

MEMBRANAS

para la fotosíntesis artificial

Este trabajo aborda el desarrollo de una membrana densa capaz de transportar protones de forma selectiva, ofreciendo así una alternativa a las membranas comerciales para ser usada en la tecnología de la fotosíntesis artificial.

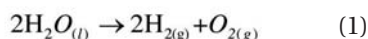
Por **GUILLEM GILABERT ORIOL**. Adscrito a la Universitat Rovira i Virgili (URV), máster en Ingeniería Química y Procesos, estudiante de Doctorado.

RICARD GARCÍA-VALLS. Adscrito a la Universitat Rovira i Virgili (URV), Doctor en Química por la Universitat Autònoma de Barcelona, actualmente director de l'Escola Tècnica Superior de Enginyeria Química (ETSEQ), {ricard.garcia@urv.cat}. **MARTA GIAMBERINI**. Adscrita a la Universitat Rovira i Virgili (URV), Doctora en Química por la Universitat «Federico II» de Nápoles, profesora de la Universitat Rovira i Virgili.

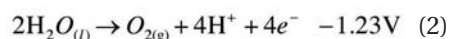
Adscrita a la Universitat Rovira i Virgili (URV), Doctora en Química por la Universitat «Federico II» de Nápoles, profesora de la Universitat Rovira i Virgili.

para almacenar esta energía en forma de hidrógeno. También se podrían producir otro tipo de productos como metano o metanol. No obstante, si se desea obtener hidrocarburos, se debe usar una fuente de carbono, como el dióxido de carbono atmosférico [2].

Todo este proceso puede ser descrito como:



Las semi-reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son:



Esta reacción puede producirse en una celda fotoelectroquímica (PEC), también llamada celda de Grätzel [1,3]. Esta celda utiliza fotosensibilizadores adjuntos sobre las películas de TiO_2 nanocristalinas. Cuando llega un fotón, el complejo se excita y es capaz de oxidar el catalizador responsable de oxidar el agua. Este catalizador, llamado «dímero azul», es normalmente un complejo de rutenio [4], y es capaz de atraer a los cuatro electrones del agua, dividiéndola así en protones y oxígeno. Entonces, este flujo de electrones fluye a tra-

vés del semiconductor TiO_2 al cátodo de platino, donde se forma una molécula de hidrógeno por cada par de protones que le llegan a través de la membrana intercambiadora de protones (Figura 1) [1]. Esta parte del proyecto está siendo desarrollada en colaboración con el Institut Català d'Investigació Química (ICIQ).

Las celdas de fotosíntesis artificial y sus ventajas frente a las fotovoltaicas

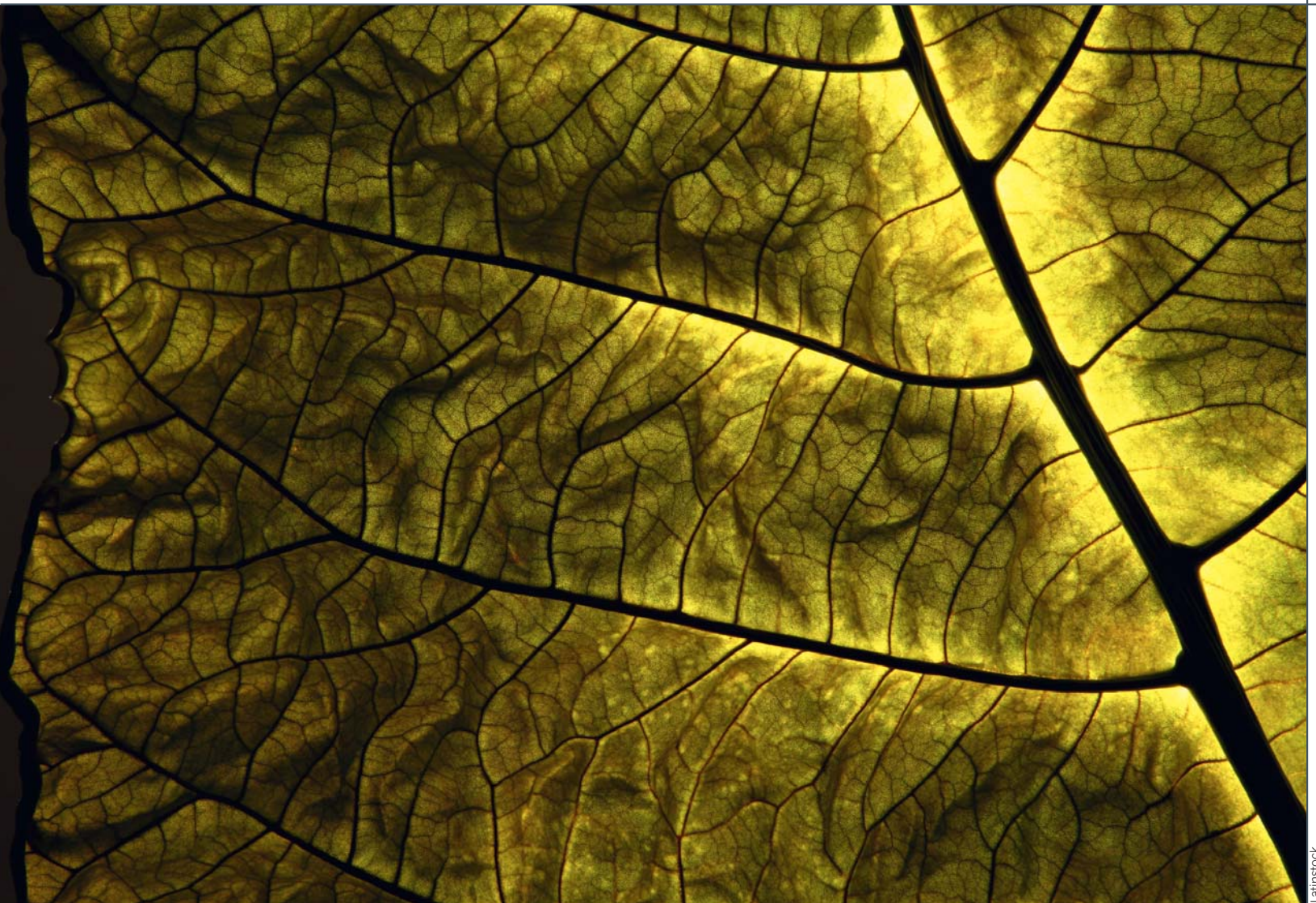
El desarrollo de una celda de fotosíntesis artificial presenta dos ventajas importantes respecto a las celdas fotovoltaicas de silicio convencionales: costes de fabricación más bajos y mejor rendimiento del sistema, porque, debido al uso de un catalizador, la sobretensión necesaria para efectuar la electrólisis del agua se reduce drásticamente [2]. Por otra parte, esta celda se puede utilizar no solamente para producir hidrógeno, sino también para llevar a cabo reacciones químicas de reducción [1]. Con esta tecnología, la humanidad tendrá una fuente barata y limpia de energía que no está solamente libre de carbono, sino que además puede reducir el dióxido de carbono atmosférico. Esto llevaría a una vida más sostenible, permitiría la lucha contra la degradación de la naturaleza y

Introducción

La fotosíntesis artificial

La fotosíntesis artificial es la tecnología que permite la obtención de hidrógeno y oxígeno del sol y del agua, así como de hidrocarburos a partir de dióxido de carbono, al igual que lo hacen las plantas [1].

La fotosíntesis es un proceso muy complicado que involucra muchas reacciones complejas con macromoléculas. Con el fin de abreviar este proceso y tener más control sobre el mismo, se ha diseñado una nueva tecnología llamada fotosíntesis artificial, que también tiene dos fases [2]. En la primera, el agua, con la ayuda de la luz solar, produce oxígeno, protones y electrones. En la segunda, los protones y electrones se utilizan



Latinstock

podría ser una solución a la crisis energética de combustibles fósiles a la cual nos enfrentamos.

El papel de las membranas y el objeto del estudio

Esta investigación se centra en el desarrollo de membranas biomiméticas de intercambio de protones para que en el futuro se puedan usar en las celdas de fotosíntesis artificial [4,5,6]. Las membranas se han producido mediante la técnica de inversión de fases y han sido elaboradas con el polímero cristal-líquido biomimético sintetizado previamente en el laboratorio. Las distintas membranas obtenidas se han probado en una celda experimental para evaluar sus propiedades y contrastarlas con las de la membrana comercial de Nafion®.

La membrana de Nafion®

El Nafion® 117 es una membrana de ácido perfluorosulfónico desarrollada en 1966 y comercializada por DuPont. Tiene un grosor de 177,8 μm (0,007 in).

Este polímero contiene ácido sulfónico, el cual permite el flujo de protones por el mecanismo de salto llamado *hopping*. Esta membrana debe estar hidratada para ser permeable, ya que los grupos de ácido sulfónico hidrófilos se

Figura 1. Celda fotoelectroquímica.

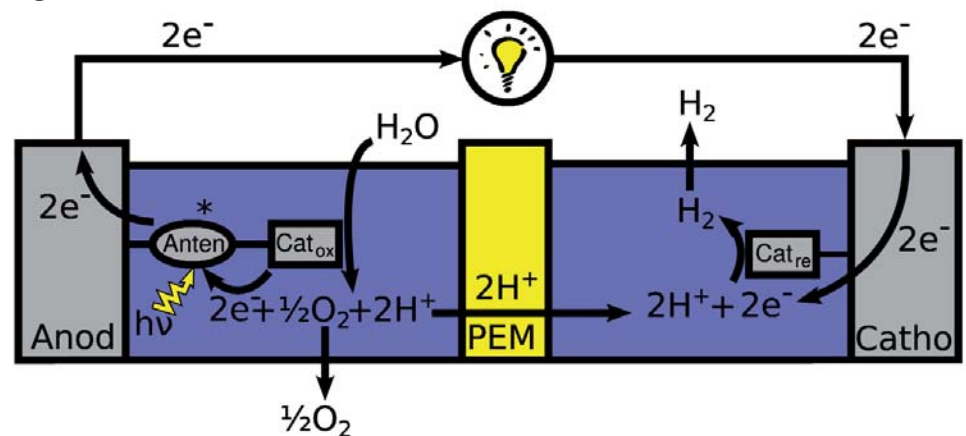
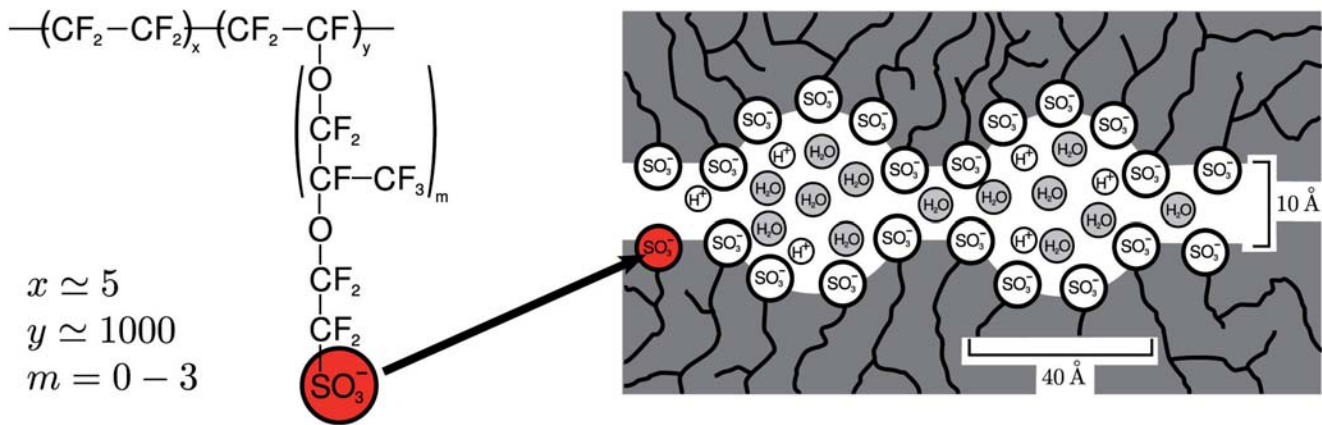


Figura 2. Estructura química y canales llenos de agua de Nafion®.



Las membranas biomiméticas suponen una concepción totalmente diferente de las actuales membranas transportadoras de protones comerciales, como la membrana de Nafion®

agrupan en canales con un tamaño comprendido entre 10 y 50 Å. A través de este canal pasan los protones y los cationes, así como el agua y otras moléculas no deseadas como el metanol. Además, el Nafion® aumenta su volumen debido a la adsorción de agua, lo que empeora sus propiedades mecánicas. De esta manera, el mecanismo de transporte del Nafion® se debe a tres factores: el transporte activo de protones, también llamado resistencia electroosmótica; la difusión a través de los poros, y la difusión convencional [7]. Se trata de una membrana con poca selectividad que permite no solamente el paso de protones a través de ella, sino también el paso de otras sustancias no deseadas que pueden dañar los electrodos o provocar reacciones no deseadas (Figura 2 [8]). Esas reacciones pueden reducir drásticamente el rendimiento de la celda o producir efectos imprevisibles sobre la misma, tales como corrosión, sobrecalentamiento, explosiones, etc. Pero quizá la mayor desventaja es su precio, ya que el Nafion® está patentado y cuesta entre 500 y 1.000 dólares/m² [8].

Sin embargo, la membrana de Nafion® es la única membrana comercial de intercambio de protones que se uti-

liza en los sistemas electroquímicos industriales a gran escala [3]. Por lo tanto, es la referencia mundial empleada para las celdas de combustible de intercambio de protones (PEMFC). Además, ha sido estudiada exhaustivamente en la literatura. Por esta razón, la membrana de Nafion® se ha usado como referencia para comparar el rendimiento de los nuevos polímeros biomiméticos sintetizados.

Membrana biomimética

De la bibliografía final se concluye fácilmente que hay muy poca investigación realizada para desarrollar nuevos polímeros que no utilicen el ácido sulfónico como portador de protones. Como se ha visto previamente, la utilización del grupo sulfónico es la causa principal de la escasa selectividad de las membranas. Esto es así ya que los protones son transportados a través de la membrana mediante canales lo suficientemente grandes como para que el agua, el metanol y otras especies también puedan atravesarla.

Así, se ha planteado un nuevo enfoque que evitaría el uso de los grupos sulfónicos para transportar protones y formar los canales. En este enfoque, debe utilizarse un mecanismo de transporte diferente para incrementar la selectividad protónica; por consiguiente, hay que diseñar un nuevo tipo de material para formar la membrana.

Otro punto a considerar es el de evitar el uso de flúor por su precio elevado y por la dificultad de eliminar la membrana al final de su ciclo de vida debido a su alta toxicidad. Además, el nuevo material no debe absorber agua, ya que esto conduce a malas propiedades mecánicas y a poca selectividad protónica. Esto es importante ya que el Nafion® es útil para las pilas de combustible de hidrógeno cuando se utiliza en la fase gas húmeda, pero tiene un mal comportamiento en las celdas de combustible de metanol (DMFC) y en las celdas de fotosíntesis artificial, donde se trabaja en fase líquida. Así, se ha desarrollado una nueva membrana biomimética que utiliza la capacidad de coordinación del oxígeno frente a los cationes para transportar

los protones mediante el enlace dativo a lo largo de una cadena de poliéter.

Esta membrana se inspira en la observación del autoensamblaje del virus del mosaico del tabaco (TMV) ^[9].

Así, los grupos hidrófilos *tapered* se autoensamblan formando columnas que dan lugar a canales iónicos ^[10], los cuales son los responsables de la resistencia mecánica y de la protección de la membrana a la absorción del agua debido a su hidrofobia. De esta forma, el centro de la columna está formado por una cadena continua polar de poliéter, que actúa como un transportador de protones ^[5]. Con esta combinación debería ser posible llegar a un alto nivel de selectividad de protones respecto a otras sustancias como agua y metanol. Este autoensamblaje puede ser observado en la Figura 3.

Para obtener unas membranas suficientemente permeables, estos canales deben orientarse perpendicularmente a la superficie de la membrana. Por lo tanto, la membrana debe ser lo más fina posible con objeto de reducir el número de canales iónicos no orientados que quedan comprimidos entre las dos superficies de la membrana.

Materiales y metodología

El material de las membranas biomiméticas consiste en un polímero cristal líquido obtenido por modificación química del polímero comercial poli(epiclorhidrina) (PECH), con el grupo de forma cónico-plana (*tapered*) compuesto por potasio 3,4,5-tris (4-(n-dodecan-1-iloxi) benciloxi benzoato ^[11].

Para obtener el polímero, se ha seguido un proceso de síntesis química consistente en cinco etapas.

En la primera etapa se obtiene el p-(n-dodecan-1-iloxi) bencil alcohol, mediante una solución de 4-hidroxibencil alcohol (10 g, 0,081 mol), 1-bromododecano (20,0 g, 0,081 mol), carbonato de potasio anhidro (11,0 g, 0,081 mol) y 250 ml de acetona, usando el catalizador 18-corona-6 éter.

En la segunda etapa se obtiene el p-(n-dodecan-1-iloxi) bencil cloruro, mediante la reacción del producto obteni-

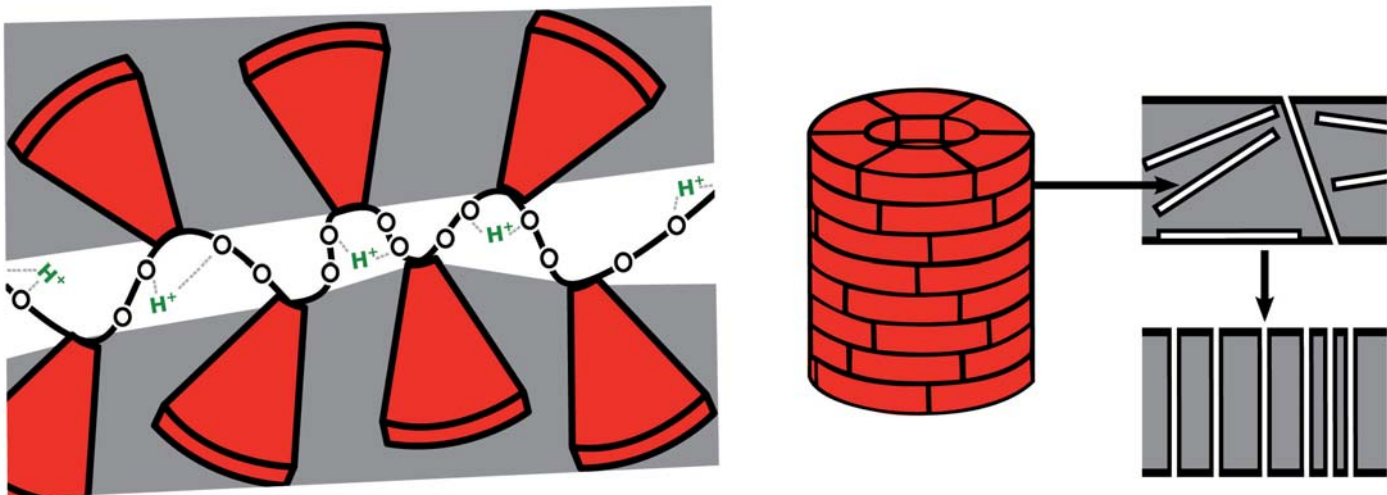
do previamente en la primera etapa con cloruro de tionilo (6,93g, 0,058 mol) disuelto en p-(n-dodecan-1-iloxi) bencil alcohol (17,02 g, 0,058 mol) y en 119 ml de diclorometano (CH₂Cl₂).

En la tercera etapa se obtiene el methyl 3,4,5-Tris[4-(n-dodecan-1-iloxi) benciloxi] benzoato, mediante la reacción del producto obtenido previamente en la segunda etapa con metil galato (metil 3,4,5-hidroxi benzoato) (2,8 g, 0,015 mol), dimetilformamida anhidra (DMF 40 ml), carbonato de potasio (6,5 g, 0,045mol) e hidrogenosulfato de tetrabutil amonio (0,1 g) disuelto en cloruro de 4-(n-dodecan-1-iloxi) bencilo (15,5 g, 0,05mol) y 60 ml de dimetil formamida (DMF) seca.

En la cuarta etapa se obtiene la sal potasio 3,4,5-Tris[4-(n-dodecan-1-iloxi) benciloxi]benzoato, mediante la reacción del producto obtenido previamente en la tercera etapa con una solución de KOH en C₂H₅OH (potasa 34,3 g en etanol 102

Las membranas biomiméticas están formadas por macromoléculas hidrófobas que protegen los nanocanales, los cuales transportan los protones estableciendo puentes de hidrógeno con los grupos éteres que hay en su interior

Figura 3. Estructura química y autoensamblaje de los polímeros biomiméticos que forman canales iónicos.



ml) disuelto en metil 3,4,5-Tris[4-(n-dodecan-1-ilo)benzilo] benzoato (10,2g, 0,01 mol).

Finalmente, en la quinta etapa se obtiene el polímero cristal-líquido biomimético con un grado de modificación del 67%, mediante la reacción del producto obtenido previamente en la cuarta etapa con la poli(epiclorhidrina) (PECH) disuelta en tetrahidrofurano (THF). Su estructura puede verse en la Figura 3.

Obtención de las membranas por *casting*

Las primeras membranas se han hecho con el polímero obtenido de la síntesis anterior a través de un proceso de evaporación llamado *casting*. Así, el polímero biomimético obtenido de la modificación de la PECH ha sido disuelto en cloroformo y la solución polimérica ha sido puesta en agua para orientar los canales iónicos a razón de 3 g de agua por 5 g de solución polimérica. El agua orienta las columnas, que son hidrófobas en su parte exterior ya que intentan minimizar su interacción con el agua. En la primera membrana obtenida se ha mezclado un 6% en peso de polímero en cloroformo. En la segunda membrana obtenida se ha mezclado un 5% en peso de polímero en cloroformo. En la mezcla se forman dos fases inmiscibles que, colocadas dentro de un recipiente en un horno a 40 °C, provocan la evaporación del agua y el disolvente de la solución polimérica, precipitándose así la membrana.

Obtención de las membranas por inversión de fases y modificación del vidrio

La inversión de fases es un proceso sencillo de obtención de membranas mediante el cual se hace precipitar el polímero cristal-líquido disuelto en un disolvente orgánico, sumergiéndolo en un baño lleno de agua. La precipitación se

La fotosíntesis artificial es una tecnología que permite obtener energía y almacenarla en forma de hidrógeno a partir de agua y luz solar usando un catalizador de rutenio y óxido de titanio

produce porque el disolvente orgánico se va de la solución polimérica para disolverse en el agua de la cubeta. De esta forma, la membrana precipita porque el polímero es insoluble en agua.

El método de preparación de membranas por inversión de fases presenta claras mejoras respecto al método tradicional de preparación de membranas por *casting*. Mientras que preparando membranas por *casting* se debe esperar un tiempo suficiente para que el agua se evapore, más otra cantidad de tiempo para que el solvente se evapore, en la inversión de fases la membrana se forma instantáneamente. Además de ser un proceso fácil de controlar y de uso común en la industria, también se puede formar una membrana a medida. Esto significa que, dependiendo de las condiciones de precipitación, se pueden obtener dos zonas claramente diferenciadas. La primera es la zona densa o no porosa, que es la que le confiere la propiedad del transporte selectivo de iones a través de los nanocanales biomiméticos. La segunda zona es la porosa, la cual otorga a la membrana las propiedades mecánicas necesarias para su aplicación industrial real.

Para preparar la membrana, el polímero cristal-líquido se ha disuelto al 25% en peso en una solución de THF.

Con el fin de poder orientar mejor los canales biomiméticos y obtener una su-

perficie sólida lo más polar posible, se han modificado dos vidrios con los iones NH_3^+ (vidrio totalmente modificado) y OH^- (vidrio parcialmente modificado) según la técnica descrita en ^[12]. Con una superficie más polar se puede conseguir una mejor orientación de las membranas, ya que al ser la superficie de vidrio polar hidrófila y el recubrimiento del canal biomimético no-polar hidrófobo, se establece un mecanismo de repulsión que permite que los canales se orienten de forma perpendicular al vidrio, minimizando de esta forma su interacción energética con la superficie.

Finalmente, mediante un aplicador K-Paint, se ha pasado un tamiz de 250 μm por encima de la superficie de vidrio. Esto ha permitido crear una película homogénea con un espesor constante. Después de precipitar la membrana por la técnica de inversión de fases, se ha extraído y se ha secado para eliminar las impurezas existentes.

Las características de las membranas obtenidas se resumen en la Tabla 1.

Determinación de la permeabilidad protónica

El coeficiente de permeabilidad protónica de las membranas, así como su permeabilidad, se ha medido utilizando la técnica descrita en ^[13]. De esta for-

Tabla 1. Características de las membranas sintetizadas.

Nombre	Modificación (%)	Polímero (%)	Vidrio
e1	67	25	Completamente modificado con NH_3^+
f1	67	25	Parcialmente modificado con OH^-

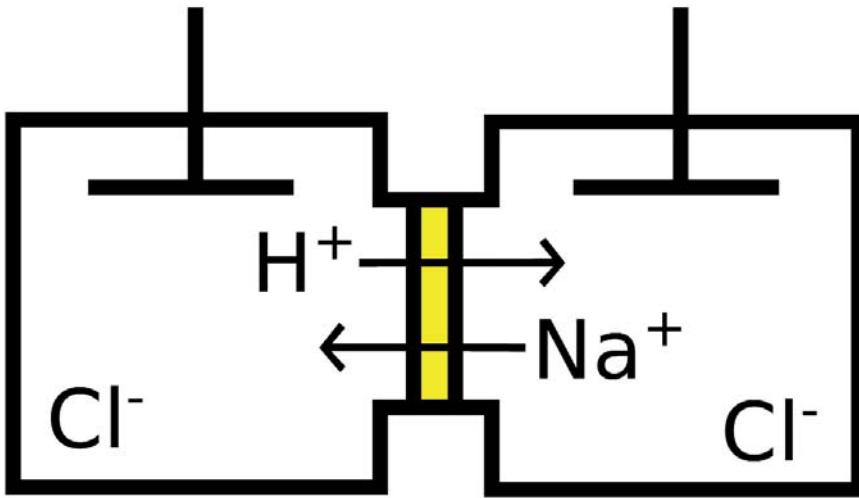


Figura 4. Celda de permeabilidad.

ma, se ha utilizado una celda de ensayo donde se ha podido evaluar la permeabilidad de la membrana. La celda de alimentación A, llamada *Feed*, contiene la solución de HCl, mientras que la celda de recepción B, llamada *Stripping*, contiene la solución de NaCl (Figura 4). Así, midiendo el cambio de pH en el *Stripping*, se puede determinar la permeabilidad de la membrana aplicando un balance de materia en la celda. Para realizar los experimentos de permeabilidad se ha utilizado una solución 0,05 M de NaCl y una solución 0,05 M de HCl.

Así, para determinar el coeficiente de permeabilidad p (cm/s), se ha usado la siguiente ecuación:

$$-\ln \frac{CA(0)+CB(0)-CB(t)}{CA(0)} = \frac{Ampt}{V} \quad (4)$$

El flujo de protones que pasa a través de la membrana J (mols/m²s) se puede determinar con la ecuación:

$$J = pCA(0) \quad (5)$$

La permeabilidad de la membrana P (cm²/s) se puede obtener con la siguiente ecuación, donde l es el grosor de la membrana.

$$P = lp \quad (6)$$

Resultados y discusión

Obtención de las membranas por *casting*

Se ha conseguido preparar una membrana siguiendo este método. No obstante, este procedimiento se ha dejado de desarrollar al no ser posible reproducir los resultados. Además, este método necesita mucho más tiempo que la tecnología de inversión de fases, por lo que es más difícil de controlar y, además, no permite obtener membranas finas. Aun así, se ha utilizado una membrana obtenida por este método para comparar su permeabilidad con las membranas obtenidas por inversión de fases.

Obtención de las membranas por inversión de fases

Las membranas obtenidas mediante esta técnica han mostrado distintos valores de permeabilidad. Así, la membrana obtenida con el vidrio completamente modificado ha mostrado tener una permeabilidad igual a la membrana obtenida por *casting*, mientras que la permeabilidad obtenida con la membrana sintetizada con el vidrio a medio modificar ha sido menor.

Además, se ha observado que con este método se pueden obtener membranas finas con una capa densa que no presenta porosidad. Este es un aspecto muy positivo para su aplicación en celdas de combustible y de fotosíntesis artificial, ya que evita que el hidrógeno gaseoso se escape a través de la membrana, a la vez que le confiere un determinado grado de flexibilidad, ya que la membrana no es completamente densa.

De esta manera, el desarrollo de este método de preparación de membranas ha permitido establecer un método estandarizado, rápido y eficaz para elaborar membranas con propiedades reproducibles en cuanto al transporte de protones.

Permeabilidad protónica

Los resultados obtenidos para evaluar la permeabilidad en la celda experimental se reflejan en la Tabla 2. También se incluye el tiempo que cada membrana ha necesitado para empezar a conducir protones. Los datos del coeficiente de permeabilidad p (cm/s) pueden verse representados en la Figura 5, mientras que los datos de la permeabilidad P (cm²/s) aparecen en la Figura 6, de los cuales se han excluido los experimentos realizados con las membranas a base de no-tejido, ya que su grosor es variable.

Las membranas e1 obtenidas con el vidrio totalmente modificado presentan una conductividad irregular y altos tiempos para empezar a conducir. Así, modificando parcialmente el vidrio, se ha conseguido una mejor orientación de las membranas. Este hecho ha llevado al desarrollo de las membranas f1, que presentan un coeficiente de permeabilidad del mismo orden de magnitud que la del Nafion® y la membrana 44-4. No obstante, como la membrana f1 es más delgada, presenta una permeabilidad ligeramente inferior a estas dos.

Tabla 2. Valores de permeabilidad protónica obtenidos.

Membrana	Experimento	p (cm/s)	P (cm ² /s)	J (mols/m ² s)	Tiempo para conducir
Agujereada	1	4,3E-2	n/a	2,2E-3	-
No-tejido	1	7,0E-4	n/a	3,5E-5	70 min
No-tejido	2	9,1E-4	n/a	4,6E-5	220 seg
Nafion®	1	6,2E-4	1,2E-5	3,1E-5	40 seg
44-4	1	1,9E-4	3,8E-6	9,5E-6	140 seg
e1	1	4,7E-5	9,3E-8	2,3E-6	2,92 días
e1	2	4,5E-6	9,0E-9	2,3E-7	1,78 días
e1	3 (inv)	6,9E-7	1,4E-9	3,4E-8	5,30 días
e1	4 (inv)	2,0E-5	4,0E-8	1,0E-6	5,70 días
f1	1	1,6E-3	3,3E-6	8,1E-5	5,29 h
f1	2	1,5E-4	2,9E-7	7,3E-6	33 min
f1	3	3,3E-4	6,6E-7	1,7E-5	11,5 min

de ser explicado por la baja interacción que tienen las membranas biomiméticas con el agua, así como por su distinto mecanismo de transporte. De esta forma, mientras las membranas biomiméticas transportan los protones a través de un canal iónico formado por grupos éter con el cual el protón establece enlaces de hidrógeno, la membrana de Nafion®, al tratarse de un ácido fuerte, funciona disociando los protones del ácido sulfónico y reaccionando fuertemente con el agua para permitir el paso de protones.

Swelling

Uno de los principales problemas que presenta la membrana de Nafion®, aparte de su alto contenido en flúor, es la necesidad de estar mojada para conducir protones. Esto produce en la membrana un hinchado, también llamado *swelling*, que es responsable de la pérdida de propiedades mecánicas. Además, aumenta la dificultad de operación de las celdas de combustible, ya que se debe controlar la humedad relativa en ambos lados de la membrana para que esta conduzca protones.

Así, se ha comprobado cómo, mientras las membranas de Nafion® 117 se hinchan, reteniendo un 15% de agua, las membranas biomiméticas no varían su peso ni su grosor bajo las mismas condiciones. Este comportamiento pue-

Las membrans biomiméticas se han generado mediante la técnica de inversión de fases, obteniendo una membrana de capa densa que transporta protones pero impide que el hidrógeno se escape

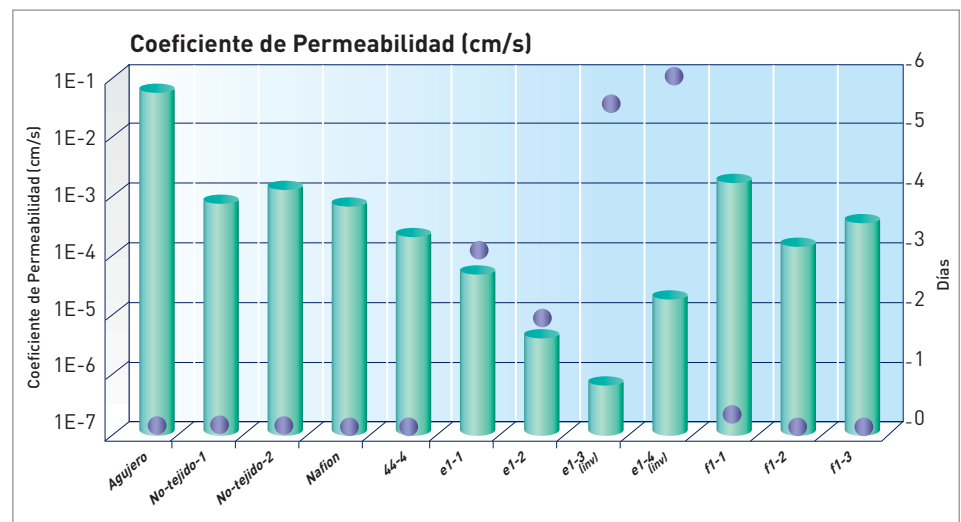


Figura 5. Coeficiente de permeabilidad (cm/s) y tiempo necesario para que las membranas conduzcan.

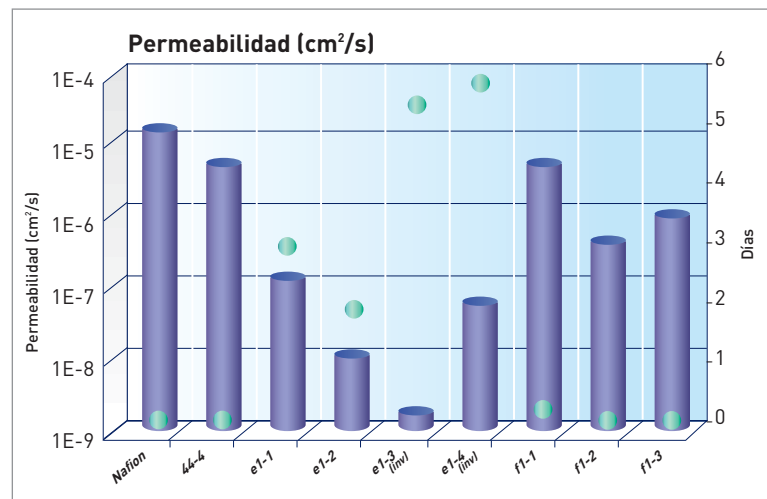


Figura 6. Permeabilidad (cm²/s) y tiempo necesario para que las membranas conduzcan.

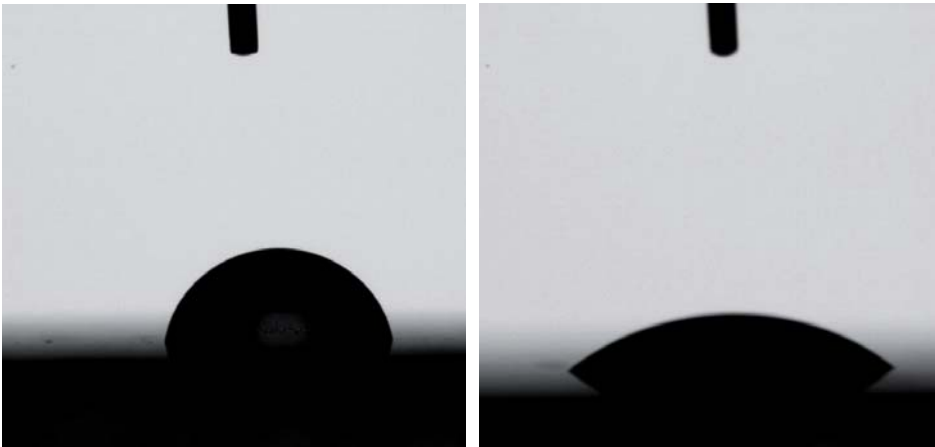


Figura 7. Ángulo de contacto del vidrio parcialmente modificado (izquierda) y del vidrio completamente modificado (derecha).

Ángulo de contacto del soporte de vidrio y de la membrana

El ángulo de contacto es el ángulo en el que la interfase de una gota de agua se encuentra con una superficie sólida. La determinación del ángulo de contacto entre el agua y el vidrio ha servido para evaluar la hidrofiliación del vidrio, es decir, saber qué vidrio es más polar para así saber cuál será capaz de orientar mejor la membrana. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Figura 7, y los valores de ángulo de contacto se muestran en la Tabla 3.

Como se puede observar, el vidrio parcialmente modificado tiene un ángulo de contacto más bajo que el vidrio totalmente modificado. Esto ocurre debido a que, al tener el agua más afinidad por la superficie, el agua se esparce más en lugar de contraerse, lo que significa que la superficie es mucho más polar. Así, se ha conseguido desarrollar una superficie sólida más polar que facilita la orientación de la membrana durante el proceso de inversión de fases. Esta razón explica por qué la conductividad de la membrana f1 obtenida en el soporte más polar es superior a la membrana e1 obtenida en un soporte mucho menos polar.

También se ha determinado el ángulo de contacto de las dos caras de la mem-

Tabla 3. Ángulo de contacto de las membranas e1 y f1 boca arriba (agua) y hacia abajo (de vidrio).

Vidrio	Ángulo de contacto
Parcialmente modificado con OH ⁻	38,1°
Completamente modificado con NH ₃ ⁺	82,5°

Tabla 4. Ángulo de contacto de las membranas e1 y f1 con las caras en contacto con el agua y el vidrio.

Membrana	Cara agua	Cara vidrio
Membrana e1	76,0°	88,8°
Membrana f1	74,2°	86,2°

brana, tanto la que está en contacto con el vidrio durante la precipitación de la membrana como la que está en contacto con el agua. Las membranas evaluadas han sido la e1, formada con el vidrio totalmente modificado, y la f1, obtenida con el vidrio parcialmente modificado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Se puede observar cómo la membrana f1, obtenida con el vidrio parcialmente

modificado, tiene un ángulo de contacto ligeramente menor a la e1, aunque cuantitativamente la diferencia es poco significativa. Esto querría decir que la membrana f1 podría ser algo más hidrófila que la e1. De esta forma, la mayor orientación de la membrana f1 propicia que haya más cantidad de canales iónicos en la cara de la membrana, cuya parte inferior es hidrófila (polar) debido a los grupos éteres que lo forman. A la vez, hay menos cantidad de grupos *tapered* no-polares, por lo que aumenta la hidrofiliación de la membrana.

Grosor y morfología

Para conocer la orientación de la membrana se han analizado las membranas bajo luz polarizada, observándose una orientación regular.

Para determinar el espesor y la morfología de las membranas se ha utilizado el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Los resultados muestran unas membranas asimétricas, con una parte porosa y una parte densa. Esto confiere buenas propiedades mecánicas a la membrana, lo que permite cierta flexibilidad sin rotura, y también una capa densa que impide que las moléculas grandes de hidrógeno gas pasen libremente a través de la membrana. Este requerimiento es indispensable para cualquier dispositivo que desea ser selectivo, como la celda de fotosíntesis artificial o las celdas de combustible.

A la vez, analizando las imágenes obtenidas mediante el SEM, se puede observar un espesor medio de las membranas de 20 μm (Figura 8). Este dato es muy importante porque, partiendo de membranas tan finas, se pueden desa-

Las membranas obtenidas pueden funcionar un mínimo de 335 horas seguidas, ofreciendo una buena conductividad protónica sin sufrir daños estructurales ni deformarse al no retener agua en su interior

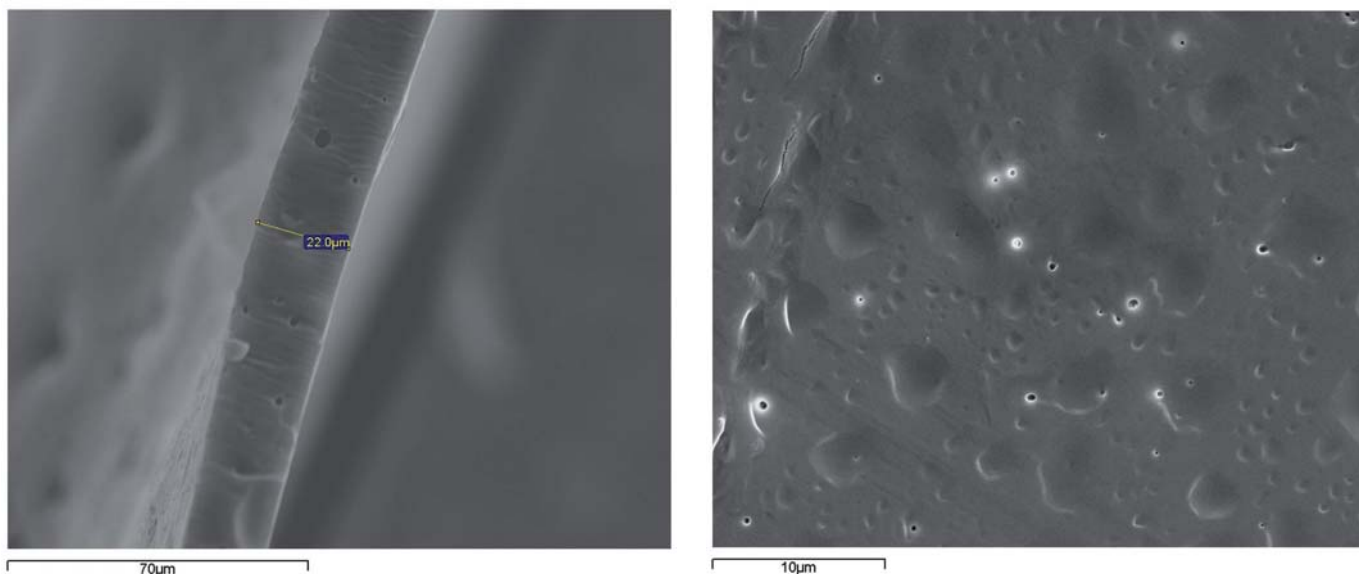


Figura 8. Sección de la membrana biomimética.

rollar membranas compuestas solamente uniendo y añadiendo más capas.

También se han analizado las membranas utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), con objeto de conocer más detalles sobre la estructura de la superficie de la membrana. En estas imágenes se pueden ver las mismas agregaciones columnares antes y después del experimento (Figura 9). Estas agregaciones tienen un tamaño medio de 40 nm y podrían corresponder a agregaciones de columnas biomiméticas, lo que confirmaría la buena resistencia química de la membrana.

Resistencia mecánica y química

Durante el desarrollo de los experimentos de permeabilidad protónica se ha observado que la membrana e1 sintetizada es capaz de operar sin sufrir daños estructurales durante 335 horas de funcionamiento continuo, con una fuerte agitación constante y en presencia de ácidos a pH 1,30 sin sufrir ningún tipo de deterioro. Es significativo destacar que el grosor de la membrana es de 20 μm.

Mecanismo de transporte

Como en la bibliografía no aparecen referencias de este mecanismo de transporte, se ha iniciado un estudio del mecanismo de transporte protónico a través de la membrana. Para ello se han tomado muestras de las disoluciones de alimentación y recepción al inicio y al final del segundo experimento de permeabilidad de la membrana e1. Así, se ha medido la concentración del catión de sodio (Tabla 5) y el pH (Tabla 6).

Convirtiendo los valores de pH a molaridad, se puede calcular el cambio de concentración de protones en la recepción. Se calcula en la recepción, ya que es donde la variación de pH se puede determinar de forma más progresiva. La variación de la concentración de iones sodio se mide en la disolución de alimentación, al ser donde se puede obtener mejor precisión analítica. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Como se puede observar, el cambio de concentración molar es el mismo para los protones que para los iones sodios. Esto significa que, por cada protón que pasa de la alimentación a la recepción, pasa un ión sodio de la recepción a la ali-

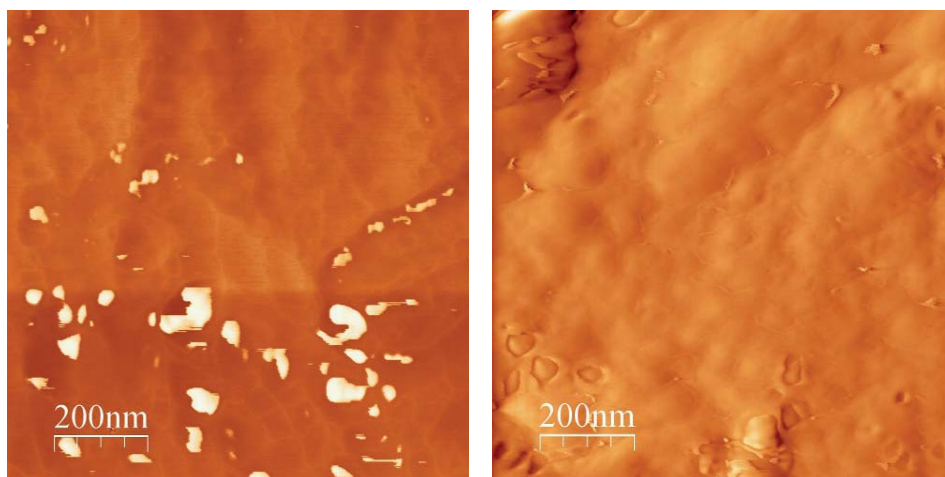


Figura 9. Diagrama de fase de la membrana e1 antes y después del experimento.

Mediante el análisis del sodio y del pH se ha podido establecer que el mecanismo de transporte protónico está regido por el contra-transporte

Tabla 5. Análisis de sodio antes y después del experimento.

	Alimentación	Recepción
Na ⁺ inicio	1,118 mg/l Na ⁺	1150 mg/l Na ⁺
Na ⁺ fin	4,24 mg/l Na ⁺	1275 mg/l Na ⁺

Tabla 6. Valores de pH antes y después del experimento.

	Alimentación	Recepción
pH inicio	1,36	5,55
pH fin	1,28	3,87

Tabla 7. Diferencia de concentración inicial y final de protones y de sodio.

	Alimentación	Recepción
ΔH ⁺	1,33·10 ⁻⁴ M	
ΔNa ⁺		1,36·10 ⁻⁴ M

mentación, y por lo tanto, se puede determinar que el mecanismo de transporte es contra-transporte (Figura 4).

Conclusiones

Esta investigación ha conseguido demostrar que es posible encontrar un sustituto a una membrana comercial y bien consolidada como es la membrana de Nafion®. En este trabajo se ha fusionado la ciencia de materiales poliméricos cristal-líquidos con la nanotecnología y la ingeniería química.

Así, se ha desarrollado una metodología para conseguir obtener una membrana biomimética orientada, con un valor de permeabilidad al protón similar al de su alternativa comercial. También se ha establecido una metodología que ha permitido que el mecanismo de

fabricación de las membranas sea reproducible y rápido. Todo esto ha sido posible modificando químicamente el soporte donde se ha precipitado la membrana para hacerlo más polar y conseguir unas membranas mejor orientadas. Además, las membranas obtenidas han sido homogéneas, con una capa densa y una capa porosa, y con un grosor fino. Las membranas han sido capaces de resistir esfuerzos mecánicos y agentes químicos por un largo periodo de tiempo. También se ha determinado la hidrofiliía del soporte y de la membrana a través de la medida del ángulo de contacto. Además, mediante el experimento de *swelling*, se ha conseguido obtener una membrana que, a diferencia del Nafion®, no absorbe absolutamente nada de agua.

Cabe destacar el hecho de haber puesto los cimientos para un estudio más profundo del mecanismo de transporte. Mediante la comparación de las variaciones en función del tiempo de la concentración de iones sodio con la de protones en la celda de permeabilidad, se ha demostrado que se trata de contra-transporte. ♦

PARA SABER MÁS

- [1] Concepcion J, Jurss J, Brennaman M, Hoertz P, Patrocinio A, Murakami Iha N, Templeton J, Meyer T. Making Oxygen with Ruthenium Complexes. *Accounts of Chemical Research* 42 (2009), 12, 1954–1965.
- [2] Brimblecombe R, Dismukes G, Swiegers G, Spiccia L. Molecular water-oxidation catalysts for photoelectrochemical cells. *Dalton Transactions* 2009 (2009), 43, 9374–9384.
- [3] Zaidi S, Matsuura T. *Polymer membranes for fuel cells*. Springer Verlag, 2009.
- [4] Francàs L, Sala X, Benet-Buchholz J, Escriche L, Llobet A. A Ru-Hbpp-Based Water-Oxidation Catalyst Anchored on Rutile TiO₂. *ChemSusChem* 2 (2009), 4, 321–329.
- [5] Ronda J, Reina J, Cádiz V, Giamberini M, Nicolais L. Self-organized liquid-crystalline polyethers obtained by grafting tapered mesogenic groups onto poly (epichlorohydrin): Toward biomimetic ion channels. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003), 19, 2918–2929.
- [6] Gust D, Moore T, Moore A. Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *Accounts of Chemical Research* 42 (2009), 12, 1890–1898.
- [7] Schultz T, Zhou S, Sundmacher K. Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell. *Chemical Engineering & Technology* 24 (2001), 12, 1223–1233.
- [8] Mauritz K, Moore R. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev* 104 (2004), 10, 4535–4586.
- [9] Percec V, Heck J, Lee M, Ungar G, Alvarez-Castillo A. Poly [2-vinyloxyethyl 3, 4, 5-tris (4-(n-dodecanyloxy) benzyloxy) benzoate]: a self-assembled supramolecular polymer similar to tobacco mosaic virus. *Journal of Materials Chemistry* 2 (1992), 10, 1033–1039.
- [10] Percec V, Cho W, Ungar G, Yeardley D. Synthesis and NaOTf-mediated self-assembly of monodendritic crown ethers. *Chemistry-A European Journal* 8 (2002), 9, 2011–2025.
- [11] Ronda J, Reina J, Giamberini M. Self-organized liquid-crystalline polyethers obtained by grafting tapered mesogenic groups onto poly (epichlorohydrin): Toward biomimetic ion channels 2. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (2004), 2, 326–340.
- [12] Yoshio M, Kagata T, Hoshino K, Mukai T, Ohno H, Kato T. One-dimensional ion-conductive polymer films: alignment and fixation of ionic channels formed by self-organization of polymerizable columnar liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc., ACS Publications* (2006), 128, 5570–5577.
- [13] Zhang X, Benavente J, García-Valls R. Lignin-based membranes for electrolyte transference *Journal of Power Sources*, Elsevier (2005), 145, 292–297.