

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

**Andrés Jiménez¹, Lucía Z. Flores-López², César García¹, Eduardo Rogel-Hernández¹,
Heriberto Espinoza-Gómez^{*1}**

1) Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California. Calzada Tecnológico 14418, Mesa de Otay. C.P. 22390. Tijuana, B.C. México. Correo electrónico: jhespinoza@uabc.mx

2) Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, Apdo. Postal 1166, Tijuana, B.C. México

Recibido: Febrero de 2008; Aceptado: Junio 2008

RESUMEN

En este trabajo de investigación se prepararon membranas de intercambio aniónico, mediante la reacción de entrecruzamiento de polisulfona clorometilada (PS-Cl) en N,N'-dimetilformamida (DMF) con N,N'-dimetil-1,3-propanediamina (DMPDA). La resistencia eléctrica de las membranas sintetizadas fue de 1,28-12,5 Ω . La permselectividad de las membranas fue de 93,1-98,4%. También se demostró que las membranas sintetizadas pueden operar a densidades de corriente elevadas, debido a que la matriz de entrecruzamiento de la membrana aniónica limita el grado de interpenetración de la solución de polisulfona clorometilada en DMF, lo cual es necesario para producir membranas bipolares de calidad.

Palabras Clave: Membranas de intercambio aniónico; N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina; polisulfona clorometilada.

ABSTRACT

Anion-exchange membranes with a crosslinking matrix were prepared with the reaction of chloromethylated polysulfone (PS-Cl) in N,N'-dimethylformamide (DMF) with N,N'-dimethyl-1,3-propanediamine (DMPDA). The electrical resistances of the membranes were in the interval of 1.28-12.5 Ω . The permselectivities were in the range of 93.1 - 98.4%. It was proved that the membrane development can operate at a higher current density because the crosslinked matrix of the anion membrane limited the degree of interpenetration from the sulfonated polysulfone solution in DMF on it to the extent necessary to produce quality bipolar membranes.

Keywords: Anion-exchange membranes, chloromethylated polysulfone; chloromethylated polysulfone.

1. INTRODUCCIÓN

En teoría cualquier polímero puede ser empleado en la elaboración de membranas; sin embargo, en la práctica solo se emplean algunos polímeros, debido principalmente a problemas de solubilidad y estabilidad física y química.

Las membranas de intercambio iónico han sido ampliamente utilizadas en electrodiálisis, por ejemplo: la desalinización de soluciones diluidas, o en general, la separación de iones y moléculas neutras. Actualmente, el uso de membranas de intercambio iónico se ha extendido hacia otras áreas, como biosensores y disociación de agua en la

electrodiálisis de ácidos y bases. Al introducir membranas de intercambio iónico en estas áreas, es necesario desarrollar membranas de intercambio iónico más estables, que puedan ser utilizadas en condiciones extremas desde el punto de vista físico y químico.

La polisulfona es un excelente material para la elaboración de membranas, en términos de su estabilidad física y química. La polisulfona puede ser fácilmente modificada, para obtener polisulfona-sulfonada [1,2] y polisulfona cuaternaria [3], las cuales han sido ampliamente utilizadas en la elaboración de membranas de ultrafiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis.

Se han reportado diversos trabajos sobre preparación de membranas de intercambio iónico, empleando polisulfona como polímero base [4-9]. Las membranas reportadas en esos trabajos, presentan el inconveniente de tener poca estabilidad dimensional y principalmente de aumentar su afinidad con el agua, a medida que aumenta su capacidad de intercambio iónico, dando como consecuencia un hinchamiento de la capa polimérica.

Hwang y Ohya [10,11] reportaron un nuevo tipo de membranas de intercambio iónico, las cuales fueron elaboradas empleando copolímeros en bloque, donde pueden introducirse grupos de intercambio iónico fácilmente.

El objetivo de este trabajo es desarrollar nuevos tipos de membranas de intercambio aniónico, con buenas propiedades electroquímicas y ataque químico. Para tal efecto, se desarrollaron membranas de intercambio aniónico, mediante la reacción de polisulfona clorometilada (PS-Cl) en DMF con N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina (DMPDA).

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de la membrana. La polisulfona clorometilada se preparó según lo reportado por *Hao* y colaboradores [3]. El grado de clorometilación (2,4 meq/g) se determinó por el espectroscopia de infrarrojo (banda a 720-770 cm⁻¹ para el grupo clorometilado).

Las membranas fueron sintetizadas a partir de una solución de 15 ml de 14%-wt de polisulfona clorometilada en DMF mezclados con 1, 2, 3 y 4 mL de N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina (DMPDA).

La solución de polisulfona clorometilada en DMF se mezcló con DMPDA. Después de mezcla homogénea, la solución se vertió en una placa de vidrio y se distribuyó con la ayuda de una navaja de moldeo para obtener un espesor de 200-400 µm. La solución de colado se dejó reposar durante 5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, la placa de vidrio con la capa colada se introdujo en un horno a 125°C por un periodo de tiempo de entre

8 a 20 minutos. El tiempo de gelación depende de la relación disolvente-polímero empleado, temperatura, concentración, peso molecular límite y contenido de clorometilamina en la PS-Cl.

La reacción de la DMPDA y la PS-Cl da lugar a la formación de grupos amino cuaternario, los cuales soportan la matriz cargada de la capa aniónica.

2.2. Caracterización de la membrana

2.2.1. Espesor de la membrana. El espesor de la membrana (δ , m) esta relacionado con la resistencia mecánica, eléctrica y la selectividad de la membrana. El espesor de la membrana se determinó con ayuda de un medidor de espesor tipo CH-2, con una precisión de 1×10^{-5} m.

2.2.2. Conductividad de la membrana. La celda para determinar la conductividad de la membrana se muestra en la Figura 1. La conductividad de la membrana se midió con un conductímetro DDS-11. Los electrodos de platino en el ánodo y en el cátodo, se intercambiaron entre las posiciones 1, 2, 3 y 4, respectivamente. La distancia entre el ánodo y el cátodo es de 0,017 m. La muestra de membrana se colocó entre las posiciones 2 y 3. El diámetro del agujero de la membrana es 0,01m.

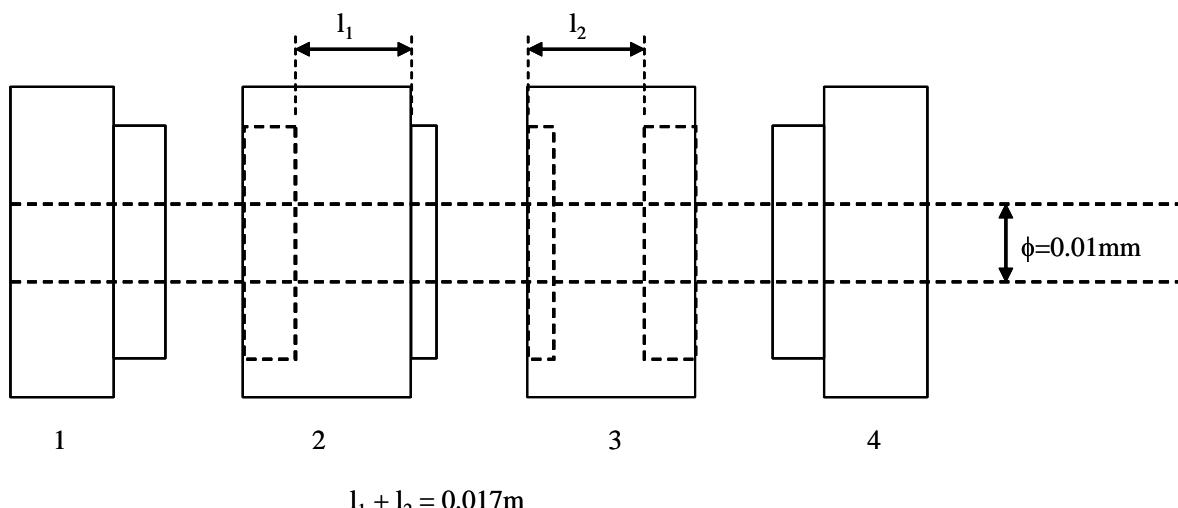


Figura 1. Celda de conductividad para determinar la conductividad de la membrana.

La conductividad de la membrana se determinó a partir de la medida, a 25°C, de la conductividad de una solución acuosa 1 M de KCl, con membrana, Λ_C ($\text{m}\Omega^{-1}$), y sin membrana, Λ_0 ($\text{m}\Omega^{-1}$). Debido a que la resistencia entre la membrana y la solución en el agujero están en serie, la electroconductividad de la membrana Λ_m ($\text{m}\Omega^{-1}$) se calculó por:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_C} - \frac{1}{\Lambda_0} \quad (1)$$

La resistencia de la membrana (R_m) se calculó por la relación entre la conductancia y la resistencia:

$$R_m = \frac{1}{\Lambda_m} \quad (2)$$

La conductividad de la membrana (K_m) se calculó utilizando la ecuación:

$$K_m = \Lambda_m \frac{\delta}{A} \quad (3)$$

donde A es el área efectiva (m^2) y δ es el espesor de la membrana (expresada en metros).

2.2.3. Permselectividad de la membrana. La muestra de membrana se colocó entre dos medias celdas de plástico, con electrodos estándar de calomel (Figura 2). Se emplearon soluciones acuosas de 0,1M y 0,5M de KCl. En cada media celda, la solución fue bombeada continuamente hacia la superficie de la membrana y posteriormente desecharada [12]. Solo un ión en la solución puede pasar a través de la membrana hasta que ambos lados alcancen el equilibrio. Por lo tanto, la permselectividad de la membrana es igual a la relación del potencial de membrana actual entre los electrodos de calomel y el potencial teórico de la membrana.

El potencial teórico (ΔE_{th}) resultante entre la diferencia de concentración en ambos lados es:

$$\Delta E_{th} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 \cdot f_1}{m_2 \cdot f_2} \quad (4)$$

donde R es la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura (K), F es la constante de Faraday ($96,490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), m_1 y m_2 son las concentraciones en ambos lados ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y f_1 y f_2 son los correspondientes coeficientes de actividad molar media. Para sistemas de 0,1 M/0,5 M de KCl a 25°C, el potencial teórico es igual a 36,94 mV.

La permselectividad de la membrana puede calcularse por:

$$S = \frac{\Delta E_{exp}}{\Delta E_{th}} \cdot 100\% \quad (5)$$

donde ΔE_{exp} es el potencial medido entre los electrodos de calomelanos.

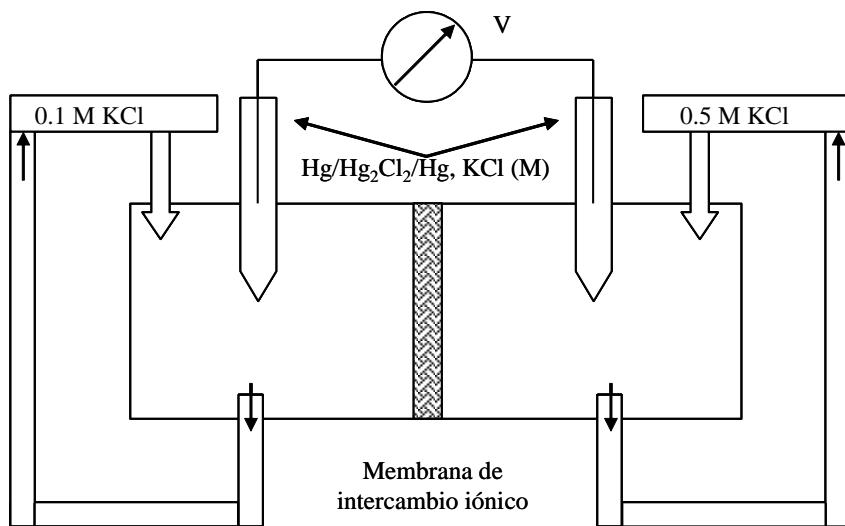


Figura 2. Celda para determinar la ion permselectividad de la membrana.

2.2.4. Hinchamiento de la membrana. La membrana estuvo inmersa en un recipiente con agua destilada por 3 días; posteriormente se extrajo y seco el exceso de agua, obteniéndose el peso húmedo de la muestra (W_h). Posteriormente, esta muestra de membrana húmeda se secó a 75°C y se pesó (W_s). El grado de hinchamiento de la membrana se determinó utilizando la ecuación:

$$\text{Hinchamiento} = \left(\frac{W_h - W_s}{W_h} \right) \times 100 \quad (6)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis de las membranas resultantes, se presentan en la Tabla 1.

Como se muestra en la Figura 3, la resistencia eléctrica de las membranas aniónicas disminuye rápidamente con el incremento de DMPDA en la solución de colado. La resistencia eléctrica cambia drásticamente cuando el contenido de DMPDA es de 2 mL. La permselectividad iónica de la membrana aniónica se incrementa rápidamente al inicio, pero posteriormente disminuye. En resumen, la relación óptima de permselectividad-resistencia eléctrica se obtiene con un contenido bajo de DMPDA (1,5 mL); la relación molar del contenido de clorometilo en la polisulfona clorometilada-DMPDA es de aproximadamente 1:3,5.

Tabla 1. Efecto de la concentración de DMPDA sobre las características de la membrana.

Contenido DMPDA mL	Espesor membrana mm	Resistencia eléctrica Ω	Conductividad $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Permselectividad %	Hinchamiento membrana %
0	0,034	> 1 K	≈ 0	≈ 0	0,8
1	0,040	12,20	0,412	99,0	7,5
2	0,040	3,40	1,657	96,1	9,9
3	0,038	1,15	4,010	92,9	15,2
4	0,041	0,98	5,210	88,2	19,1

Por otra parte, la capacidad de intercambio iónico aumenta, al incrementar el contenido de DMPDA en la solución de colado. En general, al aumentar la concentración de iones fijos en la membrana, se incrementa la capacidad de intercambio iónico, esto acelera la penetración de aniones a través de la membrana. Sin embargo, también provoca una disminución en la resistencia eléctrica. Una vez que todos los grupos clorometilados han reaccionado con la DMPDA, la resistencia eléctrica de la membrana no cambia por efecto de la concentración de diamina. La permselectividad de la membrana disminuye al incrementar el contenido de DMPDA, es decir tiene una tendencia diferente a la resistencia eléctrica. Pero un exceso de DMPDA en la membrana, aumenta el grado de hinchamiento de la membrana, provocando una relajación en la matriz polimérica, la permselectividad de la membrana disminuye, debido a que los cationes pueden pasar fácilmente a través de una membrana hinchada.

4. CONCLUSIONES

Se preparó una familia de membranas de intercambio aniónico con matriz entrecruzada, las cuales se obtuvieron a partir de la reacción de la polisulfona clorometilada en N,N'-dimetilformamida con N,N-1,3-propanodiamina (DMPDA). Las membranas aniónicas preparadas presentan una resistencia eléctrica de 1,28-12,5 Ω y una permselectividad de 93,1 a 98,5%; sin embargo, la permselectividad de la membrana disminuye al incrementar el contenido de DMPDA en la solución de colado. Las membranas fabricadas por este método, presentan buena resistencia química y física.

Agradecimientos. El presente trabajo fue financiado por el CONACYT, a través del

Programa de Apoyo Complementario para Investigadores en Proceso de Consolidación SIN 1.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Brousse CL, Chapulat R, Quentin JP, *Desalination*, **83**, 137 (1976)
2. Noshay A, Robeson LM, *J Appl Polym Sci*, **20**, 1885 (1976)
3. Hao JH, Wang W, Yang P, Zhao Q, *Desalination* **83**, 361 (1991)
4. Zschocke P, Quellmalz D, *J Membrane Sci*, **22**, 325 (1985)
5. Tremblay AY, Tam ChM, Guiver MD, *Ind Eng Chem Res*, **31**, 834 (1992)
6. Guiver MD, Robertson GP, *Macromolecules*, **28**, 294 (1995)
7. Guiver MD, Robertson GP, Foley S, *Macromolecules*, **28**, 7612 (1995)
8. Warshawsky A, Kahana N, Buchholtz F, Zelichonok A, Ratner J, Krongauz V, *Ind Eng Chem Res*, **34**, 2825 (1995)
9. Kotzelski J, Staude E, *J Membrane Sci*, **114**, 201 (1996)
10. Hwang GJ, Ohya H, *J Membrane Sci*, **140**, 195 (1998)
11. Hwang GJ, Ohya H, *J Membrane Sci*, **149**, 163 (1998)
12. Bauer B, Gerner FJ, Strathmann H, *Desalination*, **68**, 279 (1988)