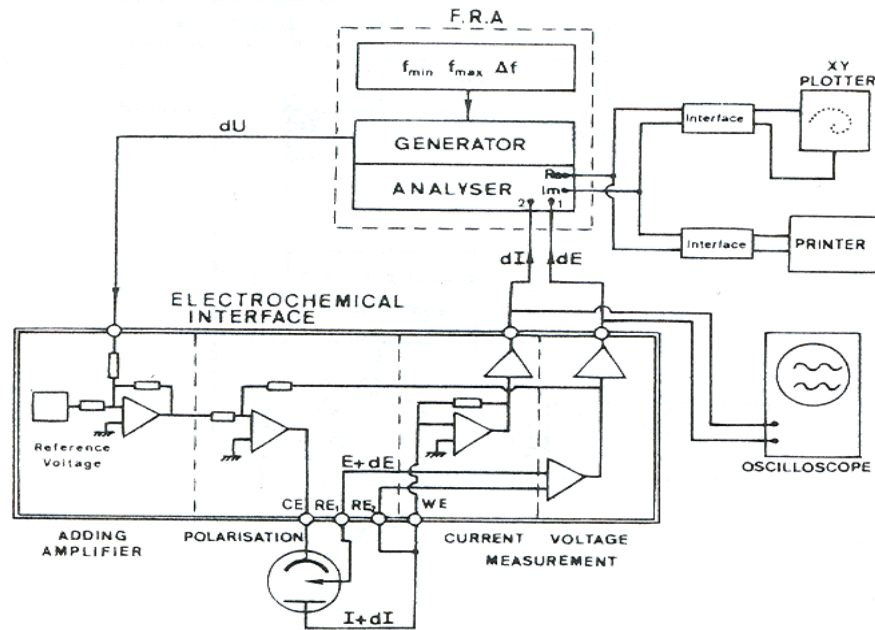


Figura 17. Acoplamiento entre un analizador de frecuencia (FRA) y una interfase electroquímica (potenciostato) utilizado para medidas de impedancia electroquímica. La figura se tomó de la referencia [61].

2.2 Construcción de una celda electroquímica para el estudio de membranas de intercambio iónico

Resulta de gran importancia la evaluación del desempeño de las membranas de intercambio iónico durante su utilización en celdas de electrólisis, en donde si la membrana se obstruye, ya sea por sólidos que tapen sus poros, por precipitados que puedan formarse en las interfaces o en la estructura interna de la membrana; o bien, que pierda su selectividad al paso de iones, el proceso en cuestión tendrá una baja eficiencia que implicará necesariamente una alza en los costos del mismo [2].

Por otro lado las compañías fabricantes de membranas recomiendan sus productos para una gran variedad de procesos (desalinación y purificación, desmineralización, procesamiento de soluciones de platinado, concentración de ácidos/bases, biosensores, purificación de aminos,

aguas para calderas, remoción de nitratos, recuperación de licores de curtidos y recubrimientos entre otros) y proporcionan algunas especificaciones (espesor, resistencia eléctrica, capacidad de intercambio, expansión en agua y resistencia mecánica). Sin embargo, estas propiedades cambian dependiendo del medio en que son utilizadas.

La espectroscopía de impedancia electroquímica, utilizando el sistema de cuatro electrodos, resulta ser un método no destructivo que puede permitir la evaluación de este tipo de membranas en contacto con una o más disoluciones. En el caso del presente trabajo, la celda construida simula una unidad de electrodiálisis [62] y se esquematiza en la figura 18. La celda se fabricó en acrílico y está formada por dos compartimientos idénticos que se interconectan con la membrana, cuya área expuesta es de 3.1 cm^2 .

En una primera fase del trabajo, se utilizaron electrodos de calomel saturados (SCE por sus siglas en inglés) como electrodos de referencia, y como contraelectrodos placas de titanio recubiertas con rutenio (área de 50 cm^2), las cuales tienen una gran resistencia a la corrosión en medios ácidos, y son magníficos electrodos de oxidación y reducción de agua [65]. La conexión de la celda con el potencióstato 283 de PAR, el cual está conectado a un analizador de frecuencias SI 1260 de Solartron (Solartron Impedance Gain-Phase Analyser SI 1260), es la siguiente: los electrodos de titanio se conectan a las terminales denominadas como electrodos de trabajo (WE) y contraelectrodo (CE), éstos se encuentran en los extremos de la celda. Los electrodos de calomel se conectan a las terminales electrodo de referencia (RE) y sense (S), acercándolos a la membrana con la ayuda de unos capilares de Luggin-Haber. Se debe tener cuidado de que el electrodo de trabajo y el sense queden de un mismo lado de la celda, y en el

otro compartimiento el electrodo de referencia y el contraelectrodo para que la impedancia medida corresponda a la de la membrana.

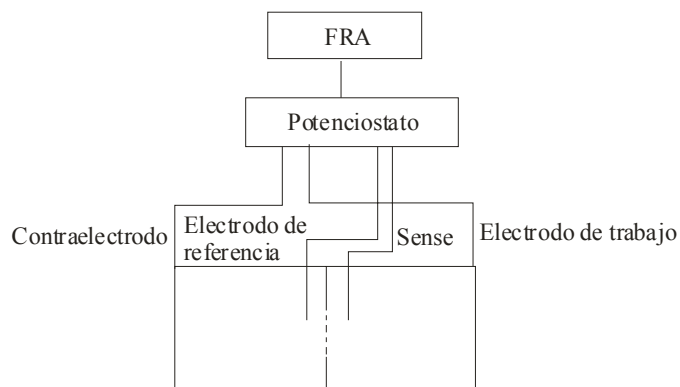


Figura 18. Celda con cuatro electrodos para el estudio de membranas. El volumen de cada compartimiento es de 200 mL cada uno y el área de la membrana es de 3.1 cm^2 .

En la figura 19 se muestra un espectro de impedancia obtenido con el dispositivo descrito en este apartado utilizando una membrana de intercambio aniónico en un medio de cloruro de sodio (Ti-Ru /0.2M de NaCl/membrana r4030/0.001M de NaCl/Ti-Ru). El intervalo de frecuencias fue de 10^6 - 10^{-2} Hz, con una amplitud de 10mV.

En el diagrama de Nyquist de la figura 19a se puede ver un semicírculo típico de impedancia electroquímica, en donde los valores de impedancia real e imaginaria son muy pequeños, típicos de membranas de intercambio iónico [66, 67], además este semicírculo aparece a frecuencias demasiado altas. Por otra lado, si se analiza el diagrama de Bode de la figura 19b, confirma esta observación, ya que el ángulo máximo (50°) aparece en 40 kHz.

En ese mismo diagrama se observa, por la pendiente negativa de la curva del módulo de la impedancia, $|Z|$ vs Log (frecuencia), que hay una contribución capacitiva, mientras que a bajas frecuencias sólo es posible observar un proceso resistivo, pendiente cero.

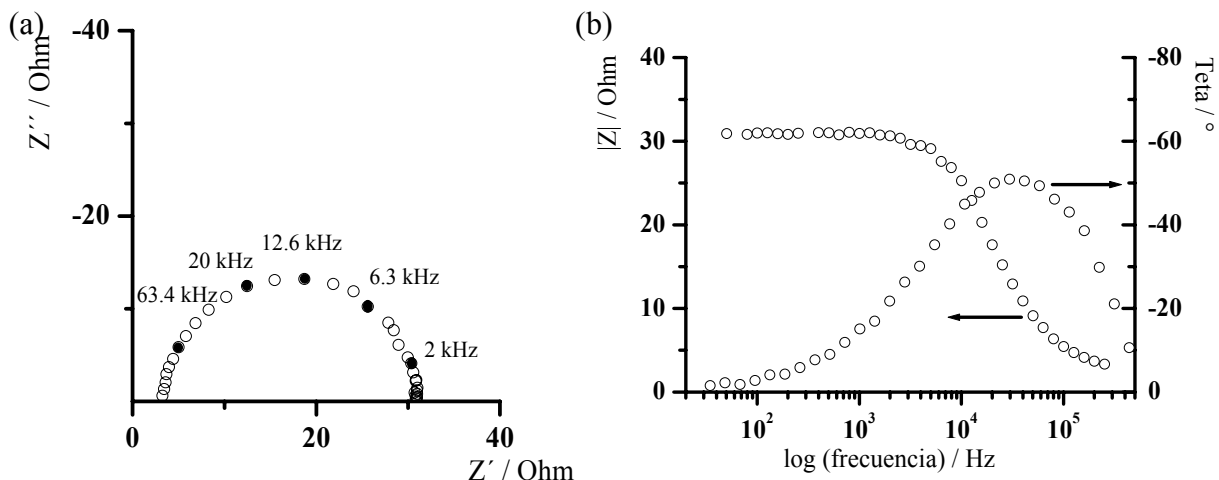


Figura 19. Espectro de impedancia obtenido con la membrana r4030 de intercambio aniónico en medio de cloruro de sodio, (Ti-Ru /0.2M NaCl/r4030/0.001M NaCl/Ti-Ru). Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

Para evaluar la celda sin membrana, se determinó la impedancia de la celda con una disolución de 0.2 M de NaCl. El espectro obtenido se muestra en la figura 20, y se compara con el obtenido con la membrana r4030 de intercambio aniónico.

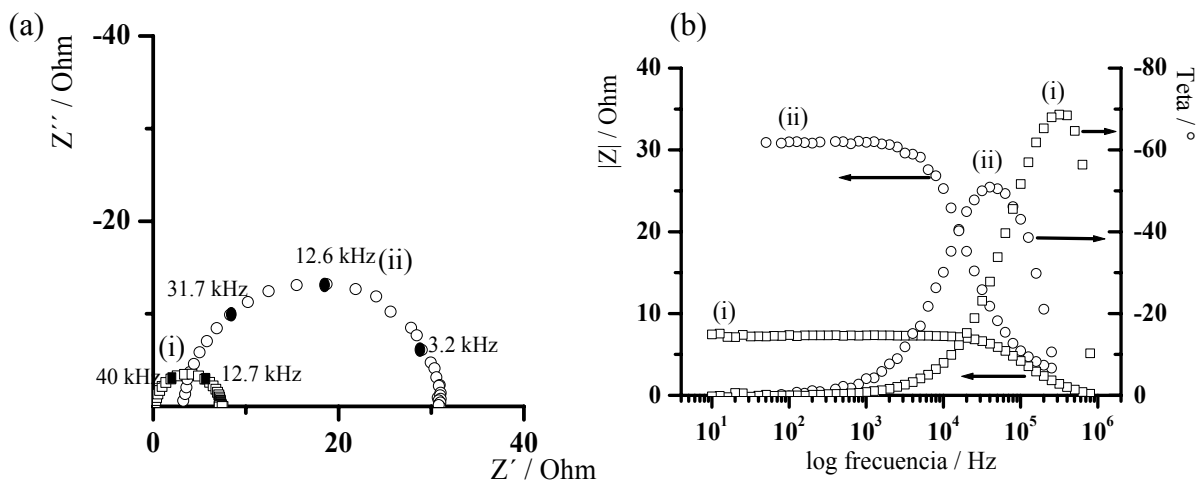


Figura 20. Impedancia para la celda sin membrana (i) y con membrana (ii), utilizando como contraelectrodos placas de Ti-Ru. Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

En la figura 20b se puede observar que nuevamente aparece una respuesta a frecuencias muy altas y también una contribución capacitiva, lo cual no es de esperar en este caso ya que la celda no tiene membrana y el comportamiento debería ser de tipo puramente resistivo.

La respuesta de esta primera celda es atribuida a contribuciones asociadas a la transferencia de carga en los contraelectrodos o bien a procesos de polarización por concentración.

2.3 Optimización de la celda electroquímica para el estudio de membranas de intercambio iónico en contacto con soluciones electrolíticas

El proceso más importante que se lleva a cabo en la celda es la difusión de iones a través de la membrana, de tal manera que para lograr la detección de este fenómeno las demás reacciones que puedan ocurrir en la celda deben ser rápidas, para que la etapa limitante se deba únicamente a los procesos que ocurren en la membrana.

En la figura 21 se muestra un esquema del transporte de carga en una celda electrolítica [1], en la figura se puede observar que para lograr un balance de carga, en la celda electroquímica debe haber un mecanismo para el transporte de carga a través de un ciclo completo constituido de la celda y un circuito externo. En el circuito externo y a través de la interfase electrodo/solución la especie cargada que es transportada es el electrón, mientras que entre la solución y la membrana, los iones acarrearán la carga. En la disolución la carga será transportada por aniones y cationes moviéndose en direcciones opuestas, pero en la membrana el transporte iónico debe ser selectivo a un ion.

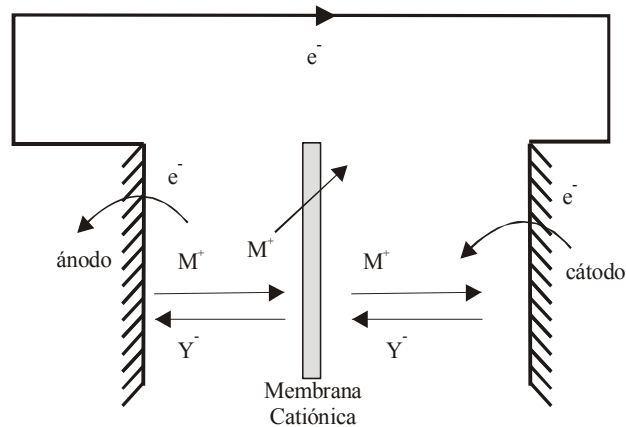


Figura 21. Mecanismo de transporte a través de una celda electrolítica con una membrana de intercambio catiónico. Figura tomada de la referencia [1].

Se encontró que el uso de contraelectrodos fabricados con placas de titanio recubiertas con platino por medio de un electrodeposito, disminuyen al máximo la impedancia asociada a la transferencia de carga de la oxidación y reducción de agua, que se observaba en el caso de las placas de Ti-Ru en las celda sin membrana (Figura 20 i), permitiendo realizar la medida de la impedancia de las membranas de intercambio iónico sin interferencias debidas al sistema de medición.

Las placas de titanio fueron devastadas con solución ácida HCl-HF en concentración 1:1 y posteriormente enjuagadas con ácido nítrico al 10% para lograr una mejor adherencia del depósito de platino (ver los detalles en la parte experimental).

Para disminuir los posibles efectos de polarización por concentración se mantuvo en ambos compartimientos de la celda una buena agitación mecánica de las soluciones, mediante el uso de dos agitadores con aspas. El espectro obtenido con esta celda sin membrana en medio de cloruro de sodio se muestra en la figura 22, donde se puede observar un comportamiento resistivo atribuido sólo a la resistencia de la solución, y en donde se aprecia la desaparición de

la impedancia asociada a la transferencia de carga de la oxidación/reducción de agua, observada cuando se utilizan contraelectrodos de titanio/rutenio (figuras 20 a y b, (i) y (ii)), de esta manera este arreglo permitirá estudiar las propiedades de las membranas directamente.

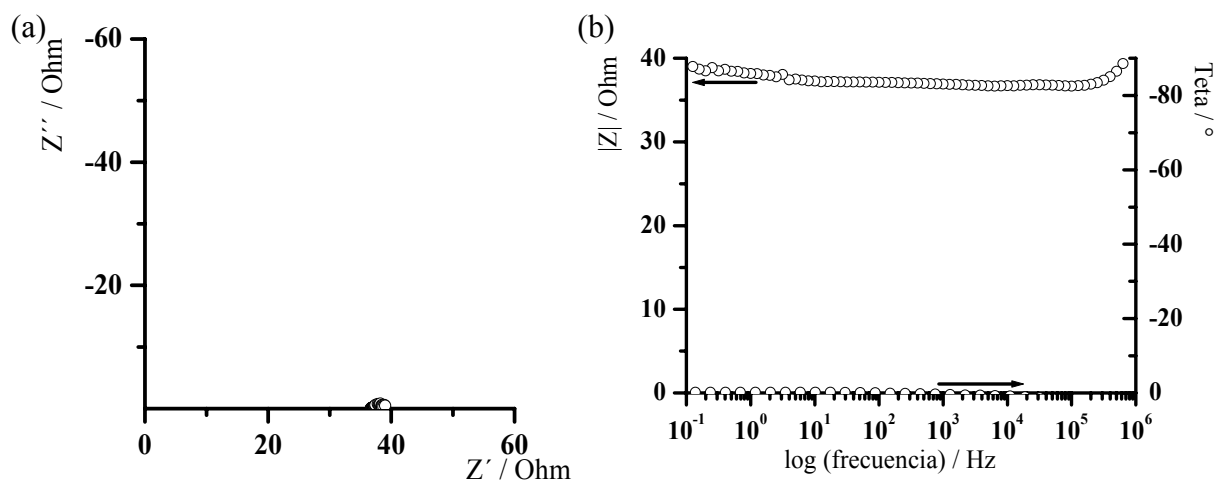


Figura 22. Espectro de impedancia con la celda optimizada, diseñada para el estudio de membranas de intercambio iónico en contacto con disoluciones electrolíticas. Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

Capítulo 3

Membranas de intercambio aniónico r4030 y ma3475

3.1 Evaluación de membranas de intercambio iónico por espectroscopía de impedancia electroquímica empleando la celda optimizada

Mediante la utilización de la celda optimizada se realizó un estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica empleando una membrana de intercambio aniónico, r4030, en medio de cloruro de sodio 0.2 M (0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl). El espectro de impedancia típico obtenido, se muestra en la figura 23, en el que aparecen dos semicírculos en el espectro del diagrama de Nyquist de la figura 23a, indicando la presencia de al menos dos etapas en el proceso de transporte de iones en la membrana.

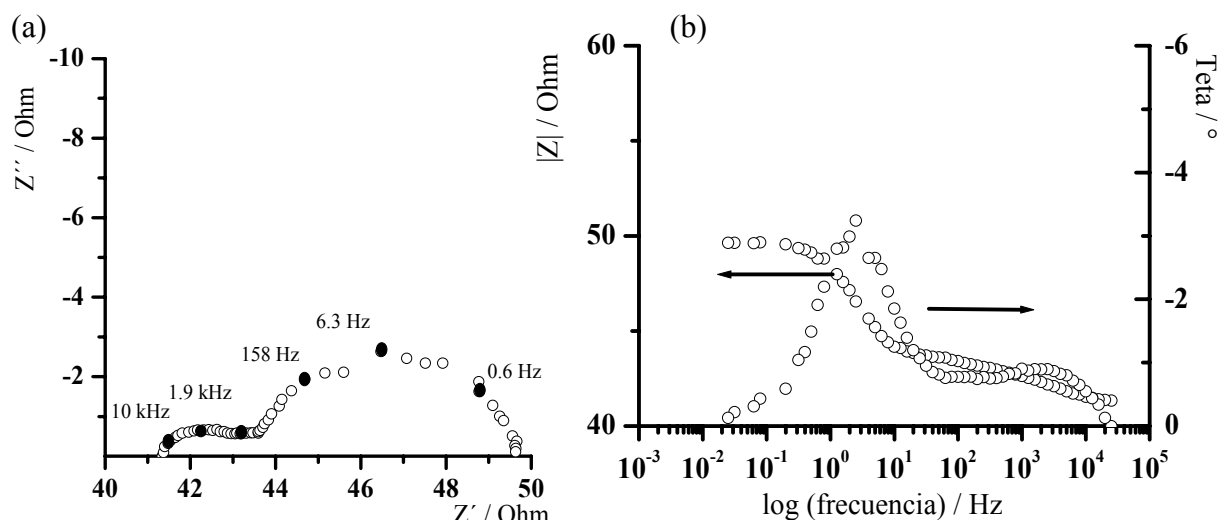


Figura 23. Espectro de impedancia con la celda optimizada, para la membrana aniónica r4030, en medio de cloruro de sodio (0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl). Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

En la figura 23b (diagrama de Bode), se puede observar que el primer proceso se empieza a manifestar a altas frecuencias y alcanza un máximo en la impedancia imaginaria del diagrama de Nyquist (figura 23a) cuando la frecuencia de la perturbación es de aproximadamente 3000 Hz, mientras que el segundo proceso ocurre a frecuencias más bajas (aproximadamente 2 Hz). Diversos autores proponen la existencia de dos semicírculos en el diagrama de Nyquist, el

primero de ellos asociado a la resistencia a la transferencia de iones en la interfase membrana/disolución (R_{tc}) en paralelo con la capacitancia de la doble capa de la interfase membrana/disolución (C_{dl}). El segundo semicírculo lo asocian a la resistencia de la membrana (R_m) en paralelo con una capacitancia geométrica (C_g), debida a la diferencia en movilidad de las especies a través de la membrana [44]; además consideran que es posible observar la aparición de una señal más en el espectro de impedancia, que se relaciona con la difusión de iones a través de la membrana, con la forma característica de una difusión de capa fina [24, 44, 48-49, 64]. Sin embargo, en el espectro obtenido de la figura 23, no parece predominar un proceso controlado únicamente por difusión de iones a través de la membrana y sólo se observan dos semicírculos correspondientes a procesos óhmicos. En la figura 24 se muestra el espectro obtenido para la membrana aniónica r4030 (de Pall), en donde se tiene un compartimiento de la celda más concentrado que el otro (0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl), es decir se ha impuesto un gradiente de concentración para favorecer la difusión de los aniones cloruro a través de la membrana, y se compara con el obtenido en 0.2 M de NaCl (0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl).

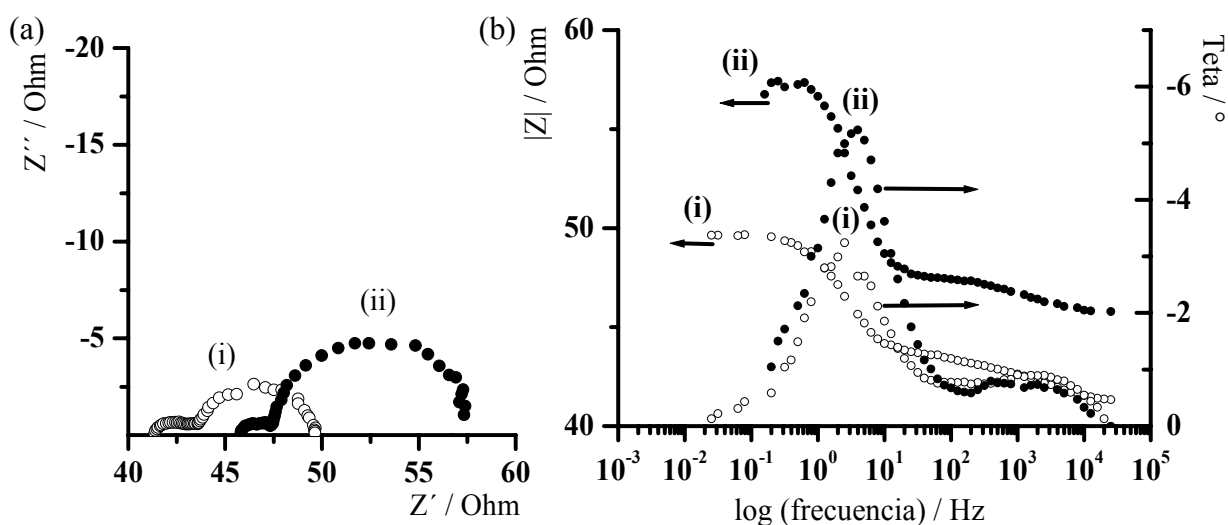


Figura 24. Espectro de impedancia para la membrana aniónica r4030, (i) en medio de 0.2 M de NaCl (0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl) y (ii) 0.06M de NaCl (0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl). Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

Como resultado se puede observar en la figura 24b del ángulo de fase, que aproximadamente a 10 Hz, el ángulo de fase es mayor para la celda asimétrica (0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl, fig. 24b (ii)) que para la celda simétrica (0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl, fig. 24b (i)), por lo que la respuesta a bajas frecuencias podría estar relacionada con la difusión de iones a través de la membrana. Nuevamente se observa un semicírculo a altas frecuencias en el diagrama de Nyquist, sin embargo, al disminuir la concentración en uno de los compartimientos de la celda no se observó cambio alguno en la respuesta de impedancia. Para efectos comparativos en la permeabilidad al paso de iones de la membrana aniónica r4030 se utilizó una disolución de 0.06M de nitrato de sodio (0.06M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃, **celda asimétrica de nitratos**). Los espectros obtenidos se muestran en la figura 25 junto con los obtenidos para la **celda asimétrica de cloruros** (0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl). En la figura 25b se puede observar que la respuesta debida a la presencia del anión cloruro (Figura 25b (i)) presenta un mayor defasamiento que la debida a los aniones nitrato (Figura 25b (ii)) y que ambos procesos

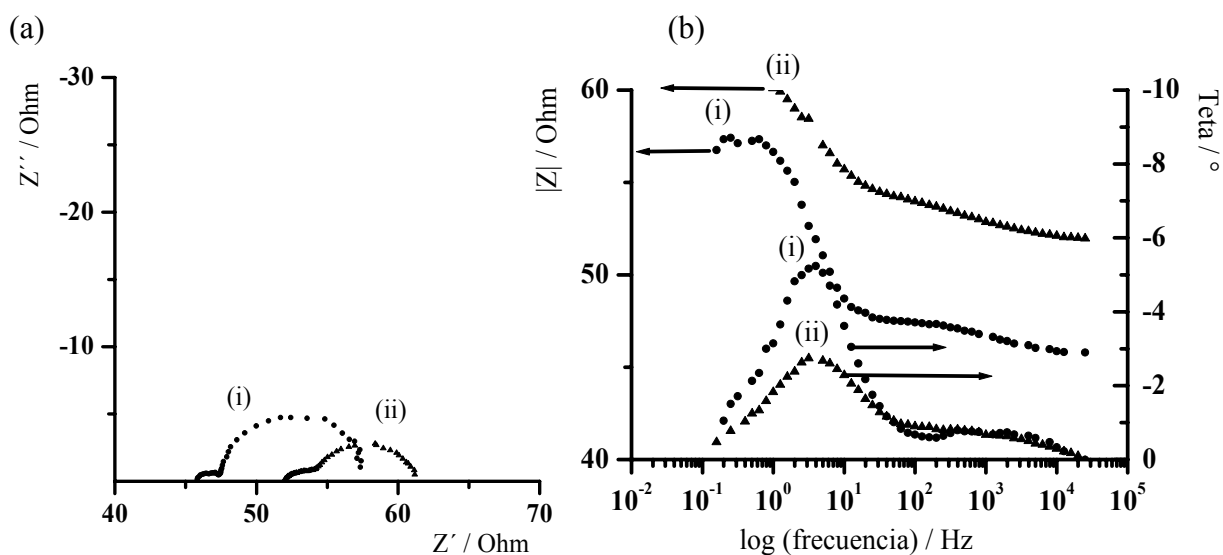


Figura 25. Espectro obtenido para la membrana r4030 en las celdas asimétricas, (i) 0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl) y (ii) 0.06M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃. Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

ocurren aproximadamente a la misma frecuencia, lo que podría indicar que existen sólo pequeñas diferencias en las velocidades de transporte de nitratos y de cloruros en estas condiciones y para este tipo de membrana. El proceso que se lleva a cabo a altas frecuencias ($10^{3.1}$ Hz) posiblemente se deba al paso de iones de la solución hacia la membrana, sin embargo bajo las condiciones de concentración utilizadas no fue posible distinguir una modificación en los diagramas de impedancia que se pudiera asociar de manera contundente a este fenómeno. Algunos autores han reportado el efecto que pueden tener la concentración del electrolito y la naturaleza de los co-iones. Por ejemplo, los polímeros son en realidad imperfectos y tienen en particular una porosidad tal que permite a los co-iones penetrar en la película y jugar un papel activo en la conductividad iónica [63]. Así, para el caso de una membrana de polianilina, a valores altos de pH se observó que los iones Zn^{2+} pueden formar complejos coordinados con los átomos de nitrógeno de la estructura polimérica de la polianilina minimizando las posibilidades de deformación conformacional para formar dominios por donde se transporten los iones, y disminuyendo la conductividad; el espectro de impedancia para este caso son dos semicírculos, mientras que a pH bajos los H^+ son un ácido de Lewis más fuerte que Zn de tal manera que la distorsión es menor y sólo se observa un semicírculo de difusión en capa fina [64].

3.2 Análisis de los espectros obtenidos, en los distintos medios, de las membranas r4030 y ma3475 por medio de circuitos equivalentes

Otra de las membranas comerciales estudiadas con la celda diseñada en este trabajo fue la membrana aniónica ma3475 de la compañía Sybron [68], los espectros obtenidos se muestran en la figura 26, para los medios de cloruro de sodio y de nitrato de sodio.

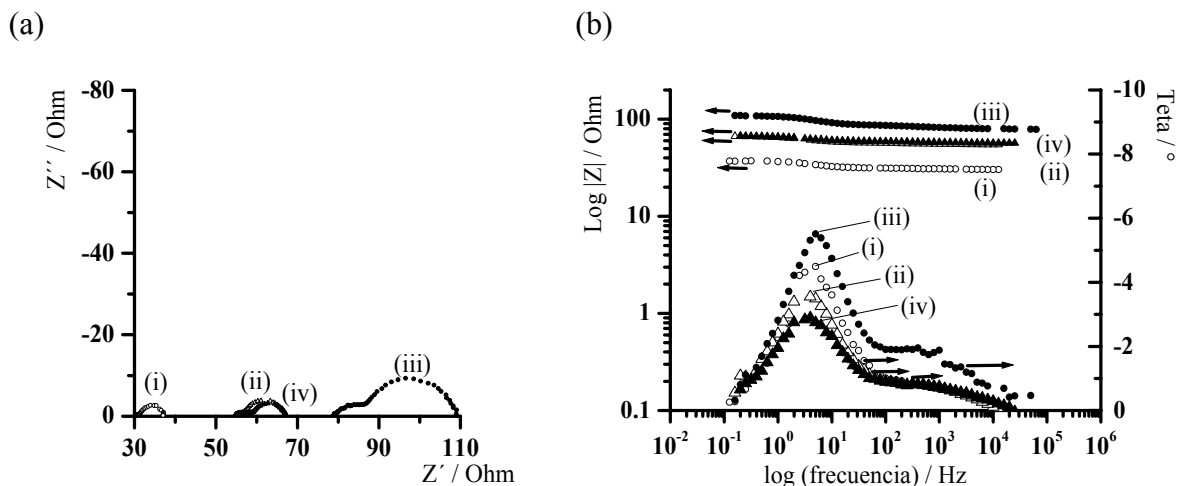


Figura 26. Espectro de impedancia para la **membrana ma3475** en diferentes arreglos de celda: **(i)** 0.2M NaCl/ma3475/0.2M NaCl, **(ii)** 0.2M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃, **(iii)** 0.06M NaCl /ma3475 /0.2M y **(iv)** 0.06M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃. Diagrama de Nyquist (a) y Diagrama de Bode (b).

Como se puede ver en la figura 26b, los iones cloruro (Figura 26bi y 26biii) presentan un defasamiento mayor que los iones nitrato (Figura 26bii y 26biv) en la membrana aniónica ma3475 de Sybron.

Para la interpretación de los datos por circuitos equivalentes se realizó un ajuste de los datos obtenidos experimentalmente utilizando el circuito $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$, donde Q es un elemento de fase constante, R_1 representa la resistencia de solución y los dos circuitos RQ están asociados con los procesos difusionales que ocurren en la membrana.

Para hacer el ajuste se utilizó el programa Zview versión 2.8 de Solartron. En la figura 27 se muestra el diagrama de Nyquist de los datos obtenidos experimentalmente para la membrana r4030 en medio de cloruro de sodio, (0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl), y se compara con los obtenidos mediante el ajuste hecho utilizando el circuito de la figura 27b.

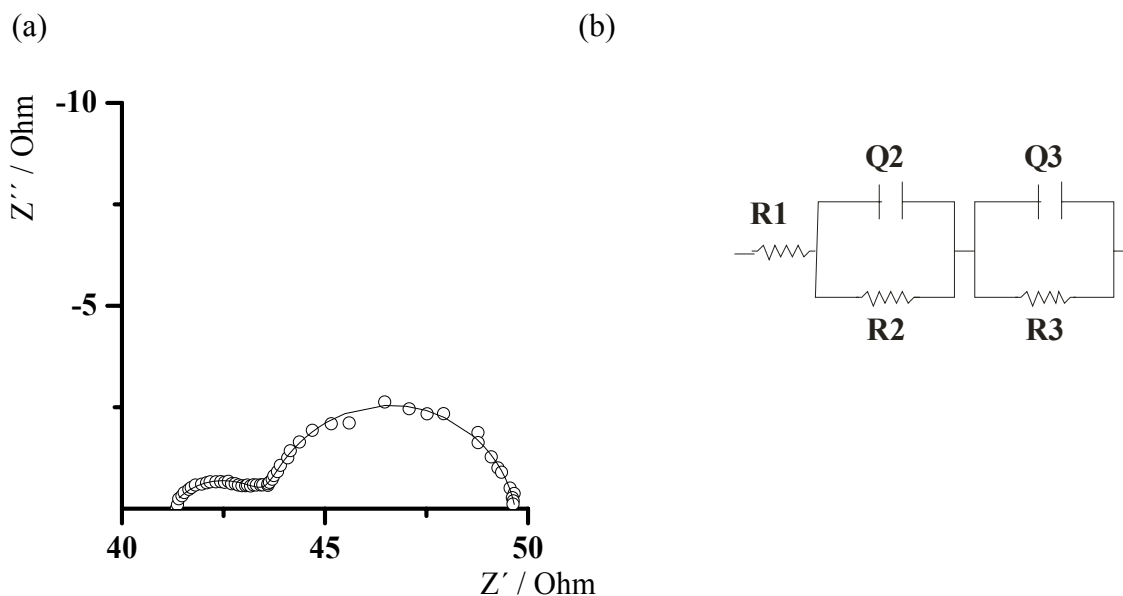


Figura 27. (a) Diagrama de Nyquist de los datos experimentales (\circ), para la membrana de intercambio aniónico r4030 en 0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl. (b) Ajuste (—) de los datos experimentales, mediante el programa Zview de Solartron, utilizando el circuito $R1(R2Q2)(R3Q3)$.

Como se puede observar en la figura 27a, el circuito $R1(R2Q2)(R3Q3)$ describe adecuadamente los datos experimentales del espectro de impedancia de la membrana aniónica r4030, por lo que resulta adecuado llevar a cabo la interpretación de los datos a través de este circuito. Es importante mencionar la ambigüedad que resulta mediante este tipo de interpretación en impedancia electroquímica ya que pueden existir diversos circuitos equivalentes que reproduzcan el mismo espectro. Por otro lado, como se mencionó en la sección 1.1.5, una alternativa para la interpretación de los resultados experimentales es con un modelo matemático que reproduzca los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente. En la figura 28 se muestra un diagrama de flujo para la caracterización de materiales poliméricos por impedancia electroquímica [32].

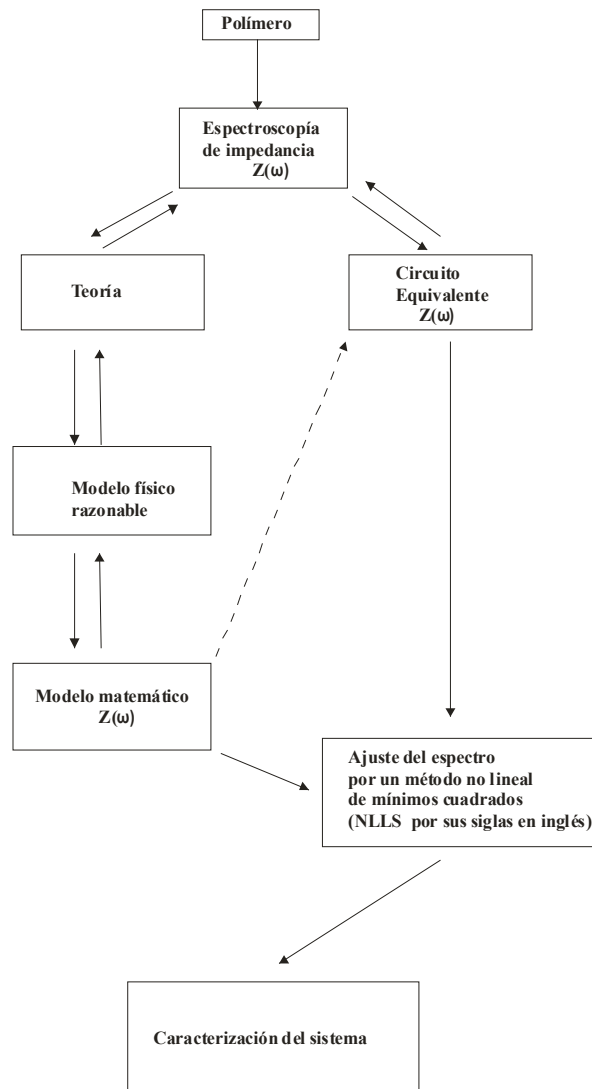


Figura 28. Diagrama de flujo mostrando el modo de estudiar materiales poliméricos utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta figura fue tomada de la referencia [32].

3.3 Validación de los espectros de impedancia

Para la validación de las medidas de impedancia electroquímica obtenidas experimentalmente se utilizaron las relaciones de Kramers-Kronig, las cuales establecen que la parte real de la impedancia, Z' , está completamente determinada por la parte imaginaria, y de manera

contraria, la impedancia imaginaria puede ser obtenida a partir de de la impedancia real. Las expresiones de las relaciones de Kramers-Kronig son [69]:

$$Z'(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z''(\omega) = R_0 + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(x/\omega)Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

$$Z''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx$$

donde R_{∞} es el valor de la impedancia real a altas frecuencias, $Z'(\infty)$, R_0 es el valor de la impedancia real a frecuencias bajas, $Z'(0)$, ω es la frecuencia angular, $\omega = 2\pi$ frecuencia, y x es una frecuencia variable.

El empleo de las transformadas de Kramers-Kronig para probar la congruencia de los espectros de impedancia se debe a que la validez de las ecuaciones anteriores está condicionada al cumplimiento de las siguientes condiciones básicas:

- causalidad, la respuesta del sistema es debida únicamente a la perturbación,
- linealidad, la respuesta de impedancia no depende de la amplitud de la perturbación aplicada al sistema,
- estabilidad, el sistema no varía con el tiempo y no continúa oscilando después de terminada la perturbación,
- finito, el sistema debe producir valores definidos de impedancia para cada frecuencia, incluyendo las frecuencias cero e infinita.

Para la aplicación de la prueba de Kramers-Kronig se utilizó el programa Zview de Solartron, los resultados experimentales para las membranas r4030 y ma3475 en los distintos medios no presentaron problema para la prueba. Para ejemplificar esto, en la figura 29 se muestra la

transformación para los resultados de los experimentos realizados con la membrana de intercambio aniónico r4030 en medio de cloruro de sodio (0.2 M NaCl/r4030/0.2M NaCl).

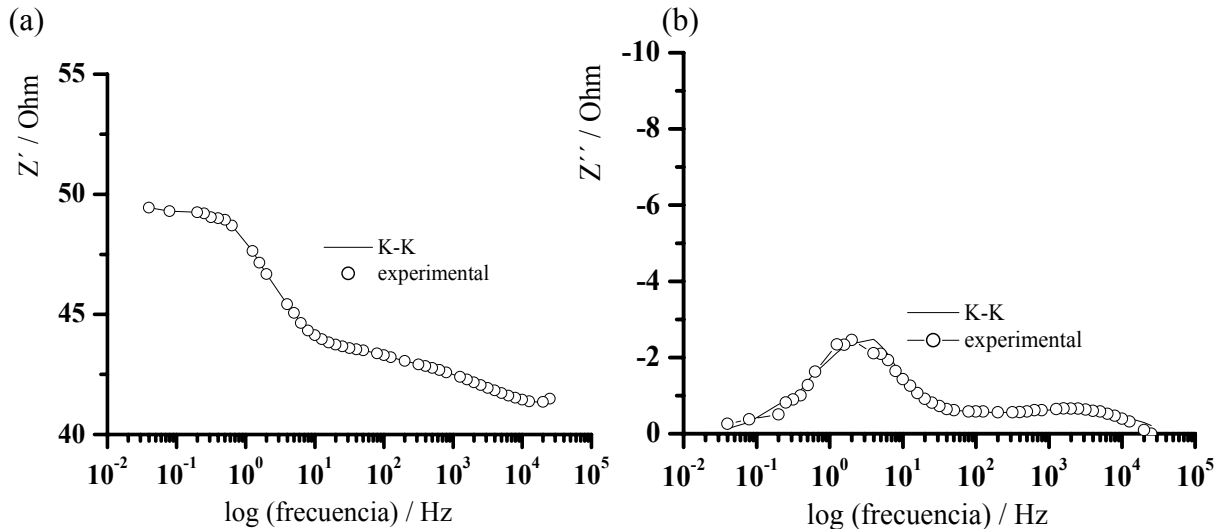


Figura 29. Transformación de Kramers-Kronig de los datos experimentales para la membrana r4030 en medio de cloruro de sodio (0.2 M NaCl/r4030/0.2M NaCl).

Por otro lado una forma de comparar la bondad del ajuste del circuito equivalente a los espectros de impedancia electroquímica obtenidos experimentalmente es a través del análisis de los errores residuales, definidos por las siguientes expresiones [70]:

$$\Delta re_i = \frac{Zre_i - Zre(\omega_i)}{|Z_i|} \quad \text{y} \quad \Delta im_i = \frac{Zim_i - Zim(\omega_i)}{|Z_i|}$$

en donde Zre_i y Zim_i son las componentes experimentales de la impedancia para cada frecuencia, $Zre(\omega_i)$ y $Zim(\omega_i)$, son las componentes calculadas a partir de los datos refinados del circuito de ajuste y $|Z_i|$ es el módulo de la impedancia. Para los cálculos de los errores residuales se utilizó el programa Zview de Solartron. Los resultados de los errores en el ajuste de los espectros de impedancia electroquímica (para las membranas r4030 y ma3475 en los

distintos medios) utilizando el circuito de la figura 27b fueron menores de 0.01% y muestran una distribución aleatoria. En las figuras 30 a 33 se presentan los errores residuales para la membrana de intercambio aniónico r4030 y ma3475 en los distintos medios de cloruro de sodio y nitrato de sodio.

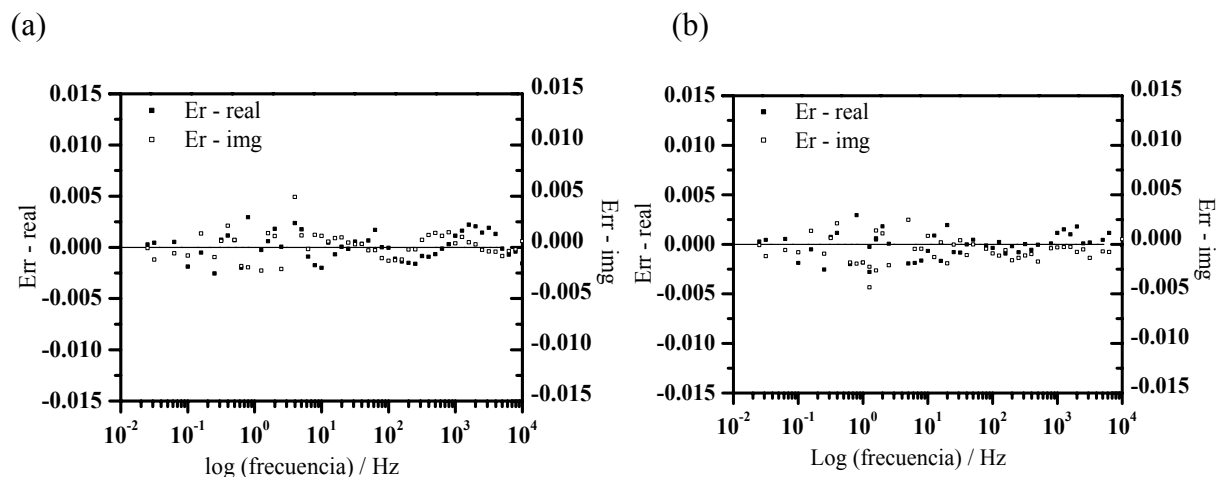


Figura 30. Distribución de errores obtenido para el ajuste de los datos experimentales utilizando el circuito equivalente de la figura 27b para la membrana aniónica **r4030** en la celda **simétrica**: (a) 0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl y (b) 0.2M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃.

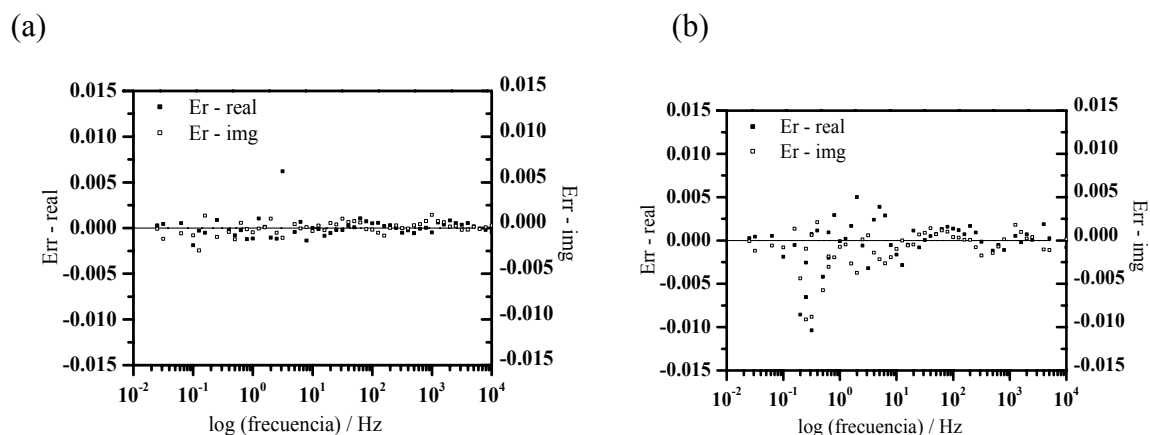
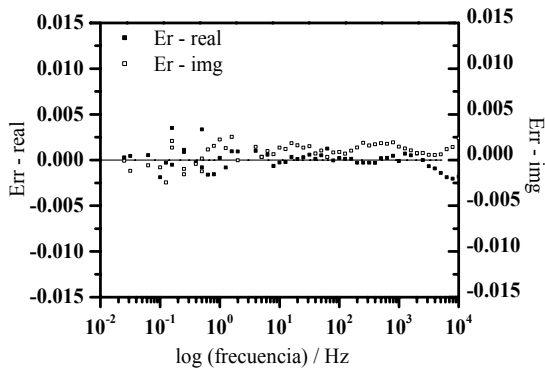


Figura 31. Distribución de errores obtenido para el ajuste de los datos experimentales utilizando el circuito equivalente de la figura 27b para la membrana aniónica **r4030** en la celda **asimétrica**: (a) 0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl y (b) 0.06M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃.

(a)



(b)

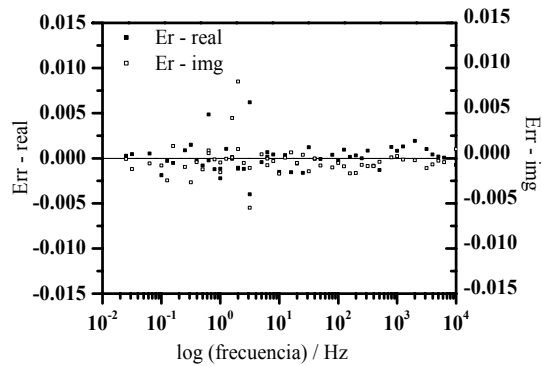
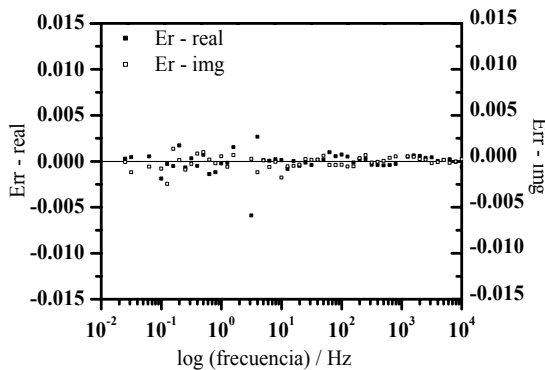


Figura 32. Distribución de errores obtenido para el ajuste de los datos experimentales utilizando el circuito equivalente de la figura 27b para la membrana aniónica **ma3475** en la celda **simétrica**: (a) 0.2M NaCl/ma3475/0.2M NaCl y (b) 0.2M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃.

(a)



(b)

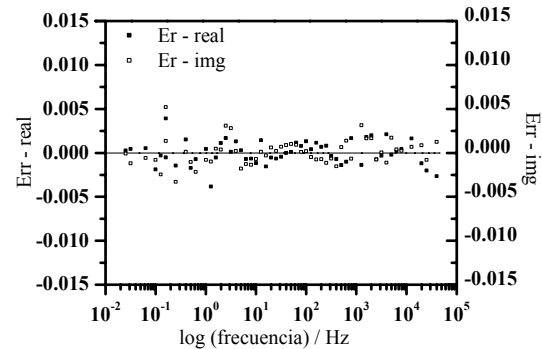


Figura 33. Distribución de errores obtenido para el ajuste de los datos experimentales utilizando el circuito equivalente de la figura 27b para la membrana aniónica **ma3475** en la celda **asimétrica**: (a) 0.06M NaCl/ma3475/0.2M NaCl y (b) 0.06M de NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃.

Los resultados obtenidos con el ajuste del circuito R1(R2Q2)(R3Q3) para las membranas aniónicas r4030 y ma3475, en los medios de cloruro de sodio y nitrato de sodio se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Resultados obtenidos del mejor ajuste utilizando el circuito R1(R2Q2)(R3Q3), mostrado en la figura 27b, para las membranas de intercambio aniónico r4030 y ma3475 en los distintos medios de cloruro de sodio y nitrato de sodio, en la celda **simétrica**.

sistema	R1 / Ω	R2 / Ω	Q2		R3 / Ω	Q3		χ^2
			Y_0 / Ss^n	n2		Y_0 / Ss^n	n3	
r4030 0.2M NaCl	41	2.4	1.2×10^{-3}	0.65	6.1	1.5×10^{-2}	0.88	1.6×10^{-4}
r4030 0.2M NaNO ₃	39	1.6	2.8×10^{-3}	0.66	7.2	6.5×10^{-3}	0.92	1.7×10^{-4}
ma3475 0.2M NaCl	30	1.2	4.3×10^{-3}	0.64	6.0	9.3×10^{-3}	0.90	1.1×10^{-4}
ma3475 0.2M NaNO ₃	54	2.1	1.0×10^{-3}	0.76	10.2	8.5×10^{-3}	0.82	1.2×10^{-4}

En la tabla 2 se puede observar que el circuito R1(R2Q2)(R3Q3) se ajusta bien a los resultados experimentales considerando los valores pequeños de Chi-cuadrada (χ^2). De acuerdo a lo reportado en la literatura para este tipo de circuito equivalente en membranas, la resistencia R1 está asociada con la resistencia de solución [48-49]. Los valores obtenidos para la membrana r4030 son de 41 Ω en 0.2 M de cloruro de sodio (0.2M NaCl/r4030/0.2 M NaCl), mientras que para el medio de nitrato (0.2M NaNO₃/r4030/0.2 M NaNO₃) es de 39 Ω . La tendencia de estos valores no concuerda con los valores esperados para estos electrolitos, ya que la conductividad para iones cloruro es mayor que para las disoluciones de iones nitrato [12]. En la figura 34 se puede observar que para la membrana ma3475, se cumple la tendencia esperada en resistencia de solución, los valores obtenidos son 30 Ohm y 54 Ohm, para cloruros y para nitratos respectivamente. Los resultados de resistencia de solución para la membrana r4030 difieren posiblemente por la expansión que tiende a sufrir en solución acuosa esta membrana, ya que experimentalmente se observó que la membrana tendía a deformarse, mientras que la membrana ma3475 tiene un refuerzo de nylon en su estructura por lo que es dimensionalmente más estable que la membrana r4030. Por otra parte la distancia de los electrodos de referencia a la membrana no se pudo controlar de manera exacta, ya que solamente se estimó que esa

distancia era de al menos 5mm, lo cual puede repercutir en las medidas de resistencia de solución (R1), principalmente si la disolución es muy diluida.

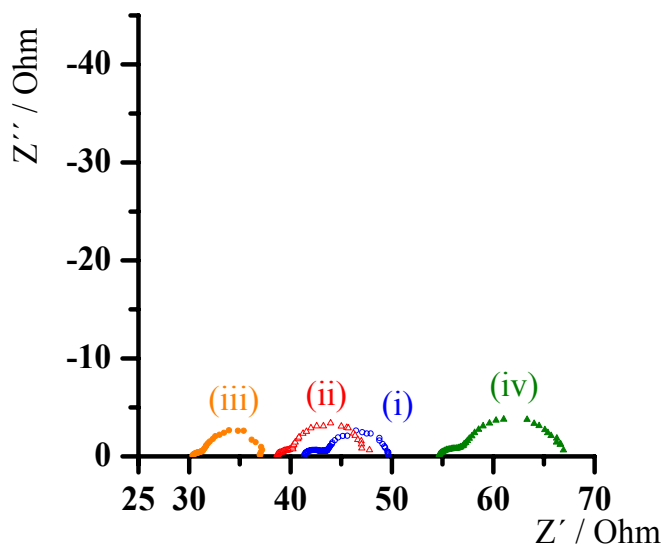


Figura 34. Espectros de impedancia para el arreglo *simétrico* de membrana: (i) 0.2M NaCl /r4030/0.2M NaCl, (ii) 0.2M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃, (iii) 0.2M NaCl/ma3475/0.2M NaCl y (iv) 0.2M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃.

Por otro lado en el diagrama de Bode de la figura 35, se puede observar que los iones cloruros, para la membrana ma3475 en 0.2M NaCl/ma3475/0.2M NaCl (figura 35iii) y los iones nitrato, para la membrana r4030 en 0.2M NaNO₃ /r4030/0.2M NaNO₃ (figura 35ii) tienen un ángulo de fase mayor que los iones nitrato para la membrana ma3475 0.2M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃ (figura 35iv) y los iones cloruro, en la membrana r4030 en 0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl (figura 35i) respectivamente.

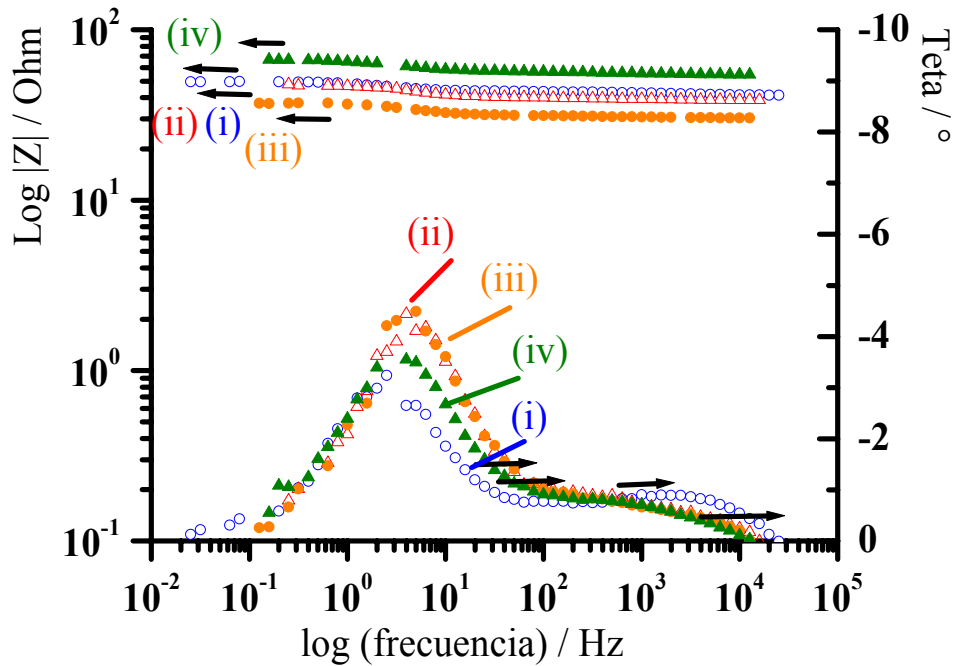


Figura 35. Espectros de impedancia para el arreglo *simétrico* de membrana: (i) 0.2M NaCl/r4030/0.2M NaCl, (ii) 0.2M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃, (iii) 0.2M NaCl/ma3475/0.2M NaCl y (iv) 0.2M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃.

En la tabla 3 se muestra los resultados obtenidos para el cálculo de la capacitancia equivalente [41], la constante de tiempo y la frecuencia máxima de la respuesta de la impedancia imaginaria en el diagrama de Nyquist, de los espectros obtenidos para la membrana r4030 y ma3475 en los distintos medios de cloruro de sodio y nitrato de sodio.

Tabla 3. Resultados obtenidos para el cálculo de capacitancia equivalente, constante de tiempo y frecuencia máxima, en el diagrama de Nyquist para los resultados de la tabla 2.

sistema	*C ₂ ^{equiv} / F	τ ₂ / s	**f ₂ ^{max} / Hz	*C ₃ ^{equiv} / F	τ ₃ / s	**f ₃ ^{max} / Hz
r4030 0.2M NaCl	5.1x10 ⁻⁵	10 ^{-3.9}	10 ^{3.1}	10.8x10 ⁻³	10 ^{-1.2}	10 ^{0.4}
r4030 0.2M NaNO ₃	17x10 ⁻⁵	10 ^{-3.1}	10 ^{2.8}	4.9x10 ⁻³	10 ^{-1.4}	10 ^{0.6}
ma3475 0.2M NaCl	22x10 ⁻⁵	10 ^{-3.6}	10 ^{2.8}	6.7x10 ⁻³	10 ^{-1.4}	10 ^{0.6}
ma3475 0.2M NaNO ₃	14x10 ⁻⁵	10 ^{-3.5}	10 ^{2.7}	4.9x10 ⁻³	10 ^{-1.3}	10 ^{0.5}

* Estos valores se calcularon con la fórmula $C_i = (Y_o R_i)^{1/n} / R_i$ [41].

** $\omega_{max} = 1/RC$ y $\omega = 2\pi f$

En la tabla 3 se pueden distinguir dos constantes de tiempo asociadas a los dos semicírculos que se observan en los diagramas de Nyquist de los espectros de impedancia. A altas frecuencias se tiene una constante de tiempo asociada de $10^{-3.5}$ s la cual aparece en $10^{3.1}$ Hz aproximadamente, mientras que para el semicírculo que se observa a bajas frecuencias, la constante de tiempo es de $10^{-1.3}$ s y aparece a $10^{0.5}$ Hz aproximadamente, por lo que se puede hablar de dos constantes de tiempo bien separadas, correspondientes a los circuitos (R2Q2) y (R3Q3) respectivamente.

Los valores de capacitancia, para el proceso que ocurre a altas frecuencias, tiene un valor menor que el del semicírculo que aparece a bajas frecuencias (de un orden de magnitud aproximadamente). Este valor de capacitancia indica que la respuesta de impedancia que se tiene a altas frecuencias es debida a la interfase membrana-disolución, y corresponde a la capacitancia geométrica (C_g) de la membrana [79-81]; por otra parte, el valor del parámetro “n” podría indicar que el proceso a altas frecuencias tiene una contribución interfacial adicional, posiblemente por que las membranas en contacto con la disolución tienden a hincharse (“swelling”) lo cual podría estar asociado con el valor del parámetro $n_2 = 0.67$ de la tabla 2, ya que este valor se ha encontrado para superficies rugosas [71].

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos con el ajuste del circuito R1(R2Q2)(R3Q3) para las membranas aniónicas r4030 y ma3475, en los medios de cloruro de sodio y nitrato en un arreglo asimétrico.

En la tabla 4 se puede observar que el circuito R1(R2Q2)(R3Q3) se ajusta bien a los resultados experimentales considerando los valores pequeños de Chi-cuadrada (χ^2).

Tabla 4

Resultados obtenidos del mejor ajuste utilizando el circuito R1(R2Q2)(R3Q3), mostrado en la figura 27b, para las membranas de intercambio aniónico r4030 y ma3475 en un arreglo **asimétrico** con los distintos medios de cloruro de sodio y nitrato de sodio.

sistema	R1 / Ω	R2 / Ω	Q2		R3 / Ω	Q3		χ^2
			Y_0 / Ss^n	n2		Y_0 / Ss^n	n3	
r4030 0.06M NaCl	46	1.6	4.0×10^{-4}	0.81	10.6	6.0×10^{-3}	0.93	2.8×10^{-4}
r4030 0.06M NaNO ₃	52	2.2	1.6×10^{-3}	0.67	7.3	1.1×10^{-2}	0.80	0.5×10^{-4}
ma3475 0.06M NaCl	79	8.6	6.0×10^{-4}	0.64	21.5	2.6×10^{-3}	0.88	1.0×10^{-4}
ma3475 0.06M NaNO ₃	57	2.4	1.5×10^{-3}	0.67	8.1	1.0×10^{-2}	0.82	0.3×10^{-4}

Como se puede ver en la figura 36, para el arreglo asimétrico, los iones cloruros no siguen la tendencia de tener una menor resistencia de solución en la membrana reforzada ma3475; sin embargo, esta incongruencia es atribuida a la inexactitud del control de la distancia membrana-electrodo de referencia, teniendo una contribución mayor para esta medida en las disoluciones diluidas.

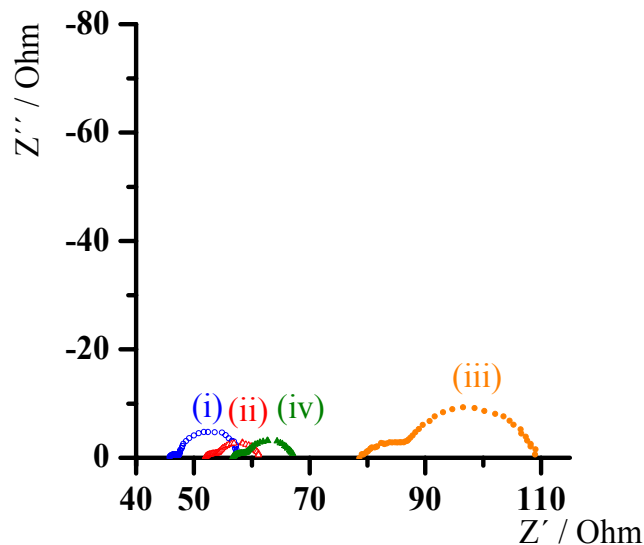


Figura 36. Espectros de impedancia para el **arreglo asimétrico** de membrana: (i) 0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl, (ii) 0.06M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃, (iii) 0.06M NaCl / ma3475 / 0.2M NaCl y (iv) 0.06M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃.

Por otro lado los valores de n para los elementos de fase constante Q2 y Q3 nuevamente son del orden de 0.69 y 0.87 respectivamente, posiblemente por que la concentración de uno de los compartimientos de la celda siempre se mantuvo a una concentración constante de 0.2M en todos los experimentos, lo cual no permitió ver la modificación al cambiar la concentración del otro compartimiento.

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de la capacitancia equivalente, la constante de tiempo y la frecuencia máxima de la respuesta de la impedancia imaginaria en el diagrama de Nyquist de los espectros obtenidos para la membrana r4030 y ma3475 en los distintos medios de cloruro de sodio y nitrato de sodio en un **arreglo asimétrico**.

Tabla 5. Resultados obtenidos para el cálculo de capacitancia equivalente, constante de tiempo y frecuencia máxima, en el diagrama de Nyquist para los resultados de la tabla 4.

sistema	*C ₂ ^{equiv} / F	τ ₂ / s	**f ₂ ^{max} / Hz	*C ₃ ^{equiv} / F	τ ₃ / s	**f ₃ ^{max} / Hz
r4030 0.06M NaCl	7.1x10 ⁻⁵	10 ^{-3.9}	10 ^{3.1}	5x10 ⁻³	10 ^{-1.3}	10 ^{0.5}
r4030 0.06M NaNO₃	9.9x10 ⁻⁵	10 ^{-3.6}	10 ^{2.8}	6x10 ⁻³	10 ^{-1.3}	10 ^{0.6}
ma3475 0.06M NaCl	3.1x10 ⁻⁵	10 ^{-3.6}	10 ^{2.8}	2x10 ⁻³	10 ^{-1.4}	10 ^{0.6}
ma3475 0.06M NaNO₃	9.4x10 ⁻⁵	10 ^{-3.6}	10 ^{2.8}	6x10 ⁻³	10 ^{-1.3}	10 ^{0.5}

* Estos valores se calcularon con la fórmula $C_i = (Y_o R_i)^{1/n} / R_i$ [41].

** $\omega_{max} = 1/RC$ y $\omega = 2\pi f$

En la tabla 5 se puede observar que los dos semicírculos observados en los diagramas de Nyquist tienen constantes de tiempo muy parecidas al arreglo simétrico (de 10^{-3.6}s, a altas frecuencias y 10^{-1.3}s a bajas frecuencias, aproximadamente) y aparecen prácticamente a la misma frecuencia para los diferentes experimentos (a frecuencias de 10^{3.1} Hz y de 10^{0.5} Hz

respectivamente), por lo se puede decir que los procesos asociados a las medidas de impedancia son los mismos para el arreglo simétrico y asimétrico.

Estas medidas no se ven modificadas debido a que posiblemente la membrana no se hidrató lo suficiente [78] aun cuando se dejó humectar ocho veces más de lo recomendado por el fabricante (recomienda tres horas de reposo en la disolución en que se va a utilizar la membrana), por lo que al parecer los diagramas de impedancia obtenidos a los treinta minutos después de haber introducido la membrana en la celda de prueba, no permitieron observar un proceso controlado únicamente por difusión de iones a través de la membrana (proceso de difusión finita a través de la membrana) para el cual se han obtenido [67] espectros como el mostrado en la figura 11b.

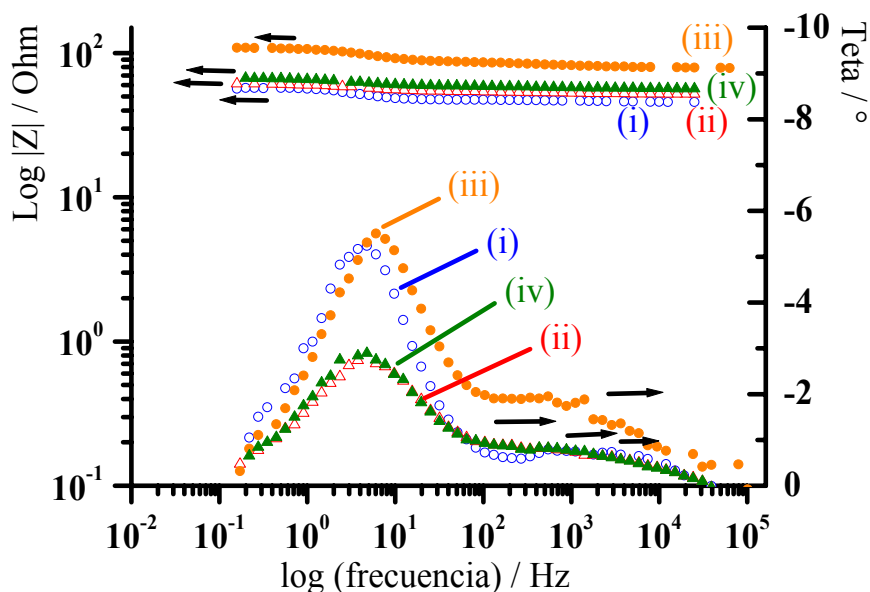


Figura 37. Espectros de impedancia para el *arreglo asimétrico* de membrana: (i) 0.06M NaCl/r4030/0.2M NaCl, (ii) 0.06M NaNO₃/r4030/0.2M NaNO₃, (iii) 0.06M NaCl /ma3475/ 0.2M NaCl y (iv) 0.06M NaNO₃/ma3475/0.2M NaNO₃.

En la figura 37, diagrama de Bode, se puede observar la modificación del espectro a bajas frecuencias cuando se cambia el anión, mientras que la respuesta a altas frecuencias prácticamente no se ve modificada. La respuesta a bajas frecuencias se ha asociado a la conductividad de la membrana, la cual se puede calcular según la ecuación 11, en donde se muestra su dependencia con la difusión de iones a través de la misma. En la tabla 6 se muestran los valores del coeficiente de difusión, obtenidos a partir de la ecuación 11

$$\left(\kappa^{\text{mem}} = \frac{F^2}{RT} \sum_k z_k^2 D_k^{\text{mem}} c_k^{\text{mem}} \right), \text{ para el arreglo asimétrico.}$$

Tabla 6. Estimación de los coeficientes de difusión (D) para el arreglo asimétrico de celda.

sistema	R3 / Ω	* κ / S cm^{-1}	**c / mol cm^{-3}	D / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
r4030 0.06M NaCl	10.6	2.1×10^{-4}	2.2×10^{-3}	2.6×10^{-8}
r4030 0.06M NaNO ₃	7.3	3.1×10^{-4}	2.2×10^{-3}	3.7×10^{-8}
ma3475 0.06M NaCl	21.5	6.0×10^{-4}	0.81×10^{-3}	2.0×10^{-7}
ma3475 0.06M NaNO ₃	8.1	1.6×10^{-3}	0.81×10^{-3}	5.2×10^{-7}

* Calculado con la relación $\kappa = L/(A \cdot R2)$

**Estimado a partir de los valores de capacidad de intercambio iónico (CII) reportados por el fabricante y de la densidad (ρ) de los materiales, PTFE (2.17g cm^{-3}) y poliestireno (0.9g cm^{-3}) [82], $c = \text{CII} \cdot \rho$

En la tabla 7 se muestran los valores del coeficiente de difusión obtenidos para el arreglo simétrico.

Tabla 7. Estimación de los coeficientes de difusión (D) para el arreglo simétrico de celda.

sistema	R3 / Ω	* κ / S cm^{-1}	**c / mol cm^{-3}	D / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
r4030 0.2M NaCl	6.1	3.7×10^{-4}	2.2×10^{-3}	4.5×10^{-8}
r4030 0.2M NaNO ₃	7.2	3.1×10^{-4}	2.2×10^{-3}	3.8×10^{-8}
ma3475 0.2M NaCl	6.0	2.2×10^{-3}	0.81×10^{-3}	7.1×10^{-7}
ma3475 0.2M NaNO ₃	10.2	1.3×10^{-3}	0.81×10^{-3}	4.2×10^{-7}

* Calculado con la relación $\kappa = L/(A \cdot R2)$

**Estimado a partir de los valores de capacidad de intercambio iónico (CII) reportados por el fabricante y de la densidad (ρ) de los materiales, PTFE (2.17g cm^{-3}) y poliestireno (0.9g cm^{-3}) [82], $c = \text{CII} \cdot \rho$

Por otro lado los valores reportados en la literatura para los coeficientes de difusión de la membrana aniónica ACS de Tokuyama Soda, cuyo espesor es de $L = 0.0123\text{cm}$, son $D_{\text{Cl}^-}^{\text{ACS}} = 9.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{\text{NO}_3^-}^{\text{ACS}} = 6.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [77], lo cual muestra que los coeficientes de difusión para los aniones cloruros y nitratos son muy parecidos, por lo que su efecto en las medidas de impedancia no difiere al cambiar de anión en los experimentos.

Capítulo 4

Parte experimental

4.1 Materiales

4.1.1 Membranas de intercambio iónico y electrodos de platino sobre titanio

Algunas de las propiedades de las membranas de intercambio aniónicas reportadas por sus fabricantes se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades de las membranas de intercambio iónico reportadas por los fabricantes [72 y 73].

Membrana	Espesor / mm	Resistencia / ohm cm ⁻²	Permselectividad / %	Capacidad de intercambio / meq. g ⁻¹	Resistencia a la presión / kgf cm ⁻² (ASTM-751-95)	Reforzada	Expansión en agua / % Largo-Ancho
r4030*	0.07	En 0.6 M de KCl, 1.7	En 0.5M / 1M de KCl, 84	1	1.1	No	3-5.5
ma3475**	0.4	En 0.1M de NaCl, 50	En 0.5M / 0.1M de NaCl, 96	0.9	10.3	Sí	No reportado

* Compañía Pall.

** Compañía Sybron de Bayer.

La membrana r4030 de Pall está fabricada de politetrafluoroetileno en la cual se han introducido los grupos funcionales en su estructura polimérica mediante radiación (tecnología grafting), mientras que la membrana ma3475 de Sybron está fabricada de poliestireno mezclado con resina intercambiadora.

El fabricante recomienda el siguiente tratamiento a las membranas antes de su utilización: La membrana debe ser completamente inmersa en una disolución típica en composición al líquido del proceso que estará en contacto con la membrana, es preferible que la temperatura del líquido no sea mayor a 55°C, y permitir un tiempo de contacto de 3 horas para asegurar un hinchamiento (swelling) completo.

Las placas de platino sobre titanio se prepararon dándoles un tratamiento previo al electrodepósito:

1) Decapado de las placas de titanio. Para llevar acabo el decapado de las placas, se realizó un lavado previo para remover cualquier producto de corrosión (óxidos) y grasas, lijando la superficie del electrodo y posteriormente lavando con acetona en un ultrasonido por 5 minutos, seguido de un enjuague con agua destilada y en seguida con acetona, posteriormente se sumerge la placa en una solución de ácido nítrico diluido al 10% [74] por 20 minutos. Finalmente la placa es atacada químicamente con ácido concentrado 1:1 (HCl-HF), sumergiéndola en la solución por 5 minutos, con el fin de crear microrugosidades para una mejor adherencia [75].

2) Electrodepósito. Las placas de titanio fueron cubiertas con platino por medio de un electrodepósito utilizando una disolución de 3.2×10^{-3} M de platino (H_2PtCl_4), aplicando un pulso $E_1 = -600$ mV por 120 segundos, seguido de otro pulso de $E_2 = 200$ mV por 15s, esta aplicación de pulsos se realizó de manera cíclica por 60 minutos.

4.2 Celda electroquímica

La celda electroquímica está construida de acrílico transparente para poder verificar que no haya burbujas sobre la membrana durante las medidas de impedancia, las dimensiones de cada compartimiento son de 10 cm de largo por 8 cm de altura, con un ancho de 4.5 cm, el diámetro de la perforación por donde se interconecta el compartimiento1 con el compartimiento2 a través de la membrana es de 2 cm. Los dos compartimientos son simétricos y se sujetan

firmemente mediante un cinturón de acrílico por medio de cuatro tornillos (Figura 4.2.1). La agitación se mantiene a 1000 rpm mediante unas aspas, por medio de un agitador mecánico (Caframo, Wiarton, Ont. Canada).

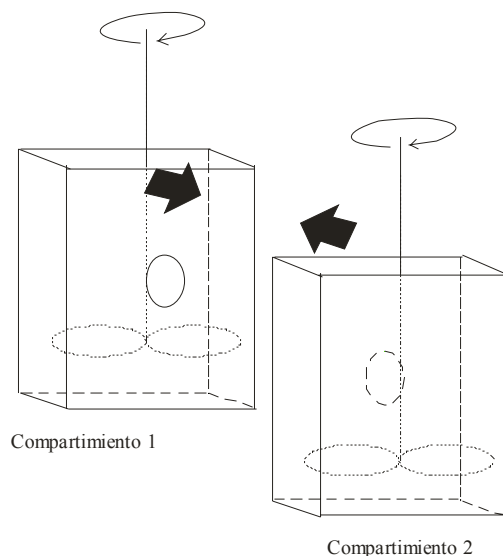


Figura 4.2.1. Esquema de la celda utilizada para la evaluación de membranas de intercambio iónico.

Las membranas se dejaron en la solución a utilizar por 24 horas antes de insertarlas en la celda electroquímica, las medidas de impedancia se tomaron a los 30 minutos después de haber colocado la membrana.

4.3 Equipos

Para las medidas de impedancia se utilizó un Potenciostato Modelo 283 (EG&G Princeton Applied Research, New Jersey) y un analizador de frecuencias SI 1260 (Impedance Gain-Phase analyzer de la compañía Solartron). Para la agitación mecánica se utilizó un Caframo de

Warton, Ont. Canada. También se utilizó un ultrasonido Branson 1210, para el lavado de las placas de titanio en la preparación de los contraelectrodos.

La conexión del montaje experimental es la siguiente: en el potencióstato generalmente las terminales sense y electrodo de trabajo están sujetas mediante un conector tipo banana, por lo que hay que separar esa unión para obtener un cuarto electrodo (“sense”). Las terminales electrodo de trabajo y contraelectrodo se colocan en las placas de titanio platinizado, mientras que los electrodos sense y electrodo de referencia se colocan muy cerca de la membrana, un esquema de este montaje se muestra en la figura 4.3.1.

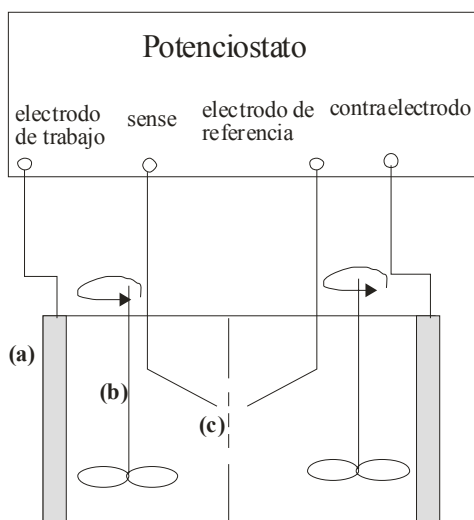


Figura 4.3.1. Montaje experimental de la celda para evaluar membranas, con el potencióstato. (a) electrodos de titanio platinizados, (b) agitadores mecánicos y (c) membrana de intercambio iónico.

4.4 Sustancias

Los reactivos utilizados para el decapado de las placas de titanio fueron ácido clorhídrico (HCl, 36.5-38%, PM 36.48 g mol⁻¹, J. T. Baker) concentrado y ácido fluorhídrico concentrado

(HF, 48-49%, PM 21.01 g mol⁻¹, J. T. Baker) en relación 1:1, se debe tener el cuidado de no utilizar material de vidrio ya que el HF es capaz de disolverlo.

Para la disolución de platino (H₂PtCl₄ (97%, PM 517.91 g mol⁻¹ Aldrich)) una vez que el reactivo se pesó, asegurarse de mantener una atmósfera inerte en el frasco del reactivo (Ar).

Las disoluciones de NaCl (99%, PM 58.44 g mol⁻¹ Merck) y NaNO₃ (99%, PM 84.99 g mol⁻¹ Merck) se deben preparar en cantidad suficiente, de tal manera que la solución madre sea la misma tanto para la celda de prueba como para la disolución de humectación de la membrana, en todos los casos se debe utilizar agua deionizada (0.054μS), Equipo Milli-Q de Millipore.

Conclusiones

y perspectivas

Conclusiones.

Las membranas de intercambio iónico, las cuales por su naturaleza polimérica no tienen propiedades de conducción electrónica, presentan un problema para su estudio electroquímico, en el sentido de que no se pueden tomar medidas de respuesta eléctrica de la membrana directamente, como en el caso de un metal en el sistema de tres electrodos que es el más utilizado en el laboratorio.

La celda electroquímica construida en esta investigación, así como la utilización del potencióstato 283 de PAR con un montaje de cuatro electrodos, permitieron obtener medidas reproducibles y confiables, de la respuesta de impedancia de una membrana en contacto con dos disoluciones electrolíticas (interfase: disolución/membrana/disolución), lo que mostró que es posible desarrollar un estudio del comportamiento de las membranas de intercambio iónico mediante el análisis de los espectros de impedancia, confirmando la hipótesis planteada en este trabajo en cuanto a la utilización de la técnica.

Los diagramas de impedancia electroquímica obtenidos de esta manera, presentan dos semicírculos en el diagrama de Nyquist, indicando que el proceso de transferencia iónica a través de la membrana está influenciado por un efecto ajeno al transporte difusivo, complicando la obtención de parámetros asociados a la membrana, así como al transporte a través de ella. Con la celda desarrollada en este trabajo, se estimó el coeficiente de difusión a partir de los valores obtenidos del ajuste por circuitos equivalentes, como una medida del transporte iónico, cuyos valores son del orden de $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [77], validando la estrategia utilizada para el análisis de los diagramas de impedancia obtenidos para la interfase disolución/membrana/disolución. Esto permite asegurar el cumplimiento de los objetivos particulares planteados en este trabajo.

Perspectivas

En este trabajo se presentan resultados que indican que es factible usar la impedancia electroquímica como método de seguimiento del desempeño de membranas de intercambio iónico en un proceso dado, siempre y cuando la celda diseñada para tal fin permita observar los procesos que ocurren durante el transporte de especies a través de la membrana. Un posible paso a seguir sería diseñar otras celdas empleando materiales diferentes como contraelectrodos, con el fin de minimizar en la respuesta de la celda los efectos capacitivos debidos a los mismos.

Por otro lado, puesto que la determinación de los coeficientes de difusión de las especies que pasan a través de la membrana es importante para determinar las propiedades de transporte de una membrana dada, se propone realizar un estudio experimental que permita correlacionar los coeficientes de difusión obtenidos con impedancia, empleando el montaje experimental propuesto.

También se propone la utilización de la impedancia como un método de monitoreo del desempeño de la membrana en las distintas aplicaciones que se les da a este tipo de membranas de intercambio iónico, como es en celdas de electrólisis, electrodiálisis o en celdas de combustible. Como método de evaluación podría ser una herramienta útil que se aplique a nuevas membranas sintetizadas en el laboratorio, o bien extender su aplicación a otros sistemas donde se lleven a cabo procesos no faradaicos.

REFERENCIAS

- [1] T. A. Davis, J. D. Genders y D. Pletcher, A First Course In Ion Permeable Membranes, The Electrochemical Consultancy, UK, 1997.
- [2] H. Strathmann, Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Elsevier, USA, 2004.
- [3] M. U. Velasco, Los Polímeros Síntesis y Caracterización, Noriega Editores, México 1980.
- [4] P. Zschocke, D. Quellmalz, J. Membrane Sci. **22** (1985) 325-332
- [5] C. H. Wirguin, J. Membrane Sci. **120** (1996) 1-33
- [6] K. A. Mauritz y A. J. Hopfinger, Structural Properties of Membrane Ionomers en Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 6, J. O'M Bockris, B. E. Conway, et al., Plenum Press, New York, 1954.
- [7] R. S. Yeo y H. L. Yeager, Structural and Transport Properties of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes en Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 12, J. O'M Bockris, B. E. Conway, et al., Plenum Press, New York, 1954.
- [8] Y. Mizutani, J. Membrane Sci. **49** (1990) 121-144
- [9] I. Tugas, G. Pourcelly y C. Gavach, J. Membrane Sci. **85** (1993) 183-194
- [10] B. J. Robbins, R. W. Field, S. T. Kolaczowski y A. D. Lockett, J. Membrane Sci. **118** (1996) 101-110
- [11] F. Helfferich, Ion Exchange, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
- [12] C. M. Brett y A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications
- [13] H. L. Yeager y B. Kipling, J. Phys. Chem. **83** (1979) 1836-1939
- [14] A. Chapotot, G. Pourcelly y C. Gavach, J. Membrane Sci. **96** (1994) 167-181
- [15] G. Pourcelly, P. Sistat, A. Chapotot, C. Gavach y V. Nikonenko J. Membrane Sci. **110** (1996) 69-78
- [16] A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach y F. Lebon, J. Electroanal. Chem. **386** (1995) 25-37

- [17] N. D. Cogger y N. J. Evans, An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement, Technical Report No. 16, Solartron Analytical, England, 1999.
- [18] T. C. Chilcott, H. G. L. Coster y E.P. George, *J. Membrane Sci.* **108** (1995) 185-197
- [19] M. S. Rehbach y J. H. Sluyters, A. C. Techniques en Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 9, E. Yaeger, J. O'M. Bockris, B. E. Conway y S. Sarangapani, Plenum Press, New York, 1984.
- [20] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, John Wiley & Sons, USA, 1987.
- [21] D. D. Macdonald y M. C. H. McKubre, Impedance Measurements in Electrochemical Systems en Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 14, J. O'M Bockris, B. E. Conway, et al., Plenum Press, New York, 1954.
- [22] T. R. Brumleve y Richard P. Buck, *J. Electroanal. Chem.* **126** (1981) 73-104
- [23] J. Horno, A. A. Moya, C. F. G. Fernández, *J. Electroanal. Chem.* **402**(1996) 73-80
- [24] A. A. Moya y J. Horno, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999)10791-10799
- [25] Z. Samec y A. Trojánek, *J. Electroanal. Chem.* **332** (1992) 349-355
- [26] R. P. Buck, *Electrochim Acta* **38** (1993) 1837-1845
- [27] R. P. Buck, *Electrochim Acta* **35** (1990) 1609-1617
- [28] Bernard A. Boukamp, Equivalent Circuit, University of Twente, Netherlands, 1989.
- [29] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher y J. Robinson, Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, UK, 1985.
- [30] W. I. Archer y R. D. Armstrong, The Application of A.C. Impedance Methods to Solid Electrolytes en Electrochemistry Vol. 7, H. R. Thirsk, The Chemical Society Burlington House, London, 1978.
- [31] A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2001.
- [32] M. E. G. Lyons, Electroactive Polymer Electrochemistry Part 1: Fundamentals, Plenum Press, New York, 1994.
- [33] C. Ho, I. D. Raistrick y R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 343-350
- [34] D. R. Franceschetti y J. R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **101** (1979) 307-316

- [35] R. D. Armstrong, M. F. Bell y A. A. Metcalfe, *The A. C. Impedance of Complex Electrochemical en Electrochemistry* Vol. 6, H. R. Thirsk, The Chemical Society Burlington House, London, 1978.
- [36] P. Drossbach y J. Schultz, *Electrochim. Acta* **11** (1964) 1391
- [37] W. C. Chen, T. C. Wen, C. C. Hu y A. Gopalan, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1305-1315
- [38] R. P. Buck, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1609-1617
- [39] A. Benyaich, C. Deslouis, T. El Moustafid, M. M. Musiani y B. Tribollet, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1781-1785
- [40] J. Benavente, M. Oleinikova, M. Muñoz y M. Valiente, *J. Electroanal. Chem.* **451** (1998) 173-180
- [41] J. Benavente, J. M. García, R. Riley, A. E. Lozano y J de Abajo, *J. Membr. Sci.* **175** (2000) 43-52
- [42] R. P. Buck, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 1837-1845
- [43] Z. Samec y A. Trojánek, *J. Electroanal. Chem.* **332** (1992) 349-355
- [44] R. P. Buck, *J. Membr. Sci.* **17** (1984) 1-62
- [45] A. A. Moya y J. Horno, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 10791-10799
- [46] R. de Levie y D. Vukadin, *J. Electroanal. Chem.* **62** (1975) 95-109
- [47] J. B. Memet, P. Girault, R. Sabot, C. Compere y C. Deslouis, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1047-1053
- [48] Y. Masuda, J. Liu y E. Sekido, *J. Electroanal. Chem.* **313** (1991) 95-107
- [49] A. K. Covington y D. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* **341** (1992) 77-84
- [50] Model 283 Potentiostat/Galvanostat User's Guide, EG&G PAR Instruments Corporation, P.O. Box 2565, Princeton, New Jersey, 08543-2565, USA.
- [51] Diseño y construcción de un dispositivo para estudiar los sistemas de interfase de dos soluciones electrolíticas inmiscibles, Miguel Velazquez Manzanares, Tesis Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, 1995.
- [52] P. Vanýsek, *Anal. Chem.* **62** (1990) 827-835

- [53] H. H. Girault, Charge Transfer Across Liquid-Liquid Interfaces en Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 25, J. O'M Bockris, B. E. Conway, et al., Plenum Press, New York, 1993.
- [54] J. Koryta y P. Vanýsek, Electrochemical Phenomena At The Inteface Of Two Immiscible Electrolyte Solutions en Advaces In Electrochemistry And Electrochemical Engineering, Vol. 12, H. Gerisher y C. W. Tobias, John Wiley and Sons, Inc., USA, 1981.
- [55] H. H. J. Girault y D. J. Schiffrin, Electrochemistry Of Liquid-Liquid Interfaces en Electroanalytical Chemistry, Vol.15, A. J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
- [56] D. Homolka, L. Q. Hung, A. Hofmanova, M.W. Khalil, J. Koryta, V. Marecek, Z. Samec, S.K. Sen, P. Vanysek J. Webwe y M. Brezina, Anal. Chem **52** (1980) 1606-1610
- [57] P. Vanysek, Electrochim. Acta **40** (1995) 2841-2847
- [58] N. Lakshminarayanaiah, Equations Of Membrane Biophysics, Academic Press, Inc., USA, 1984.
- [59] S. G. Schultz, Basic Principles Of Membrane Transport, Cambridge University Press, USA, 1980.
- [60] J. Koryta, J. Dvorak y L. Kavan, Principles Of Electrochemistry, John Wiley & Sons, London, 1987.
- [61] C. Gabrielli y B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 1147-1157
- [62] D. Pletcher y F. C. Walsh, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, New York, 1990.
- [63] X. Ren, P. G. Pickup, J. Electroanal. Chem. **396** (1995) 359
- [64] C. Deslouis, T. Moustafid, M. M: Musiani, M. E. Orazem, V. Provost y B. Tribollet, Electrochim. Acta **44** (1999) 2087-2093
- [65] F. C. Walsh, A First Course In Electrochemical Engineering, The Electrochemical consultancy, U. K., 1993.
- [66] R. F. Dalla Costa, J. Z. Ferreira y C. Deslouis, J. Membr. Sci. **215** (2003) 115-128
- [67] K. Robberg y L. Dunsch, Electrochim. Acta **44** (1999) 2061-2071
- [68] Sybron Chemical Inc., Birmingham Road, Birmingham, New Jersey, 08011, USA.

- [69] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*, **169** (2004) 65-73
- [70] B. A. Boukamp, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1885-1894
- [71] E. Sosa, R. C. Sierra, I. García, M. T. Oropeza e I. González, *Corros. Sci.* **44** (2002) 1515-1528
- [72] Folleto de la compañía Pall Corporation, 25 Harbor Park Drive Port Washington, New York, 11050-4630 516-484, <http://www.pall.com>, 1988.
- [73] Folleto de la compañía Sybron Chemical Inc. A Bayer Company 100 Bayer Road Pittsburgh, PA 15205, www.ionexchange.com, 2003.
- [74] Standard Practice For Cleaning And Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM G-1, 1999.
- [75] Chepuri R. K. Rao y M. Pushpavanam, *Materials Chemistry and Physics* **68** (2001) 62-65
- [76] C. Deslouis, T. El Moustafid, M. M. Musiani, M. E. Orazem, V. Provost y B. Tribollet, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2087-2093
- [77] D. N. Amang y A. P. Schaezel, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2563-2569
- [78] G. Pourcelly, A. Oikonomou y C. Gavach, *J. Electroanal. Chem.* **287** (1990) 43-59
- [79] M. Périe y J. Périé, *J. Electroanal. Chem.* **393** (1995) 17-28
- [80] Z. Samec, A. Trojanek y E. Samcova, *J. Electroanal. Chem.* **388** (1995) 25-34
- [81] Z. Samec y A. Trojanek, *J. Electroanal. Chem.* **332** (1992) 349-355
- [82] E. A. Collins y J. Bares, *Experiments In Polymer Science*, John Wiley & Sons, N.Y, 1973.